Universität Ulm | 89069 Ulm | Germany

Fakultät für
Naturwissenschaften
Institut für Organische Chemie I

Quantenmechanische Berechnung von NMR chemischen Verschiebungen und indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten von Carbokationen

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

Vorgelegt von:
M.Sc. Chemie Martin Holzschuh
aus Ulm
2016

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2013 bis Februar 2016 im Institut für organische Chemie I der Universität Ulm

Version:
26. Oktober 2016
Dekan:
Prof. Dr. Peter Dürre
Erstgutachter:
Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl
Zweitgutachter:
Prof. Dr. Gerhard Taubmann

Tag der Promotion:
07. Juli 2016
© 2016 Martin Holzschuh

Meinen Eltern
sowie Oma Hildegard

Abstract

This work reports the quantummechanical calculation on $[C_4H_7]^{\oplus}$ as well as α-, β- and γ-silyl substituted carbocations. Structures optimisations were done using electron correlation methods (CCSD and RI-MP2) and the focus was on the calculation of nuclear magnetic properties. Beside NMR chemical shifts, $^1J_{(Si,C)}$ and $^1J_{(C,C)}$ spin-spin coupling constants have been calculated using DFT methods. The visualisation of $^1J_{(C,C)}$ coupling pathways has been done with the coupling electron deformation density approach. $^1J_{(Si,C)}$ spin-spin coupling constants of the silyl substituted carbocations show reasonable correlation with the silicon-carbon bond length as well as wiberg-bond indices. $^1J_{(Si,C)}$ and $^1J_{(C,C)}$ spin-spin coupling constants are an appropriate tool for the investigation of hyperconjugation and hypercoordination in carbocations.

Abstrakt

Diese Arbeit berichtet über die quantenmechanische Berechnung von $[C_4H_7]^{\oplus}$ sowie α-, β- und γ-silyl substituierten Carbokationen. Neben Strukturoptimierungen mit Elektronenkorrelationsmethoden (CCSD und RI-MP2) ist die Berechnung von kernmagnetischen Eigenschaften eine Kernkomponente. Außer NMR chemische Verschiebungen wurden $^1J_{(Si,C)}$ und $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit DFT-Methoden berechnet. Zur Visualisierung der $J_{(C,C)}$ Kopplungspfade wurden Coupling electron Deformation Densities (CDD) berechnet und grafisch dargestellt. Die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der untersuchten Carbokationen korrelieren linear mit den Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen und den berechneten Wiberg-Bindungsindices. Dadurch ist es möglich die Bindungssituation in hyperkonjugierten und hyperkoordinierten Carbokationen mit $^1J_{(Si,C)}$ und $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten zu beschreiben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **XXXI**

I. Einleitung 1

1. Projektbezogene Grundlagen zu Carbokationen 3

1.1. Einführung 3
1.2. Stabilisierungsmethoden von Carbokationen 4
1.2.1. Thermodynamische Stabilisierung von Carbokationen . . . 4
1.2.1.1. Stabilisierung von Carbokationen durch den α-Silyl-Effekt 8
1.2.1.2. Stabilisierung von Carbokationen durch den β-Silyl-Effekt 10
1.2.1.3. Stabilisierung von Carbokationen durch den γ-Silyl-Effekt 10
1.2.2. Kinetische Stabilisierung von Carbokationen 12

2. Quantenmechanische Grundlagen und Methoden 15

2.1. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Hartree-Fock 16
2.2. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Störungstheorie nach Møller-Plesset Perturbation Theorie 17
2.2.1. Resolution-of-the-Identity Møller-Plesset Perturbation Theorie (2nd order) (RI-MP2) 18
2.3. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Coupled Cluster 20
2.3.1. SOPPA und SOPPA(CCSD) 22
2.3.2. CCSD-F12 - Explizit korrelierte Coupled Cluster Methoden 23

2.4. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Dichtefunktionaltheorie 24
2.4.1. Natural Bond Orbital-Berechnungen 25
2.5. Natural Bond Orbital-Berechnungen 25
2.6. Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen 27
2.7. Mechanismus und Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten 29
2.7.1. Grafische Beschreibung von Spin-Spin Kopplungskonstanten - Current Density und Coupling Electron Deformation Density (CDD) 32

II. Motivation und Forschungsziel 35

3. Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis 37

4. Forschungsziel 41

III. Ergebnisse Quantenmechanische Berechnungen 43

5. Hardware und Software Informationen 45
5.1. Quantenmechanische Berechnungen 45
5.1.1. Struktur und Frequenz Rechnungen 45
5.1.2. Single-Point Energie Rechnungen 45
5.1.3. Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen 46
5.1.4. Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten 46
5.1.5. NBO Berechnungen 46
5.2. DFT Funktionale 46
5.3. Basissätze 47

6. Evaluierung von quantenmechanischen Rechenmethoden 49
6.1. Einführung 49
6.2. Ergebnisse und Diskussion 50
6.2.1. Strukturoptimierung von einfachen Kohlenwasserstoffen . . 50
6.2.2. Strukturoptimierungen von weiteren neutralen Verbindungen 54

6.2.3. Quantenmechanische Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in einfachen Kohlenwasserstoffen . . 55
6.2.3.1. Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) zu Spin-Spin Kopplungskonstanten 61
6.2.3.2. Zusammenfassung zur Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in einfachen Kohlenwasserstoffen 65

7. Das Bicyclobutoniumion und isomere $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen 67
7.1. Einführung 67
7.2. Ergebnisse und Diskussion 68
7.2.1. Optimierung des Bicyclobutoniumions **9** und isomerer Strukturen 68
7.2.2. Berechnungen zur Potentiellen Energiehyperfläche von Bicyclobutoniumionen und isomeren Strukturen 69
7.2.3. NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclobutoniumions **9** und isomerer Strukturen 75
7.2.4. $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen 79
7.2.5. Coupling Electron Deformation Density (CDD) Berechnungen von $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen 83
7.2.6. Natural Bond Orbital (NBO) Berechnungen von $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen 85
7.3. Zusammenfassung Ergebnisse $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen 87

8. Hyperkoordinierte und hyperkonjugierte trialkylsilyl substituierte Carbokationen 89
8.1. Einführung 89
8.2. Ergebnisse und Diskussion 89
8.2.1. Strukturoptimierungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen 89
8.2.1.1. Strukturoptimierungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen 92
8.2.2. Berechnungen zur Potentiellen Energiehyperfläche von Trialkylsilyl substituierten Carbokationen 93

8.2.3. Quantenmechanische Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen in trialkylsilyl substituierten Carbokationen 100
8.2.4. Quantenmechanische Berechnung von $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in α-, β- und γ-trialkylsilyl substituierten Carbokationen 107
8.2.5. Quantenmechanische Berechnung von $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in α-, β- und γ-trialkylsilyl substituierten Carbokationen 112
8.2.6. Coupling Electron Deformation Density (CDD) Berechnungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen 117
8.2.7. Natural Bond Orbital (NBO) Berechnungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen 121
8.3. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung von trialkylsilyl substituierten Carbokationen 124
8.3.1. α-Trimethylsilyl substituierte Carbokationen 124
8.3.2. β-Trialkylsilyl substituierte Carbokationen 125
8.3.3. γ-Trimethylsilyl substituierte Carbokationen 126

IV. Zusammenfassung 129

V. Anhang 141
8.4. Strukturdaten der optimierten Strukturen 143
8.4.1. Strukturdaten der berechneten neutralen Verbindungen . . . 143
8.4.2. Strukturdaten der berechneten Carbokationen 150
8.5. Berechnete Energien E_0 163
8.5.1. Energien von Carbokationen 163
8.5.2. Isodesmische Reaktionen 164
8.5.3. Thermochemische Werte 167
8.6. NMR-chemische Verschiebungen 169
8.6.1. CCSD(T)/dzp - Ergebnisse 169
8.6.2. CCSD(T)/tzp - Ergebnisse 170
8.6.3. CCSD(T)/qz2p - Ergebnisse 170

8.6.4. NMR – Zusammenfassung der Ergebnisse 172
8.6.4.1. ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen 172
8.6.4.2. ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen 178
8.7. Spin-Spin Kopplungskonstanten 182
8.7.1. $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten 182
8.7.1.1. Zero-Point Vibrational Corrections, Nullpunkt-schwingungskorrekturen (ZPVC) 192
8.7.2. $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten 194
8.7.3. Coupling Electron Deformation Density (CDD) 198
8.8. Strukturen und Reaktionschemen 200

VI. File Informations and How-Tos 201

8.9. Methods and folder structure of calculated data 203
8.10. Gaussian 09 204
8.10.1. Extracting NMR/SSCC Results from Gaussian Logfiles . . 204
8.11. Turbomole 208
8.11.1. Preparing the input files with TmoleX 208
8.11.2. Running geometry optimisations and frequency calculations 209
8.12. Molpro 210
8.13. cfour 210
8.13.1. Installing cfour 211
8.13.2. Running cfour 212
8.14. Dalton2011 Dalton2013 and Dalton2015 213
8.14.1. Installing Dalton 213
8.14.2. Running Dalton 215
8.14.2.1. ZPVC calculations on SSCC 216
8.14.2.2. SOPPA(CCSD) calculations of SSCC 216
8.14.3. Using basissets from the EMSL BasisSet Library within Dalton 217
8.14.4. Restarting calculations 217
8.15. DeMon 217
8.15.1. Installing DeMon 217
8.15.2. Calculating coupling electron deformation densities using DeMon 218

8.16. Jmol 219
8.16.1. Visualising structures 219
8.16.1.1. Using Jmol for the measurement of various structural parameters 221
8.16.1.2. Orienting the drawn molecule in Jmol 221
8.16.2. Visualising NLMO calculations 222
8.16.3. Visualising Coupling Electron Deformation Densities 223
8.16.4. Saving pictures 223
8.16.4.1. Modifing saved pictures 224
8.17. R and Sweave Tools 225

Literatur **227**

Curriculum Vitae **248**

List of scientific publications and presentations **249**

Abbildungsverzeichnis

1.1. VB und MO Beschreibung von $\sigma\pi$-Hyperkonjugation in Carbokationen. 6

2.1. Mechanismus von Spin-Spin Kopplungen zwischen Kern A und B im magnetischen Feld nach Ramsey. 29

6.1. MAA und Standardabweichung der berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen von den experimentellen Bindungslängen der Verbindungen **31** – **48**. 52

6.2. Korrelation von quantenmechanisch mit der CCSD/cc-pVTZ und RI-MP2/def2-TZVP Methode berechneten und experimentellen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen der Kohlenwasserstoffe **31** – **48**. 53

6.3. Mit DFT und SOPPA(CCSD) Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Ethin **31**. 58

6.4. MD and MAA der DFT und SOPPA(CCSD)/auzg-cc-pVTZ-J berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53** ohne Dreifachbindungen. 59

6.5. Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 (links) und CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-ccpVTZ-J (rechts) berechnen $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentellen Werten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**. 60

6.6. MAAs der DFT berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Kohlenwasserstoffe **31** – **38** und **40**. 62

6.7. Mit DFT-Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und Kopplungskonstanten mit ZPVC der Kohlenwasserstoffe **31** – **34**. 63

6.8. DFT berechnete MAAs der $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **38** und **40** ohne Dreifachbindungen. . . 65

7.1. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur des Bicyclobutoniumions **9**, Bindungslängen und Winkel (C_S-Symmetrie). 68
7.2. Plot der Gibbs-Helmholzgleichung für die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** (Coupled Cluster Singles und Doubles (CCSD)/cc-pVTZ Methode). 73
7.3. Plot der Gibbs-Helmholzgleichung für die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** (Møller-Plesset Perturbation Theorie (2nd order) (MP2)/cc-pVTZ Methode). 74
7.4. CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der Carbokationen **9** und **27**. 78
7.5. Theoretische Kopplungspfade der $^{1}J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante in 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **61**. 80
7.6. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9**. 84
7.7. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete Coupling Electron Deformation Density (CDD)s des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9** (links) und Bicyclo[1.1.0]butan **44** (rechts). 84
7.8. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im Cyclobutan **39** (links) und im planaren Cyclobutylkation **58** (rechts). 85
7.9. CCSD/cc-pVTZ berechnete NLMOs des Bicyclobutoniumions **9** . . 86
7.10. CCSD/cc-pVTZ berechnete NLMOs des Cyclopropylmethylkations **27** 86

8.1. Strukturformeln und B3LYP/cc-pVTZ E_0 aller Diasteromeren/Enantiomeren des *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64**. 90
8.2. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**, Bindungslängen und Winkel (C_S-Symmetrie). . 91
8.3. Experimentell ermittelte und mittels CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**. 101

8.4. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der $[C_4H_6(SiMe_3)]^{\oplus}$ Carbokationen **30** – **66**. 102
8.5. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **9** a), **30** b) und **62** c). 103
8.6. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **27** a) und **63** b). 104
8.7. RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **30** a), **70** b) und **23** c). 105
8.8. RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen von **30** a), **70** b) und **23** c). 106
8.9. Korrelation der CCSD/cc-pVTZ (**9** und **30**) und RI-MP2/def2-TZVP (**23** und **70**) berechneten C^1C^3-Bindungslängen mit den ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^1J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Carbokationen **9**, **23**, **30** und **70**. 111
8.10. Korrelation berechneter $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit berechneten Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen. 114
8.11. Korrelation berechneter $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit berechneten Silizium-Kohlenstoff Wiberg Bindungsindices. 116
8.12. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. 117
8.13. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (links) und 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62** (rechts). 118
8.14. RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (links) und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (rechts). 120
8.15. RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDD des FC-Terms der $J_{(Si,C^1)}$ Spin-Spin Kopplung im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (links) und 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** (rechts). 120
8.16. CCSD/cc-pVTZ berechnete C^1C^3 (links) und Si LP (rechts) NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**. 122

8.17. CCSD/cc-pVTZ berechnete C^3 LV (links) und Si LV (rechts) NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70**. 123
8.18. CCSD/cc-pVTZ berechnete C^1C^3 (links) und Si LV (rechts) NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23**. 123
8.19. MAA und Standardabweichung der berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen von den experimentellen Bindungslängen der Verbindungen **31** - **48**. 132
8.20. Mit DFT-Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und Kopplungskonstanten mit ZPVC der Kohlenwasserstoffe **31** - **34**. 133
8.21. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9** (links) und Bicyclo[1.1.0]butan **44** (rechts). 135
8.22. RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **30** a), **70** b) und **23** c). 137
8.23. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO (**30**) und RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO (**70** und **23**) berechnete CDDs des FC-Terms der $^1J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (links), *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (mitte) und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (rechts). 138
8.24. RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDD des FC-Terms der $J_{(Si,C^1)}$ Spin-Spin Kopplung im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (links) und entsprechendes CCSD/cc-pVTZ berechnetes NLMO. 139
8.25. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Bicyclo[1.1.0]butan **44** (C_{2v}-Symmetrie). 144
8.26. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Bicyclo[2.1.0]pentan **45** (C_S-Symmetrie). 144
8.27. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Bicyclo[3.1.0]hexan **46** (*Punktgruppe* C_1). 145
8.28. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Methylcyclobutan **49** (C_S-Symmetrie). 145
8.29. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Ethanal **50** (C_S-Symmetrie). 146
8.30. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Ethanol **51** (C_S-Symmetrie). 146

8.31. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Benzaldehyd **52** (C_S-Symmetrie). 146
8.32. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Essigsäure **53** (C_S-Symmetrie). 147
8.33. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Methan **54** (T_d-Symmetrie). 147
8.34. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur von 4-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin **55** (C_S-Symmetrie). 148
8.35. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur von Trimethyl(4-methylbenzyl)silan **56** (C_S-Symmetrie). 148
8.36. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur von 4-[(Trimethylsilyl)methyl]benzonitril **57** (C_S-Symmetrie). 149
8.37. CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Tetramethylsilan **67** (T_d-Symmetrie). 149
8.38. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Bicyclobutoniumions **9** (C_S-Symmetrie). 150
8.39. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *anti*-Homoallylkations **25** (C_S-Symmetrie). 151
8.40. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Cyclopropylmethylkations **27** (C_S-Symmetrie). 152
8.41. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *(E)*-But-2-en-1-yliumkations **28** (C_S-Symmetrie). 153
8.42. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 2-Methylpropenyliumkations **29** (C_S-Symmetrie). 153
8.43. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Cyclobutylkations **58** (C_S-Symmetrie). 154
8.44. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (C_S-Symmetrie). 154
8.45. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** (C_S-Symmetrie). 155
8.46. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** (C_S-Symmetrie). 155
8.47. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** (*Punktgruppe C_1*). . 156
8.48. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 3-Trimethylsilylcyclobutylkations **65** (C_S-Symmetrie). 156

8.49. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (C_S-Symmetrie). 157

8.50. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** (C_S-Symmetrie). 158

8.51. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkations **7** (*Punktgruppe* C_1). 159

8.52. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkations **69** (C_S-Symmetrie). 159

8.53. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkations **68** (*Punktgruppe* C_1). . . 160

8.54. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** (*Punktgruppe* C_1). 161

8.55. Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (*Punktgruppe* C_1). . 162

8.56. Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Bicyclobutoniumions **60**. 163

8.57. Experimentell ermittelte und mittels CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**. 171

8.58. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen von **27** a) und **63** b). 171

8.59. Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVQZ (links) und CCSD/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVTZ-su (rechts) berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**. 183

8.60. Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//B3LYP/pcJ-3 (links) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-2 (rechts) berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**. 184

8.61. Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 (links) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-4 (rechts) berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**. 184
8.62. Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/uG-w (links) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/uTZ-w (rechts) berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**. 185
8.63. Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**. 185
8.64. Korrelation der CCSD/cc-pVTZ berechneten $r_{(C,C)}$-Bindungslängen mit den ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **48**. 186
8.65. Korrelation berechneter Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen mit berechneten Silizium-Kohlenstoff Wiberg-Bindungsindices. 198
8.66. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**. 198
8.67. CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**. 199
8.68. RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ Spin-Spin Kopplung im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (links) und 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** (rechts). 199
8.69. RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^4,C^5)}$ (links) und $^1J_{(Si,C^5)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**. 199

Tabellenverzeichnis

5.1. Hardware der HPC Cluster welche für die vorliegende Arbeit verwendet wurden. 45

6.1. Lineare Regression der korrelierten berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen gegen die experimentellen Werte der Verbindungen **31** – **48** 53
6.2. Lineare Regression der berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentellen Werten der Verbindungen **31** – **40**, **43** und **48** – **53** 61

7.1. Berechnete relative Energien der $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58**. 69
7.2. CCSD/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des Bicyclobutoniumions **9** und des Cyclopropylmethylkations **27** in a.u. bei T=298,15 K. 72
7.3. CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle, gemittelte ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9** und **27** bei verschiedenen Temperaturen. 76
7.4. MP2/cc-pVTZ[141], MP2/cc-pVQZ[141] und CCSD/cc-pVTZ berechnete Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen des Bicyclobutoniumions **9**. 77
7.5. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Carbokationen **9** und **27**. 81
7.6. CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Beiträge zu den $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumion **9**. 82
7.7. CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Beiträge zu den $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclo-[1.1.0]butan **44**. 82

7.8. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Beiträge zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclo[1.1.0]butan **44**. 83

8.1. Berechnete relative Energien der $[C_4H_6(SiMe_3)]^{\oplus}$-Carbokationen **30** – **66** in kcal/mol. 94

8.2. Energien E_0 und Reaktionsenthalpien ΔH^0 der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. 96

8.3. RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 berechnete Energien E_0 und Reaktionsenthalpien ΔH^0 der isodesmischen Reaktion von **71** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** in kcal/mol. . . 98

8.4. RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 berechnete Energien E_0 und Reaktionsenthalpie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** in kcal/mol. 100

8.5. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (C_S-Symmetrie). 108

8.6. CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (C_S-Symmetrie). 108

8.7. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (Punktgruppe C_1). 109

8.8. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (Punktgruppe C_1). 110

8.9. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (C_S-Symmetrie). 112

8.10. CCSD/cc-pVTZ berechnete Bestzung der bindenden, nichtbindenden, LP und LV-Orbitale der γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **23**, **30** und **70**. 121

8.11. Zusammenfassung der Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen der Carbokationen **62**, **63** und **68**. 124
8.12. Zusammenfassung der Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen der Carbokationen **6**, **7** und **69**. 125
8.13. Zusammenfassung der Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen der Carbokationen **30**, **70** und **23**. 127
8.14. Experimentelle und quantenchemisch berechnete Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen der Verbindungen **31** – **48** in Å. 143
8.15. Berechnete relative Energien der MP2/cc-pVTZ optimierten $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58** in kcal/mol, sowie die Nullpunktsenergien (ZPE). 163
8.16. SPE der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutonium ion **30**. 164
8.17. RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutonium ion **30** in kcal/mol. 164
8.18. RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentonium ion **70** in kcal/mol. 165
8.19. RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexonium ion **23** in kcal/mol. 165
8.20. SPE der isodesmischen Reaktion von **27** mit TMS **67** zum (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methyl ion **64**. 166
8.21. SPE der isodesmischen Reaktion von **27** mit TMS **67** zum 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethyl ion **63**. 166
8.22. SPE der isodesmischen Reaktion von **27** mit TMS **67** zum (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methyl ion **66**. 167
8.23. CCSD/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des Bicyclobutoniumions **9** und Cyclopropylmethylkations **27** in a.u. bei T=298,15 K. 167

8.24. MP2/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des Bicyclobutoniumions **9** und Cyclopropylmethylkations **27** in a.u. bei T=298,15 K. 168
8.25. MP2/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **9** und 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** in a.u. bei T=298,15 K. 168
8.26. MP2/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **9** und *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** in a.u. bei T=298,15 K. 169
8.27. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/dzp berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**. 169
8.28. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/tzp berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**. 170
8.29. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**. 170
8.30. MP2/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**. 171
8.31. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclo[1.1.0]butans **44** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 172
8.32. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclo[2.1.0]pentans **45** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 172
8.33. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclo[3.1.0]hexans **46** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 172
8.34. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclobutoniumions **9** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 173
8.35. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *anti*-Homoallylkations **25** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). . . . 173
8.36. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Cyclopropylmethylkations **27** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). . 173
8.37. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *(E)*-But-2-en-1-yliumkations **28** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 174

8.38. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 2-Methyl-propenyliumkations **29** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 174
8.39. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Cyclobutylkations **58** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 174
8.40. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 175
8.41. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 175
8.42. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 175
8.43. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 176
8.44. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 3-Trimethylsilylcyclobutylkations **65** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 176
8.45. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 176
8.46. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 177
8.47. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkations **7** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 177
8.48. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkations **69** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 177
8.49. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 178

8.50. Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 178

8.51. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 178

8.52. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 179

8.53. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 179

8.54. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 179

8.55. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 179

8.56. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 180

8.57. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkations **7** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 180

8.58. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkations **69** (CCSD/cc-pVTZ Struktur). 180

8.59. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 180

8.60. Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur). 181

8.61. Experimentell bestimmte und mit DFT/SOPPA(CCSD)-Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **48** (CCSD/cc-pVTZ optimierte Strukturen). 182

8.62. Experimentell bestimmte $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und mit CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **48**. 183

8.63. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumion **9**. 186

8.64. CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumion **9**. 186

8.65. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *anti*-Homoallylkation **25**. 187

8.66. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Cyclopropylmethylkation **27**. 187

8.67. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *(E)*-But-2-en-1-yliumkation **28**. 187

8.68. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-propenyliumkation **29**. 187

8.69. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *planaren*-Cyclobutylkation **58**. 188

8.70. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. 188

8.71. CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. 188

8.72. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Trimethylsilyl-bicyclobutoniumion **62**. 188

8.73. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63**. 189

8.74. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64**. 189

8.75. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 3-Trimethylsilyl-cyclobutylkation **65**. 189

8.76. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66**. 189

8.77. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6**. 190

8.78. RI-MP2/def2-TZVP//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylion **6**. 190

8.79. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7**. 190

8.80. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**. 190

8.81. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**. 191

8.82. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**. 191

8.83. CCSD/cc-pvTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ-J und CCSD/cc-pvTZ// B3LYP/Huz-IV-su4 berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**. 192

8.84. CCSD/cc-pvTZ//B3P86/aug-cc-pVTZ-J und CCSD/cc-pvTZ// B3P86/Huz-IV-su4 berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**. 192

8.85. CCSD/cc-pvTZ//B3P86/cc-pCVDZ und CCSD/cc-pvTZ//B3P86/ cc-pCVTZ berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**. 193

8.86. CCSD/cc-pvTZ//B3P86/pcJ-2 und CCSD/cc-pvTZ//B3P86/pcJ-3 berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**. 193

8.87. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. 194

8.88. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62**. 194

8.89. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63**. 194

8.90. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64**. 194

8.91. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66**. 195

8.92. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6**. 195

8.93. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7**. 195

8.94. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**. 195
8.95. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkation **68**. 195
8.96. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**. 196
8.97. RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**. 196
8.98. CCSD/cc-pVTZ oder RI-MP2/def2-TZVP berechnete Silizum-Kohlenstoff Bindungslängen, ωB97XD/pcJ-3 berechnete $J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und CCSD/cc-pVTZ berechnete Wiberg Bindungsindices der Verbindungen **67** – **23**. 197

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	atomic unit, Atomare Einheiten
Å	Ångström = 100 pm = 10^{-10} m
ADEQUATE	**A**dequate **D**oubl**E** **QUA**ntum **T**ransfer **E**xperiment
ANO	Atomare Naturale Orbitale
BSSE	Basis Set Superposition Error
B3LYP	Becke's 3-Parameter Austausch Hybridfunktional mit der non-local Korrelation des Lee-Yang-Parr's Funktionals (*hybrid* DFT Methode)
B3P86	Becke's 3-Parameter Austausch Hybridfunktional mit der non-local Korrelation des Perdew86 Funktionals (*hybrid* DFT Methode)
B97	Becke's 1997 Funktional
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CBS	Complete BasisSet
CC	Coupled Cluster
CCSD	Coupled Cluster Singles und Doubles
CCSD-F12	Coupled Cluster Singles und Doubles explizit korreliert
CCSD(F12)	Näherung zu CCSD-F12 welche bestimmte Beiträge höherer Ordnung vernachlässigt

CCSD(T)	Coupled Cluster Singles, Doubles und Perturbative Triple Anregungen
CCSDT	Coupled Cluster mit Singles, Doubles, und Triple Anregungen
CDD	Coupling Electron Deformation Density
CP	Cross-Polarisation
CPU	Central Processing Unit
DFPT	Double Finite Perturbation Theory
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DQ-ZQ	Double-Quantum - Zero Quantum NMR Experiment
DSO	Diamagnetischer Spin-Orbit
e.g.	*lat. exempli gratia* = for example
E1	Eliminierung erster Ordnung
EMSL	Environmental Molecular Science Laboratory
EOM	Equations of Motion
et al.	*lat. et alia* = und Andere
FC	Fermi Kontakt
GB	GigaByte
GIAO	Gauge Including Atomic Orbital
HF	Hartree-Fock
HPC	High-Performance Computing
Hz	Hertz = s^{-1}
INADEQUATE	**I**ncredible **N**atural **A**bundance **D**oubl**E** **QUA**ntum **T**ransfer **E**xperiment
IR	Infrarot

Jmol	Jmol - ein Programm zur räumlichen Darstellung von Molekülen.
kHz	kilo Hertz = 1000 Hertz
LCAO	Linearkombination von Atom Orbitalen
LP	Lone-Pair
LRC	Long-Range Correction
LV	Lone-Vacancy, nicht-bindendes Orbital
MAA	Mittlere Absolute Abweichung
MAS	Magic Angle Spinning
MD	Mittlere Deviation
MO	Molekül Orbital
MP	Møller-Plesset Perturbation Theorie
MP2	Møller-Plesset Perturbation Theorie (2nd order)
MP4(SDTQ)	Møller-Plesset Perturbation Theorie (4th order) mit Single, Double, Triple und Quadruple Substitutionen
MPI	Message Passing Interface
NAO	Natural Atomic Orbital
NBO	Natural Bond Orbital
NLMO	Natural Localized Molecular Orbital
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Enhancement
NPA	Natural Population Analysis
OS	Operating System
PCM	Polarizable Continuum Model

PES	Potential-Energy Surface, Energiehyperfläche
pm	picometer = 10^{-12} m
PNG	Portable Network Graphics
PSO	Paramagnetischer Spin-Orbit
RI	Resolution-of-the-Identity
RI-MP2	Resolution-of-the-Identity Møller-Plesset Perturbation Theorie (2nd order)
SCF	Self Consistent Field
SD	Spin-Dipol
SO	Spin-Orbit Beitrag
SOPPA	Second-Order Polarization Propagator Approximation
SOPPA(CCSD)	Second Order Polarization Propagator Approximation with Coupled Cluster Singles and Doubles Amplitudes
SPE	Single-Point Energie
SQ-SQ	Modifiziertes DQ-ZQ NMR Experiment; Single-Quantum - Single-Quantum NMR Experiment
SQSQh	^{1}H detektiertes SQ-SQ Experiment zur Ermittlung von $J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit Vorzeichen
SSCC	Spin-Spin Coupling Constants
TB	TeraByte
TFE	Trifluoroethanol
TMS	Tetramethylsilan
VB	Valenz Bond
vgl.	vergleiche

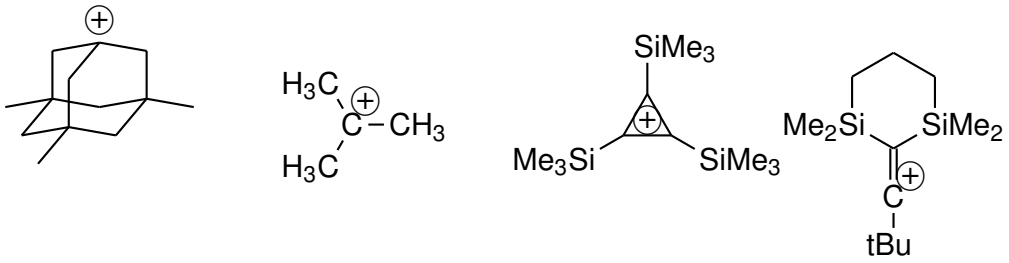
ωB97X	um LRC erweitertes B97-Funktional
ωB97XD	um LRC und Grimme's Dispersionskorrektur D2 erweitertes B97-Funktional
z. B.	zum Beispiel
ZPE	Zero-Point Energy, Nullpunktsenergie
ZPVC	Zero-Point Vibrational Corrections, Nullpunktschwingungskorrekturen

Teil I.

Einleitung

1. Projektbezogene Grundlagen zu Carbokationen

Carbokationen[a] waren und sind der Gegenstand unzähliger Forschungsarbeiten. Trotzdem sind exakte Strukturen nicht immer zugänglich, da die Röntgenstrukturanalyse[2–11] als Mittel der Wahl ausscheidet, wenn das zu untersuchende Carbokation nur in supersauren Lösungen und bei tiefen Temperaturen persistent ist.



1 **2** **3** **4**

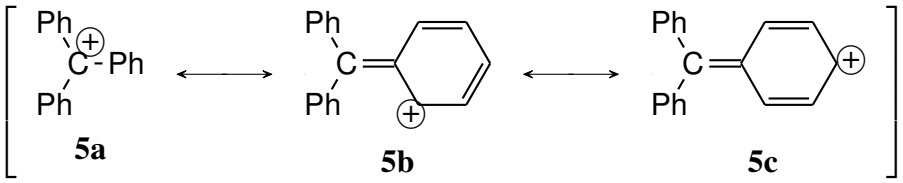
Schema 1.1: Beispiele für Carbokationen deren Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Das 3,5,7-Trimethyl-1-adamantylkation **1**[3], *tert*-Butylkation **2**[3], Tris(trimethylsilyl)cyclopropenyliumkation **3**[9] und 2,2-Dimethyl-1-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilinan-2-ylidene)propan-1-yliumkation **4**[10].

1.1. Einführung

Das erste Carbokation, das in Lösung orange Triphenylmethylkation **5**, wurde von Norris[12] und Kehrmann/Wentzel[13] 1901 aus farblosem Triphenylmethanol mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

Obwohl durch die Wahl des Anions die Kristallisation von Carbokationen beeinflusst werden kann, kristallisieren thermodynamisch oder kinetisch instabile Carbo-

[a]Carbokationen sind organische Moleküle, welche ein positiv geladenes Kohlenstoffatom besitzen.[1]



Schema 1.2: Mesomeriestabilisierung im Triphenylmethylkation **5**.

kationen nicht immer. Diese Carbokationen müssen durch geeignete Maßnahmen stabilisiert werden. Einige dieser Konzepte werden im Abschnitt 1.2 erläutert.

Aufgrund Ihrer Reaktivität sind nicht alle analytische Methoden für Carbokationen zugänglich. Quantenmechanische Rechnungen können helfen die Strukturen von Carbokationen genauer zu charakterisieren. Hilfreich ist dabei z. B. der Vergleich von experimentellen Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Spektren und quantenmechanisch berechneten NMR-chemischen Verschiebungen.[8]

Im NMR-Experiment können neben den chemischen Verschiebungen auch Kopplungskonstanten gemessen werden. Die Signalintensität von Multipletts ist abhängig von der natürlichen Häufigkeit der NMR aktiven, koppelnden Kerne. Dadurch sind Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit aus experimentellen Spektren oft schwer bestimmbar. Die quantenmechanische Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten ist daher eine praktikable Methode um die experimentellen Daten zu verifizieren oder zuordnen zu können. Die theoretischen Grundlagen zur quantenmechanischen Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten und einige verwendete quantenmechanische Methoden werden im Abschnitt 2 erläutert.

1.2. Stabilisierungsmethoden von Carbokationen

Carbokationen als positiv geladene Elektronenmangelverbindungen sind in der Regel kinetisch instabil. Sie können durch elektronische Effekte und präparative Methoden stabilisiert werden. Die Stabilisierung kann dabei thermodynamisch (Abschnitt 1.2.1) oder kinetisch (Abschnitt 1.2.2) erfolgen.

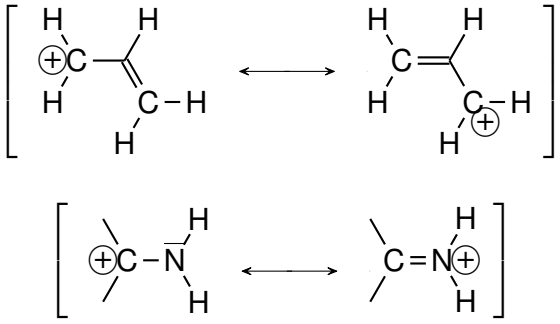
1.2.1. Thermodynamische Stabilisierung von Carbokationen

Thermodynamisch können Carbokationen durch Wechselwirkungen des positiv geladenen kationischen Zentrums mit π- oder σ-Elektronen stabilisiert werden.

1. Stabilisierung durch π-Elektronen

Die Stabilisierung über π-Elektronen erfolgt über β-ständige Mehrfachbindungen oder über die nicht-bindenden Elektronenpaare von α-ständigen Heteroatomen, welche mit dem vakanten p_z-Orbital des Carbokations in Konjugation treten können (mesomerer Effekt, +M).

Im Schema 1.3 sind zwei Beispiele für π-konjugativ stabilisierte Carbokationen dargestellt. Das Allylkation (oben) sowie das 2-Aminopropan-2-yliumkation (unten).



Schema 1.3: Beispiele für π-konjugativ stabilisierte Carbokationen. Allylkation (oben) und 2-Aminopropan-2-yliumkation (unten).

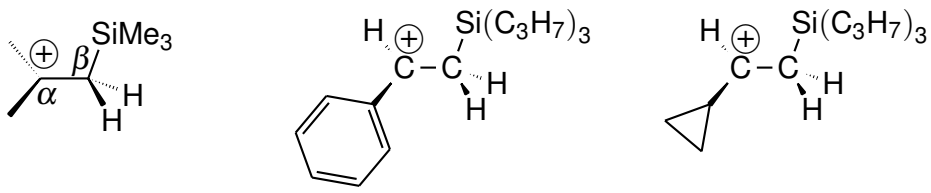
2. Stabilisierung über σ-Elektronen

a) *Substitution mit Elektronendonatoren*

Die Substitution in α-Position am kationischen Kohlenstoffatom mit einem Atom/Atomgruppe welche über einen positiven induktiven Effekt (+I) verfügt ermöglicht ebenfalls die Stabilisierung von Carbokationen. Dabei wird Elektronendichte vom elektropositiven Substituenten über σ-Bindungen auf das kationische Zentrum übertragen.[14, 15]

b) *Hyperkonjugation*

Die σ-Bindungselektronen von zum kationischen Zentrum β-ständigen Atomen (R) können mit dem vakanten p_z-Orbital des kationischen Zentrums unter Bildung einer 3c-2e-Bindung (3-Zentren-2-Elektronen-Bindung) wechselwirken und die positive Ladung stabilisieren. Durch diese Wechselwirkung wird Elektronendichte von der σ-Bindung auf das kationische Zentrum verschoben, was zu einer Verkürzung der C^{α}-C^{β}-Bindung und einer Verlängerung der C^{β}-R-Bindung führt.[16]



6 **7** **8**

Schema 1.4: Hyperkonjugativ stabilisierte β-trialkylsilyl substituierte Carbokationen: 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6**, 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** und das 1-Cyclopropyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **8**.

In Abbildung 1.1 wird diese stabilisierende Wechselwirkung mittels nichtbindenden Resonanzgrenzstrukturen (Valenz Bond (VB)-Theorie[17]) und mit Hilfe der Molekül Orbital (MO)-Theorie[18] durch Linearkombination von Atom Orbitalen (LCAO) im β-Silyl Effekt beschrieben. Die VB-Theorie beschreibt die Stabilisierung mittels einer/mehrerer bindenden und nicht-bindenden Resonanzgrenzstrukturen (no-bond Resonanzgrenzstruktur), wohingegen die MO-Theorie die Bildung eines bindenden, 3c-2e-MOs und eines anti-bindenden, unbesetzten MOs beschreibt.

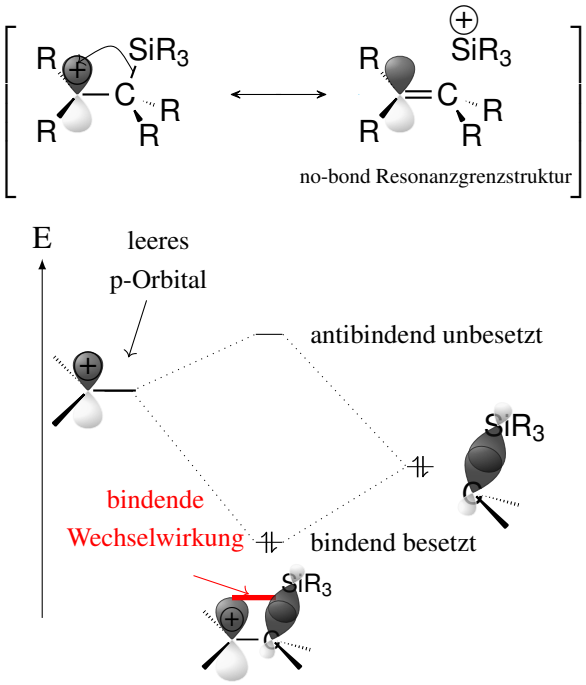
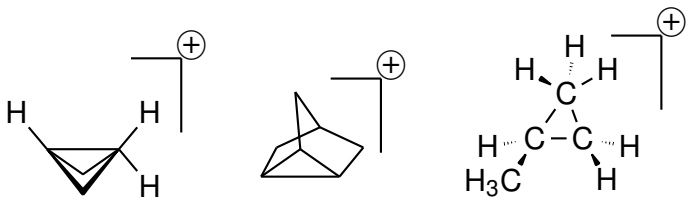


Abbildung 1.1.: VB (oben) und MO (unten) Beschreibung von $\sigma\pi$-Hyperkonjugation (β-Silyl-Effekt) in Carbokationen.

c) *Hyperkoordination*

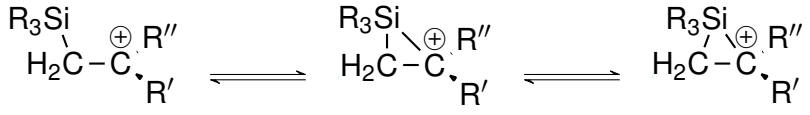
Durch die Beteiligung von Mehrzentren-zwei-Elektronen-Bindungen entstehen Koordinationszahlen, welche höher sind als es das Konzept der Hybridisierung für die vorliegende Hybridisierung zulassen würde. Hyperkoordination unterscheidet sich von Hypervalenz[b] und die beiden Begriffe können nicht synonym verwendet werden.



9 **10** **11**

Schema 1.5: Hypercoordinierte Carbokationen: Bicyclobutoniumion **9**[19], 2-Bicyclo[2.2.1]heptylkation (2-Norbornylkation) **10**[11, 20] und verbrücktes *sec.*-Butylkation **11**[21].

Die Hyperkoordination kann dabei durch eine starke hyperkonjugative Stabilisierung (wie z. B. im verbrückten *sec.*-Butylkation **11**) entstehen, wenn die Überlappung der besetzten und unbesetzten Orbitale groß genug wird. Dieser Übergang ist dabei fließend. Ebenfalls ist es möglich, wie im Bicyclobutoniumion **9**, dass es, ohne Ausbildung einer π-Bindung wie in der Hyperkonjugation, durch die Überlappung von besetzten/unbesetzten Orbitalen zu einer Hyperkoordination unter Bildung einer neuen σ-Bindung kommt.[22]



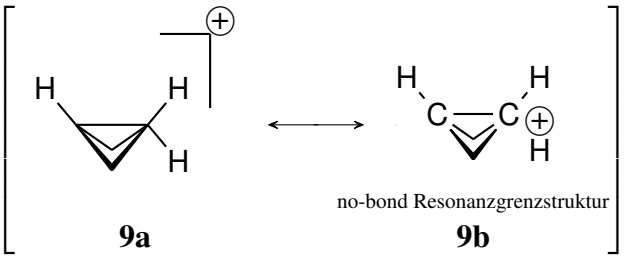
I **II** **III**

Schema 1.6: Übergang von hyperkonjugativer Stabilisierung **I** zur Hyperkoordination **III** in β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen.

Für hyperkoordinierte Strukturen ist zu beachten, dass die Lewis-Strukturschreibweise an den hyperkoordinierten Zentren keine 2c-2e-Bindungen

[b]Die Möglichkeit eines Atoms seine Valenzschale über die Oktett-Regel hinaus zu erweitern.[1]

darstellen. Die Ladungsverteilung kann durch no-bond Resonanzgrenzstrukturen analog der Hyperkonjugation (Abbildung 1.1) mit der VB-Theorie beschrieben werden.

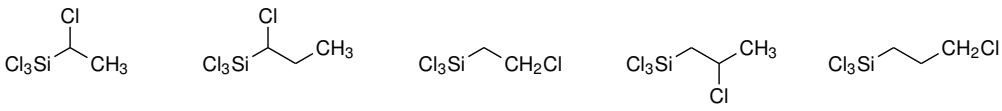


9a **9b**

Schema 1.7: VB-Resonanzgrenzstrukturen der Hyperkoordination im Bicyclobutoniumion **9**.

1.2.1.1. Stabilisierung von Carbokationen durch den α-Silyl-Effekt

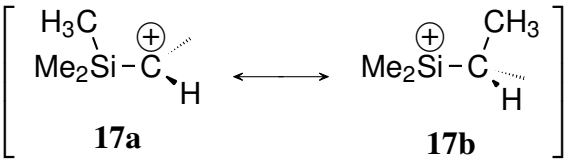
Die von Sommer und Whitmore durchgeführte kinetische Untersuchung der basischen Hydrolyse von **12** und **13** ergab nur eine Reaktion der Si-Cl-Bindungen. Die α-C-Cl Bindungen wurden nicht hydrolysiert. Im Vergleich dazu reagierten die β-C-Cl Bindungen in **14** und **15** unter identischen Bedingungen schneller. Selbst das γ-Derivat **16** reagierte unter diesen Bedingungen schneller als die α-Derivate.[23, 24]



12 **13** **14** **15** **16**

Schema 1.8: α-, β- und γ-Silyl Verbindungen **12** – **16**.

Diese Ergebnisse deuten auf einen elektronenziehenden Effekt von Silizium hin, was im Gegensatz zur geringeren Elektronegativität im Vergleich zu Kohlenstoff steht. Die geringere Elektronegativität des Siliziums sollte dazu führen, dass Silizium als Elektronendonator wirkt. Trotzdem wurden weiterhin Beispiele für einen (im Vergleich zur Alkyl-Substitution) destabilisierenden α-Silyl-Effekt gefunden. In einigen Fällen wurde die Umlagerung eines α-Silyl Carbokations **17a** zu einem Silyleniumion **17b** (siehe Schema 1.9) beobachtet.[25, 26]

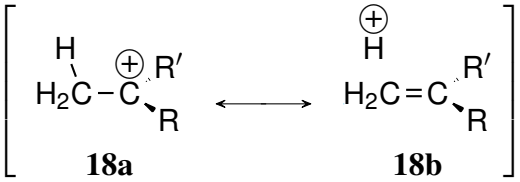


17a **17b**

Schema 1.9: Umlagerung von einem α-Silyl-Carbokation zu einem Silyleniumion.

Bei der Untersuchung dieser Umlagerungen wurden die zu erwartenden Umlagerungstendenzen (*p*-Tolyl > Phenyl > *p*-Chlorophenyl ≫ Methyl) durch kinetische Experimente bestätigt.[25]

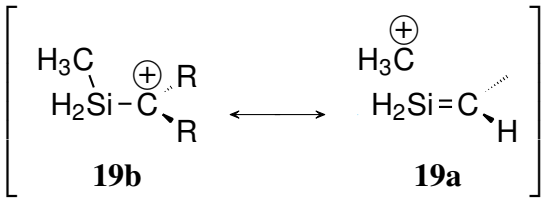
Unabhängig voneinander schlugen Eaborn[27] und Cartledge[28] im Jahr 1971 eine Begründung für die Destabilisierung einer α-Silyl-Gruppe vor. Der Grund liegt in der no-bond Resonanzgrenzstruktur der VB-Theorie (siehe Schema 1.11). Eine Methylgruppe in α-Position stabilisiert über C-H Hyperkonjugation (Schema 1.10). Die Resonanzgrenzstruktur führt zu einer formal positiven Ladung des Wasserstoffatoms und zu einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung.



18a **18b**

Schema 1.10: C-H Hyperkonjugation einer α-Methylgruppe in Carbokationen.

Durch Substitution der Methylgruppe mit einer Trialkylsilylgruppe ergibt sich eine Si-C Hyperkonjugation wie in Schema 1.11 dargestellt. Die no-bond Resonanzgrenzstruktur **19a** enthält eine Silizium-Kohlenstoff Doppelbindung welche energetisch ungünstig ist, da die C^{2p}-Si^{3p}-Überlappung ungünstig ist.[29, 30] Eine Silizium-Kohlenstoff Doppelbindung kann durch sterisch anspruchsvolle Substituenten kinetisch stabilisiert werden.[31] Dies führt dazu, dass Silizium weniger stabilisierend (Elektronen-Donator) ist, wenn es in der VB-Theorie Beschreibung der Hyperkonjugation zur Bildung einer Silizium-Kohlenstoff Doppelbindung kommt.



Schema 1.11: Si-C Hyperkonjugation einer α-Trialkylsilylgruppe in Carbokationen.

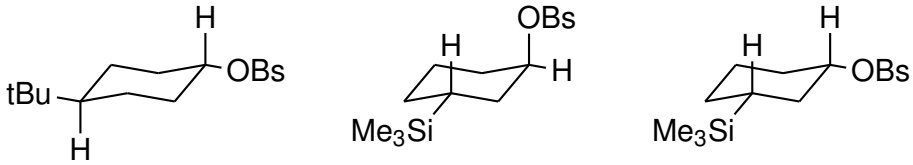
1.2.1.2. Stabilisierung von Carbokationen durch den β-Silyl-Effekt

Die Entdeckung des β-Silyl-Effekts geht auf die Arbeiten von Ushakov und Itenberg aus dem Jahr 1937 zurück.[32] Einige Jahre später beschrieben Sommer und Whitmore die hohe Reaktivität der β-silyl substituierten Verbindung **14** in der nukleophilen Substitutionsreaktion im Vergleich zu den α- und γ-silyl substituierten Verbindungen **12** und **16**.[23, 24, 33] Das bei der E1 Eliminierung entstehende Carbokation bei der Reaktion von **14** ist ein β-Silyl substituiertes Kation. Diese werden hyperkonjugativ stabilisiert (vgl. Abbildung 1.1).

Die Fähigkeit von Silizium und anderer schwerer Atome der 14. Hauptgruppe, kationische Zentren durch Hyperkonjugation zu stabilisieren, wurde erstmals intensiv von der Arbeitsgruppe um Traylor beschrieben.[34–37] Dabei zeigten Sie, dass Silizium in der Lage ist β-ständige kationische Zentren zu stabilisieren.[38]

1.2.1.3. Stabilisierung von Carbokationen durch den γ-Silyl-Effekt

Sommer et al. diskutierten 1946 bereits die Möglichkeit, dass ein γ-ständiges Siliziumatom mit einer positiven Ladung in Wechselwirkung treten kann.[23] Sie fanden heraus, dass **16** wesentlich reaktiver ist als das α-Isomer **12**, jedoch weniger reaktiv im Vergleich zu den β-Isomeren **14** und **15**. Vierzig Jahre später zeigte eine quantitative und stereochemische Studie von Shiner einen signifikanten γ-Silyl-Effekt.[39]

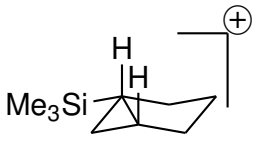


20	**21**	**22**
trans-1,4	*trans*-1,3	*cis*-1,3
Relative Solvolyserate in 97%-iger TFE		
1	5	**452**

Schema 1.12: Relative Solvolyserate der Brosylate **20** – **22** in 97%-iger Trifluoroethanol (TFE).

Shiner et al. verwendeten die relativ starren Cyclohexylbrosylate[c] **20** – **22** und beobachteten dabei eine um den Faktor 452 schnellere Solvolyse für das *cis*-Isomer **22** im Vergleich zum Kohlenstoff substituierten Isomer **20**. Das *trans*-Isomer **21** zeigt hingegen praktisch keine beschleunigte Reaktion. Diese Beobachtung legt nahe, dass für den stabilisierenden γ-Silyl-Effekt in Cyclohexylderivaten eine diequatoriale Konformation notwendig ist. Diese Konformation ermöglicht eine Wechselwirkung des sp^3 Backlobes der C^3-Si Bindung mit dem, sich im Übergangszustand entwickelnden, vakanten p_z-Orbital am Kohlenstoff C^1.

Diese Vermutung wurde durch quantenmechanische Rechnungen (MP2/6-31G) des, als Zwischenstufe der Solvolysereaktion postulierten, *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** bestätigt. Dabei wurde eine C^{α}-C^{γ} Bindungslänge von 1.82 Å vorhergesagt.[40] Die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen mit genauerer quantenmechanischer Modellierung bestätigen dieses Ergebnis (siehe Seite 127).



23

Schema 1.13: Das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**.

[c]Brosylgruppe = *para*-Brombenzolsulfonsäure

1.2.2. Kinetische Stabilisierung von Carbokationen

Der Elektronenmangel in Carbokationen hat zur Folge, dass diese als starke Elektrophile auch mit schwachen Nukleophilen reagieren können. Diese Reaktivität begründet oft die Kurzlebigkeit von Carbokationen in Lösung. Um Carbokationen in Lösungen persistent darstellen und untersuchen zu können, müssen diese durch geeignete Maßnahmen stabilisiert werden. Als kinetische Stabilisierung haben sich dabei einige präparativen Methoden bewährt.

Gillespie entwickelte die sogenannten Supersäuren[41–44]. Supersäuren sind Lewis- und Brønsted-Säuren sowie Mischungen (sogenannte konjugierte Brønsted-Lewis Supersäuren), deren Acidität größer ist als 100%-iger Schwefelsäure.[45] Durch die hohe Säurestärke ist das Anion nur sehr schwach nukleophil und reagiert daher langsam mit dem elektrophilen Carbokation. Zur Herstellung von Carbokationen in supersaurer Lösung haben sich die Fluorsulfonsäure FSO_3H, Antimonpentafluorid SbF_5 sowie Gemische aus letzterem mit HF oder FSO_3H (sogenannte „magische Säure“, *Magic Acid*™[46]) als geeignet erwiesen. Auch das Anion kann zur Stabilisierung von Carbokationen modifiziert werden. Damit ein Anion ein Carbokation stabilisiert muss dieses selbst relativ stabil, nicht nukleophil und basisch sein.[11, 47–49] So ist $AlBr_3$ in CH_3Br_2/CH_2Cl_2 in der Lage, tertiäre Alkylkationen bis zu -30 °C zu stabilisieren. So wurde z. B. das *tert*-Butylkation in $AlBr_3$ in flüssiger HBr bei -25 °C in Lösung NMR spektroskopisch untersucht.[50–53]

Eine weitere Möglichkeit stellt die Verwendung eines nicht/wenig nukleophilen Lösungsmittels bzw. Lösemittelgemischs dar, welches Salze gut löst und einen ausreichend niedrigen Schmelzpunkt für die Verwendung bei niedrigen Temperaturen besitzt. Dies ist nötig, um hochaufgelöste NMR-Spektren in Lösung bei tiefen Temperaturen aufnehmen zu können. Als mögliche Lösungsmittel eignen sich Sulfurylchloridfluorid SO_2ClF und Sulfurylfluorid SO_2F_2 sowie Gemische aus beiden.

Die Darstellung bei tiefen Temperaturen im Bereich von ca. -150 °C – -100 °C ist eine präparative Methode um Folge- und Nebenreaktionen zu unterdrücken.

Die Matrix-Cokondensationstechnik hat sich als besonders geeignet erwiesen, wenn Carbokationen, welche zu Umlagerungs- oder Polymerisationsreaktionen neigen, persistent in Lösung dargestellt werden sollen, oder wenn ungesättigten Vorstufen ohne die Initiation einer kationischen Polymerisation protoniert werden sollen.[54, 55] Bei dieser Methode werden die Reaktanden im Hochvakuum synchron

auf eine homogene Lösungsmittelmatrix kondensiert, welche auf -196 °C gekühlt wird. Durch langsames Aufwärmen der festen Mischung aus Lösungsmittel, überschüssiger Säure und zu ionisierender Vorstufe wird die Mischung homogenisiert. Da diese Methode sehr schonend ist, ist es möglich Alkene und Alkine unter Vermeidung von kationischer Polymerisation durch Protonierung zu Carbokationen umzusetzen.

2. Quantenmechanische Grundlagen und Methoden

Die Grundlage von quantenmechanischen *ab-initio* Rechnungen bildet die zeitunabhängige Schrödingergleichung:[56]

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \tag{2.1}$$

Dabei beschreibt der Hamiltonoperator $\hat{H}$ die kinetische ($\hat{T}$) und potentielle ($\hat{V}$) Energie der Atomkerne und Elektronen eines Moleküls für eine gegebene Wellenfunktion Ψ.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{2.2}$$

wobei sich kinetische ($\hat{T}$) und potentielle Energie ($\hat{V}$) wie folgt beschreiben lassen:

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_k \frac{1}{m_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}\right) \tag{2.3}$$

$$\hat{V} = \sum_j \sum_{k<j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \tag{2.4}$$

Im Beitrag zur potentiellen Energie sind die Elektron-Kern-Anziehung, die Kern-Kern-Abstoßung sowie die Elektron-Elektron-Abstoßung enthalten. Die Berechnung dieser Korrelationen führt zu erheblichen Problemen bei der Lösung der Schrödingergleichung. Abhilfe schafft hier die Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung.[57] In der Born-Oppenheimer-Näherung werden Atomkerne als stationär angenommen und nur die Elektronenbewegungen betrachtet. Dies ist zulässig, da Kerne im Vergleich zu Elektronen eine viel größere Masse haben (Kohlenstoff: Verhältnis ca. 20000:1). Dadurch kann die kinetische Energie von der Gesamtenergie separiert werden und man erhält die effektive Energie E^{eff}. Diese beschreibt die

Energie der Elektronen als Funktion der Kernkoordinaten ($\vec{r}$ und $\vec{R}$). Damit ergibt sich für die Schrödingergleichung 2.1:

$$\hat{H}^{el}\Psi^{el}(\vec{r},\vec{R}) = E^{eff}(\vec{R})\Psi^{el}(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.5}$$

Für eine sinnvolle Wellenfunktion Ψ müssen zwei Randbedingungen erfüllt sein.

1. Da Elektronen Fermionen sind, müssen elektronische Wellenfunktionen unter Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen i und j, antisymmetrisch sein.[58, 59]

$$\Psi_{i,j} = -\Psi_{j,i} \tag{2.6}$$

2. Eine Wellenfunktion Ψ eines Elektrons wird als Aufenthaltswahrscheinlichkeit interpretiert, daher muss das Raumintergral über $\Psi\Psi^*$ gleich eins sein.[60]

$$cc^* \int\int\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi\Psi^* dxdydz = 1 \tag{2.7}$$

2.1. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Hartree-Fock

Die Hartree-Fock (HF)[61, 62] Methode bildet die Grundlage der MO-Theorie und ist die einfachste der sogenannten *ab-initio* Methoden die ohne empirische Parameter auskommen und nur Naturkonstanten benötigen. Mittels der HF-Methode ist es möglich Orbitalenergie und Wellenfunktion von Vielteilchensystemen näherungsweise zu berechnen.

Dazu muss die Hartree-Fock-Gleichung aufgestellt werden. In dieser wird die Wellenfunktion der Elektronen Ψ^{el} als Slater-Determinante angesetzt. Die Slater-Determinante ist ein antisymmetrisches Produkt von Einelektronen-Wellenfunktionen (Spinorbitalen), welche durch die Multiplikation von Molekül Orbitalen ϕ_m mit Spinfunktionen α/βunter Beachtung des Pauli-Prinzips entstehen.[61, 62] Damit ergibt sich für die HF-Gleichung als Gleichung eines nichtlinearen Eigenwertproblems folgendes:

$$\hat{F}|\phi_m\rangle = \varepsilon_m|\phi_m\rangle \tag{2.8}$$

Dabei stellt $\hat{F}$ den Fock-Operator und ε_m die Orbitalenergie dar.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{\gamma}^{N} \langle \phi_\gamma | \hat{w} | \phi_\gamma \rangle - | \phi_\gamma \rangle \langle \phi_\gamma | \hat{w} \tag{2.9}$$

$$\hat{h} = -\frac{\Delta(r)}{2} - \sum_{k}^{N_k} \frac{Z_k}{|r - R_k|} \tag{2.10}$$

$$\hat{w} = \frac{1}{|r_1 - r_2|} \tag{2.11}$$

$\hat{h}$ ist der Einteilchenanteil des Hamiltonoperators $\hat{H}$ und $\hat{w}$ der Anteil der Zweiteilchenwechselwirkung. Diese Gleichung wird durch umformen nun in die Matrixform gebracht, so dass sich folgende HF-Gleichung ergibt:

$$F c_m = \varepsilon_m S c_m \tag{2.12}$$

Mit $F_{ji} = \langle \psi_j | \hat{F} | \psi_i \rangle$ als Einträge der Fockmatrix $\hat{F}$, $S_{ji} = \langle \psi_j | \psi_i \rangle$ als Einträge der Überlappungsmatrix $\mathbf{S}$ und den Koeffizientenvektoren c_m.

2.2. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Störungstheorie nach Møller-Plesset Perturbation Theorie

Die im vorgehenden Abschnitt 2.1 vorgestellte HF-Methode behandelt die Wechselwirkung von Elektronen untereinander, die sogenannte Elektronenkorrelation nur rudimentär, da jedes Elektron nur ein gemitteltes Feld der restlichen Elektronen sieht. Damit weicht die mittels HF berechnete Energie eines molekularen Systems selbst bei unendlich großen Basissatz immer um den Betrag der Elektronenkorrelation vom exakten Wert ab.

$$E_{\text{exakt}} = E_{\text{HF}} + E_{\text{Korrelation}} \tag{2.13}$$

Um die Elektronenkorrelationsenergie $E_{\text{Korrelation}}$ berechnen zu können wurde von Møller und Plesset[63] ein störungstheoretischer Ansatz verfolgt, welcher den Hamiltonoperator $\hat{H}$ in zwei Teile aufteilt.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \tag{2.14}$$

Existiert für $\hat{H}_0$ eine exakte Lösung, stellt $\hat{V}$ als Störoperator eine Korrektur dar, welche gegenüber $\hat{H}_0$ klein ist. Dadurch können die Wellenfunktion Ψ und die Energie E in einer Potenzreihe in λ ausgedrückt werden.

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \cdots \tag{2.15}$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} \lambda^3 E^{(3)} + \cdots \tag{2.16}$$

Wird $\hat{H}_0 = \sum_i F^i$ als Summe über die Einelektronen Fockoperatoren definiert, entspricht $E^{(0)}$ der Summe der Orbitalenergien $E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i$. Wird die gestörte Wellenfunktion in die Schrödingergleichung eingesetzt, ergibt sich für die Störungsterme erster und zweiter Ordnung für die Energie:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Psi^{(0)} \rangle = \langle \Psi^{(0)} \left| \hat{H} \right| \Psi^{(0)} \rangle - E^{(0)} \tag{2.17}$$

$$E^{(2)} = -\sum_t \frac{\left| \langle \Psi^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Psi_t \rangle \right|^2}{E_t - E^{(0)}} \tag{2.18}$$

2.2.1. Resolution-of-the-Identity Møller-Plesset Perturbation Theorie (2nd order) (RI-MP2)

Das Ziel der Resolution-of-the-Identity (RI)-Methoden[64–67] ist die Effizienzsteigerung von quantenmechanischen Berechnungen durch das Ersetzen von aufwendig zu berechnenden Vierzentren-Integralen durch einfacher zu berechnende Zwei- und Dreizentren-Integrale. Dabei wird der Identitätsoperator einer vollständigen, orthonormalen Basis m (Gleichung 2.19)

$$1 = \sum_m |m\rangle \langle m| \tag{2.19}$$

in ein Elektronenabstoßungsintegral eingeschoben.[68] Daraus ergibt sich zunächst:

$$\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle = \sum_{m} \langle \mu\nu m\rangle \langle m|\lambda\sigma\rangle \tag{2.20}$$

Dabei sind $\langle \mu\nu m\rangle$ und $\langle m|\lambda\sigma\rangle$ die Dreizentren-Überlapp- und Dreizentren-Elektronenabstoßungsintegrale.

Mit dieser Gleichung ist die RI-Näherung bei jeder Methode anwendbar, welche Mehrzentren-Integrale verwendet. Die zweifache Einführung der RI-Näherung ergibt die folgende Gleichung:

$$\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle = \sum_{mn} \langle \mu\nu m\rangle \langle m|n\rangle \langle n\lambda\sigma\rangle \tag{2.21}$$

mit

$$\langle m|n\rangle = \int m(x_1)\frac{1}{r_{12}}n(x_2)dx_1dx_2 \tag{2.22}$$

Die Multiplikation in Gleichung 2.21 ist sehr rechenintensiv, daher ist die RI-Näherung nur sinnvoll, wenn auf diese Multiplikation verzichtet werden kann.

Soll die RI-Näherung in der Praxis verwendet werden, muss die verwendete Hilfs- oder Auxiliarbasis m zuerst durch symmetrische Orthogonalisierung mit $S^{-\frac{1}{2}}$, der Wurzel aus der Überlappungsmatrix $\mathbf{S}$, orthogonalisiert werden. Die Verwendung ist auf endliche, nicht vollständige Hilfsbasen beschränkt. Damit liefert RI nur einen Näherungswert des Vierzentren-Integrals und es ergibt sich aus den Gleichungen 2.20 und 2.21:

$$\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle \approx \sum_{mn}^{N_{aux}} \langle \mu\nu m\rangle S^{-1}_{mn} \langle n|\lambda\sigma\rangle \tag{2.23}$$

$$\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle \approx \sum_{mnop}^{N_{aux}} \langle \mu\nu m\rangle S^{-1}_{mn} \langle n|o\rangle S^{-1}_{op} \langle p\lambda\sigma\rangle \tag{2.24}$$

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die beiden Gleichungen 2.23 und 2.24 zu ungenau sind. Die Approximation der Ladungsdichte (sogenanntes Density Fitting) führt zur folgenden Gleichung:[69]

$$\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle \approx \sum_{mn} \langle \mu\nu|m\rangle \langle m|n\rangle^{-1} \langle n|\lambda\sigma\rangle \tag{2.25}$$

Der Vorteil dieser Approximierung ist, dass der Fehler im Integral und nicht in der Ladungsdichte minimiert wird, was die Genauigkeit um ungefähr eine Größenordnung verbessert.

2.3. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Coupled Cluster

Der Coupled-Cluster Ansatz beruht auf den Arbeiten von Coester und Kümmel.[70–72]

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T})\Psi_0 \tag{2.26}$$

Jedoch brachte erst die Arbeit von Čížek[73, 74] den Durchbruch für die quantenmechanische Anwendung des Ansatzes. Dabei wird der Cluster-Operator $\hat{T}$ eines N-Elektronensystems in die folgenden Bestandteile aufgespalten:[75]

$$\hat{T} = \hat{T}_S + \hat{T}_D + \hat{T}_T + \hat{T}_Q + \cdots + \hat{T}_N \tag{2.27}$$

Die einzelnen Clusteroperatoren $\hat{T}_n$, $n \in S,D,T,Q,\ldots,N$ haben dabei die folgende Form. Der Index n bestimmt dabei die Anzahl von Wellenfunktionen[a] die in der Kombination berücksichtigt werden.

$$\hat{T}_n = \sum_{\substack{i,j,k,\ldots \\ a,b,c,\ldots}} t_{i,j,k,\ldots}^{a,b,c,\ldots} \hat{a}_{i,j,k,\ldots}^{a,b,c,\ldots} \tag{2.28}$$

Der erste Teil des Produkts in Gleichung 2.28 $t_{i,j,k,\ldots}^{a,b,c,\ldots}$ sind die sogenannten „Cluster-Amplituden“. Der zweite Teil des Produktes ($\hat{a}_{i,j,k,\ldots}^{a,b,c,\ldots}$) sind wiederum Anregungsoperatoren, welche in einer Slater-Determinante die Orbitale mit den Indizes $i,j,k,\ldots$ mit Orbitalen der Indizes $a,b,c,\ldots$ ersetzen. Damit ist es möglich den exponentiellen Ansatz aus Gleichung 2.26 durch eine Reihenentwicklung auszudrücken.

$$\exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \cdots + \frac{1}{N!}\hat{T}^N = \sum_{n=0}^{N} \frac{1}{n!}\hat{T}^n \tag{2.29}$$

[a] die durch die Indices $a,b,c,\ldots$ beschrieben werden

Wird die Gleichung 2.27 nun in die Reihenentwicklung eingesetzt und die Anregungsoperatoren so gewählt, dass diese paarweise kommutieren, ergibt sich:

$$\begin{aligned}\exp(\hat{T}) = \exp(&\hat{T}_S + \hat{T}_D + \hat{T}_T + \cdots + \hat{T}_N) \\ &= 1 + \hat{T}_S \\ &\quad + \frac{1}{2!}\hat{T}_S^2 + \hat{T}_D \\ &\quad + \frac{1}{3!}\hat{T}_S^3 + \hat{T}_S\hat{T}_D + \hat{T}_T \\ &\quad + \frac{1}{4!}\hat{T}_S^4 + \hat{T}_S\hat{T}_T + \frac{1}{2!}\hat{T}_S^2\hat{T}_D + \frac{1}{2!}\hat{T}_D^2 + \hat{T}_Q \\ &\quad + \cdots + \hat{T}_N\end{aligned} \tag{2.30}$$

Zur Vereinfachung der Gleichung 2.30 können die Anregungsoperatoren $\hat{T}$ auf Ein- und Zweifachersetzungen (sogenannte Singles/Doubles) $\hat{T}_S$ und $\hat{T}_D$ beschränkt werden. Die Cluster $\hat{T}_T$ und $\hat{T}_Q$ werden dabei durch Produkte von $\hat{T}_S$ und $\hat{T}_D$ angenähert. Damit erhält man die Coupled Cluster Singles und Doubles (CCSD)-Methode:

$$\begin{aligned}\exp(\hat{T}_S + \hat{T}_D) = 1 &+ \hat{T}_S \\ &+ \frac{1}{2!}\hat{T}_S^2 + \hat{T}_D \\ &+ \frac{1}{3!}\hat{T}_S^3 + \hat{T}_S\hat{T}_D \\ &+ \frac{1}{4!}\hat{T}_S^4 + \frac{1}{2!}\hat{T}_S^2\hat{T}_D + \frac{1}{2!}\hat{T}_D^2 \\ &+ \ldots \\ &+ \frac{1}{N!}\hat{T}_S^N + \cdots + \frac{1}{(N/2)!}\hat{T}_D^N\end{aligned} \tag{2.31}$$

Wird die Methode auf Dreifachersetzungen (sogenannte Triples) erweitert, ergeben sich die Methoden Coupled Cluster mit Singles, Doubles, und Triple Anregungen (CCSDT)[76, 77] und bei einer störungstheoretischen Näherung der Triples Coupled Cluster Singles, Doubles und Perturbative Triple Anregungen (CCSD(T))[78–80].

2.3.1. SOPPA und SOPPA(CCSD)

In der Second-Order Polarization Propagator Approximation (SOPPA)-Näherung[81–83] ist die lineare Antwortfunktion von zwei zufällig gewählten Operatoren P und Q wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}\langle\langle P;Q\rangle\rangle_\omega = &\left(\langle 0|[P,\mathfrak{q}^\dagger]|0\rangle^{(0,2)}\langle 0|[P,\mathfrak{q}]|0\rangle^{(0,2)}\langle 0|[P,\mathfrak{q}^\dagger\mathfrak{q}^\dagger]|0\rangle^{(1)}\langle 0|[P,\mathfrak{q}\mathfrak{q}]|0\rangle^{(1)}\right)\\ &\times\begin{pmatrix}\omega\mathsf{S}^{(0,2)}-\mathsf{A}^{(0,1,2)} & -\mathsf{B}^{(1,2)^*} & -\mathfrak{C}^{(1)} & 0\\ -\mathsf{B}^{(1,2)} & -\omega\mathsf{S}^{(0,2)}-\mathsf{A}^{(0,1,2)} & 0 & -\mathfrak{C}^{(1)^*}\\ -\mathsf{C}^{(1)} & 0 & \omega\mathsf{1}-\mathsf{D}^{(0)} & 0\\ 0 & -\mathsf{C}^{(1)^*} & 0 & -\omega\mathsf{1}-\mathsf{D}^{(0)^*}\end{pmatrix}^{-1}\\ &\times\begin{pmatrix}\langle 0|[\mathfrak{q},Q]|0\rangle^{(0,2)}\\ \langle 0|[\mathfrak{q}^\dagger,Q]|0\rangle^{(0,2)}\\ \langle 0|[\mathfrak{q}\mathfrak{q},Q]|0\rangle^{(1)}\\ \langle 0|[\mathfrak{q}^\dagger\mathfrak{q}^\dagger,Q]|0\rangle^{(1)}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{2.32}$$

Im Gegensatz zu früheren Beschreibungen der Matrizen in 2.32 wie sie in [84, 85] zu finden sind, bleiben in der Second Order Polarization Propagator Approximation with Coupled Cluster Singles and Doubles Amplitudes (SOPPA(CCSD))-Methode alle Korrelationskoeffizienten in der Beschreibung erhalten.

Im folgenden wird die Mulliken-Schreibweise für Zweielektronen Integrale über räumliche Molekülorbitale $\langle pq|rs\rangle$ verwendet, wobei P_{rs} ein molekulares Einelektronen Eigenschaftsintegral beschreibt und ε_i eine Self Consistent Field (SCF)-Orbitalenergie. Weiter bezeichnen die Indizes $i,j,k,l,...$ besetzte, $a,b,c,d,...$ virtuelle und $p,q,r,s,...$ räumliche Molekül Orbitale. Die Beiträge zweiter Ordnung zu den Matrizen **A**, **B** und **S** sowie die single-excitation transition moments sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}A^{(2)}_{ai,bj} = &-\frac{1}{2}\delta_{ab}\sum_{cdk}\langle jc|kd\rangle\,\tilde{\kappa}^{cd}_{ik}-\frac{1}{2}\delta_{ij}\sum_{ckl}\langle kb|lc\rangle\,\tilde{\kappa}^{ac}_{kl}\\ &+\frac{1}{2}(\varepsilon_b-\varepsilon_j)(\delta_{ba}\rho^{(2)}_{ij}-\delta_{ij}\rho^{(2)}_{ba})\end{aligned} \tag{2.33}$$

$$B^{(2)}_{ai,bj} = -\frac{1}{2}\sum_{cdk}(\langle aj|kc\rangle\,\tilde{\kappa}^{bc}_{ik} + \langle bi|kc\rangle\,\tilde{\kappa}^{ac}_{jk} + \langle ac|kj\rangle\,\tilde{\kappa}^{bc}_{ki} + \langle bc|ki\rangle\,\tilde{\kappa}^{ac}_{kj}) + \frac{1}{2}\sum_{kl}\langle ki|lj\rangle\,\tilde{\kappa}^{ab}_{kl} - \frac{1}{2}\sum_{cd}\langle ac|bd\rangle\,\tilde{\kappa}^{cd}_{ij} \tag{2.34}$$

$$S^{(2)}_{ai,bj} = \frac{1}{2}\delta_{ba}\rho^{(2)}_{ij} - \frac{1}{2}\delta_{ij}\rho^{(2)}_{ba} \tag{2.35}$$

Die besetzt-besetzt $\rho^{(2)}_{ij}$, virtuell-virtuell $\rho^{(2)}_{ab}$ und die besetzt-virtuell $\rho^{(2)}_{ia} = \rho^{(2)}_{ai}$ Anteile der unrelaxierten Korrektur zweiter Ordnung der Dichte Matrix $\rho^{(2)}$[86, 87] können mittels den folgenden Gleichungen beschrieben werden.

$$\rho^{(2)}_{ij} = -\sum_{abk}\kappa^{ab}_{ik}\tilde{\kappa}^{ab}_{jk} \tag{2.36}$$

$$\rho^{(2)}_{ab} = \sum cij\kappa^{ac}_{ij}\tilde{\kappa}^{bc}_{ij} \tag{2.37}$$

$$\rho^{(2)}_{ia} = \sqrt[2]{2}\kappa^{a}_{i} \tag{2.38}$$

In den oberen drei Gleichungen sind die Ausdrücke κ^{ab}_{ij} und κ^{a}_{i} die Korrelationskoeffizienten der Møller-Plesset Perturbation Theorie Doubles erster Ordnung[63] und Møller-Plesset Perturbation Theorie Singles zweiter Ordnung, welche wie folgt beschrieben sind:

$$\kappa^{ab}_{ij} = \frac{\langle ai|bj\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{2.39}$$

$$\kappa^{a}_{i} = \frac{1}{\sqrt[2]{2}}\frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_a}\left(\sum_{jbc}\langle ab|jc\rangle\,\tilde{\kappa}^{bc}_{ij} - \sum_{jkb}\langle ki|jb\rangle\,\tilde{\kappa}^{ba}_{jk}\right) \tag{2.40}$$

mit $\tilde{\kappa}^{ab}_{ij} = 4\kappa^{ab}_{ij} - 2\kappa^{ab}_{ji}$.

2.3.2. CCSD-F12 - Explizit korrelierte Coupled Cluster Methoden

In explizit korrelierten CCSD quantenmechanischen Rechnungen sind die Beiträge der doppelten Anregungen (double excitations) zu den Produkten aus den virtuellen

Orbitalen, welche durch $T_2 = \frac{1}{2}\sum_{aibj} t_{aibj}\tau_{aibj}$ beschrieben werden, um doppelte Anregungen zu den explizit-korrelierten Paarfunktionen $T_{2'}$ (Geminale / Zwillinge) erweitert.

$$T = T_1 + T_2 + T_{2'} \tag{2.41}$$

$$T_{2'} = \frac{1}{2}\sum_{ijkl} c_{ij}^{kl}\tau_{kilj} \tag{2.42}$$

Mit $\tau_{kilj}|ij\rangle = \hat{Q}_{12}f_{12}|kl\rangle$ ergibt sich eine deutliche Verbesserung der Basissatzkonvergenz in CCSD Rechnungen.[88] Werden keine weiteren Näherungen[b] eingeführt, ergibt diese Erweiterung des Cluster Operators T direkt die Coupled Cluster Singles und Doubles explizit korreliert (CCSD-F12)-Methode. Die Näherung CCSD(F12), vernachlässigt bestimmte, rechentechnisch aufwendige Beiträge höherer Ordnung von $T_{2'}$. Dadurch wird der Rechenaufwand deutlich gesenkt, wobei die Genauigkeit praktisch gleich bleibt.[89, 90]

2.4. Lösungsverfahren zur Berechnung der Schrödingergleichung – Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu denen in Abschnitt 2.2 und 2.3 vorgestellten Elektronenkorrelationsmethoden wird in Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen[91] die Elektronenkorrelation nicht explizit berechnet, sondern über eine Elektronendichte ρ angenähert. Die DFT-Methode beruht dabei auf den Hohenberg-Kohn-Theoremen.[92]

1. **Hohenberg-Kohn-Theorem I**

   Die Grundzustandsdichte (Elektronendichte des Grundzustandes) wird nur durch ein äußeres Potential, die Anziehung der Elektronen durch die Kerne, bestimmt. Dadurch bestehen eindeutige Beziehungen zwischen dem äußeren Potential v, der Grundzustandsdichte ρ und der Grundzustandswellenfunktion Φ_0.

   $$\rho \leftrightarrow v \leftrightarrow \Phi_0 \tag{2.43}$$

[b] außer jenen welche für die Evaluierung der notwendigen Matrixelemente benötigt werden

2. **Hohenberg-Kohn-Theorem II**

   Die Energie zum äußeren Potential hat als untere Schranke die exakte Energie des elektronischen Grundzustandes.

$$E[\nu] \geq E_0^{exakt} \tag{2.44}$$

Damit lässt sich die Energie zum elektronischen Hamiltonoperator als Summe der kinetischen Energie der Elektronen T_{ee}, der Elektron-Elektron-Abstoßung V_{ee} und der Kern-Elektron-Abstoßung V_{ek} berechnen.

$$E = T_{ee} + V_{ee} + V_{ek} \tag{2.45}$$

Der letzte Beitrag wird dabei durch das aus dem Hohenberg-Kohn-Theorem bekannten äußeren Potential ν bestimmt.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2(r_i) + \nu_s(r_i)\right)\theta_i^{KS} = \varepsilon_i\theta_i^{KS} \tag{2.46}$$

mit:

$$\nu_s(r_i) = \underbrace{\nu(r_i)}_{\substack{\text{Kern-Elektron-}\\\text{Anziehung}}} + \underbrace{\int \frac{\rho(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j}_{\substack{\text{Elektron-Elektron-}\\\text{Coulomb-Abstoßung}}} + \underbrace{V_{XC}}_{\substack{\text{Austausch-}\\\text{Korrelations}\\\text{potenzial}}} \tag{2.47}$$

Für eine weitergehende und ausführlichere Behandlung siehe z. B. die Bücher von Koch[93] und Jensen[94].

2.4.1. Natural Bond Orbital-Berechnungen

2.5. Natural Bond Orbital-Berechnungen

Durch die Verwendung von Natural Bond Orbital (NBO)-Methoden ist es möglich Elektronische Wellenfunktionen zu analysieren und in einfachen Konzepten, welche jeder Chemiker kennt, zu beschreiben. Daher werden NBOs auch als 'chemist's basis sets' (Chemiker Basissätze) bezeichnet. Diese ermöglichen, dass Wellenfunktionen in Lewis und Nicht-Lewis Termen ausgedrückt werden können und somit eine Verbindung zwischen modernen Wellenfunktionsmethoden und den klassischen Be-

schreibungen von Valenzen und Bindungskonzepten ermöglicht. Die NBO-Methode beruht dabei auf der grundlegenden konzeptuellen Beschreibung von Lewis und der Beschreibung von Hybridisierung und Resonanz.[95–98]

Die Abgrenzung von NBOs erfolgt durch ihre Beschreibung als Natural Atomic Orbital (NAO)s – ein kompletter orthonormaler Satz an Orbitalen zur Beschreibung der effektiven atomaren Konstitutionen innerhalb eines molekularen Systems. Bei großen Atomabständen reduzieren sich diese zu Atomaren Naturalen Orbitalen (ANO) der isolierten Atome. In molekularer Umgebung jedoch reflektieren die NAOs das Geben und Nehmen der elektronischen Wechselwirkungen im Hinblick auf die Form und Größe welche Sie von den freien Atomen unterscheidet.

Nimmt man einen Einelektronen Hamiltonoperator, wie den Fock-Operator aus Gleichung 2.8 oder den Kohn-Sham-Operator aus Gleichung 2.47, ergibt sich für ein System mit den entsprechenden NAO-Energien $\varepsilon_i^{(A)}$ für jeden Kern A.

$$\varepsilon_i^{(A)} = \langle \theta_i^{(A)} | F | \theta_i^{(A)^*} \rangle \tag{2.48}$$

Damit lässt sich der effektive atomare Hamiltonoperator $h^{(A)}$ für jedes Atom wie folgt formulieren:

$$h^{(A)} = \sum_i \varepsilon_i^{(A)} |\ \theta_i^{(A)} \rangle \langle \theta_i^{(A)}\ | \tag{2.49}$$

Die NAOs sind dabei der Ausgangspunkt für die Zerlegung der Systemeigenschaften in intra- ($h^{(A)}$) und interatomare (V_{int}) Beiträge.

$$F = \sum_i h^{(A)} + V_{int} \tag{2.50}$$

Dabei unterliegen NAOs der Natural Population Analysis (NPA) als Quantifizierung der Orbitalbesetzung ($q_i^{(A)}$) und der atomaren Ladung ($q^{(A)}$) für jeden Kern A. Diese berechnen sich wie folgt:

$$q_i^{(A)} = \langle \theta_i^{(A)} | \Gamma^{(1)} | \theta_i^{(A)} \rangle \tag{2.51}$$

$$q^{(A)} = Z_A - \sum_i q_i^{(A)} \tag{2.52}$$

$\Gamma^{(1)}$ ist der reduzierten Dichteoperator erster Ordnung für das Gesamtsystem und Z_A entspricht der Ordnungszahl des jeweiligen Atoms. Neben weiteren Theorien zur Beschreibung von Ladungen (wie z. B. Mullikens Populationsanalyse[99]) hat die NPA-Methode den entscheidenden Vorteil, dass physikalische Beschränkungen wie das Pauli-Prinzip sowie die Additivität von Ladungen eingehalten werden.

$$\sum_{i,A} q_i^{(A)} = N \tag{2.53}$$

Eine komplette und genauere Beschreibung der NBO-Methode befindet sich in den Referenzen [100, 101].

2.6. Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen

NMR-chemische Verschiebungen werden in der Regel relativ zu einem Standard (z. B. Tetramethylsilan (TMS) $\delta = 0$ ppm) angegeben. Quantenmechanisch wird die NMR-chemische Verschiebung über die Abschirmungstensoren σ bestimmt. Um aus quantenmechanischen Rechnungen relative NMR-chemische Verschiebungen berechnen zu können müssen die berechneten Abschirmungstensoren σ_{calc} vom Abschirmungstensor σ_{ref} der Referenzsubstanz (TMS, T_d-Symmetrie) subtrahiert werden. Dabei ist es wichtig, dass beide Strukturen mit der identischen Methode/Basissatz optimiert und auch die Berechnung der Abschirmungstensoren mit derselben Methode durchgeführt wurden.

$$\delta_{rel}\,[\text{ppm}] = \sigma_{ref} - \sigma_{calc} \tag{2.54}$$

Die Abschirmungstensoren verknüpfen das lokale magnetische Feld (magnetische Flussdichte) am Kernort B_{loc} mit dem externen Feld B_0.

$$B_{loc} = (1 - \sigma)B_0 \tag{2.55}$$

Die zweite gemischte Ableitung der Energie E nach dem Magnetfeld B und den kernmagnetischen Moment M stellt dabei den Abschirmungstensor dar und ermöglicht so dessen quantenmechanische Berechnung.[102–104]

$$\sigma = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B \partial M} \right) \tag{2.56}$$

Dieser Ansatz hat jedoch das Problem der Wahl des Eichursprungs des magnetischen Vektorpotentials A, welches mit B über Gleichung 2.57 zusammenhängt.

$$B = \nabla \times A \tag{2.57}$$

Dieser Ausdruck taucht immer dann im kinetischen Anteil des Hamiltonoperators auf, wenn ein äußeres Magnetfeld vorhanden ist. Der Grund ist die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit dem durch die Bewegung des Teilchens induziertem Magnetfeld. Der Impuls p muss daher mit der Ladung des Teilchens q verknüpft werden - man erhält den kanonischen Impuls π.

$$\pi = p - qA \tag{2.58}$$

Wenn für eine beliebige Funktion f gilt, dass $\nabla \times \nabla f = 0$ ist, dann kann zu A der Gradient einer beliebigen Funktion addiert werden, ohne dass sich die physikalische Observable B ändert. Das Zentrum des Vektorpotentials A nennt man Eichursprung. Physikalisch hat dessen Position keinen Einfluss auf die Messgröße und daher sollten auch quantenmechanische Rechnungen unabhängig vom Eichursprung sein. Dies gilt jedoch nur für unendlich große Basissätze und nicht notwendigerweise für endliche Basissätze. Um Größen daher vergleichen zu können ist es notwendig sich auf den selben Eichursprung zu beziehen.

Der Gauge Including Atomic Orbital (GIAO)-Ansatz setzt genau hier an. Darin wird jedem Atomorbital ein eigener Eichursprung so definiert, dass die Matrixelemente nur von Differenzen des Vektorpotential A abhängen und die Abhängigkeit vom Eichursprung damit verschwindet.[105–109]

2.7. Mechanismus und Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten

Spin-Spin Kopplungen entstehen durch die Wechselwirkung von Atomkernen in einem magnetischen Feld. Diese Wechselwirkungen können dabei direkt (durch den Raum) oder aber indirekt durch Bindungselektronen übertragen werden.[110, 111]

Die direkten Spin-Spin Kopplungskonstanten werden auch dipolare Kopplungen genannt. Aufgrund des dipolaren Charakters sind diese Kopplungen anisotrop und verschwinden in isotropen Medien wie Gasen und Flüssigkeiten.[112] Diese Kopplungen sind dennoch für Festkörper-NMR und zwei-dimensionale NOE Experimente von großer Bedeutung und liegen im Bereich von einigen kHz.

Die indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten sind im Gegensatz zu den direkten Spin-Spin Kopplungen nicht anisotrop und verschwinden daher nicht in isotropen Lösungsmitteln, sie sind jedoch in der Regel wesentlich kleiner (im Hz Bereich). Die indirekten Spin-Spin Kopplungen entstehen, wenn Kernspins von zwei Kernen A und B durch die Elektronenspins der Bindungselektronen miteinander in Wechselwirkung treten (Abbildung 2.1).[110, 111]

Die indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten setzen sich dabei nach Ramsey aus zwei unterschiedlichen Beiträgen zusammen.[113] Der erste Beitrag ist die hyperfeine Spin-Spin Kopplung, welche in viele Fällen aus zwei unabhängigen Interaktionen besteht. Der Fermi Kontakt (FC)-Beitrag ist meistens der größte Beitrag zu Spin-Spin Kopplungskonstanten und beruht auf der Wechselwirkung der kernnahen Elektronenspins am Kern **A** mit anderen Elektronenspins in der Nähe des Kerns **B**. Wohingegen der Spin-Dipol (SD)-Beitrag dieselbe Interaktion in größerer Entfernung zum Kern beschreibt.

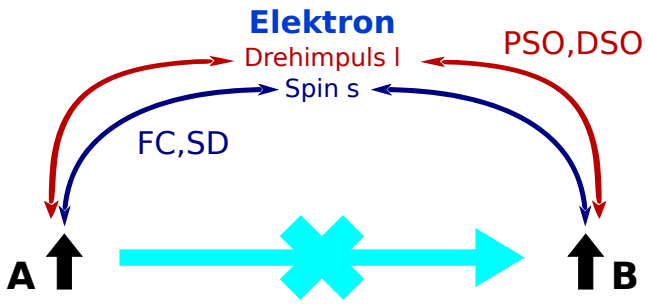


Abbildung 2.1.: Mechanismus von Spin-Spin Kopplungen zwischen Kern A und B im magnetischen Feld nach Ramsey.[111, 113]

Der zweite Beitrag ist die hyperfeine Orbital Kopplung oder Spin-Orbit Beitrag (SO). Dieser Beitrag beschreibt die Wechselwirkung der Kerne mit sich bewegenden, geladenen Partikeln, die sich im Vektorpotential, dass durch den Kern generiert wird bewegen. Dieser Beitrag besteht aus zwei Operatoren – dem diamagnetischen (DSO) und den paramagnetischen Spin-Orbit (PSO) Operator.

Um Spin-Spin Kopplungskonstanten quantenmechanisch berechnen zu können ist es nötig Atomkerne nicht wie üblich in der molekularen, elektronischen Struktur als Punktladungen zu beschreiben. Es muss beachtet werden, dass mit jedem Kernspin I_A in einem Molekül ein magnetisches Moment assoziiert ist.[114–116]

$$M_A = \gamma_A \hbar I_A \tag{2.59}$$

Dabei ist γ_A das gyromagnetische Verhältnis. Diese kernmagnetischen Momente können miteinander, mit Elektronen und mit angelegten externen magnetischen Feldern wechselwirken.

Im Folgenden wird nur der indirekte Kopplungsmechanismus betrachtet, da direkte Spin-Spin Kopplungen in isotropen Lösungsmitteln wie Gasen und Flüssigkeiten verschwinden. In einem molekularen System, dessen kernmagnetischen Momente M_A für den Kern A mittels der Gleichung 2.59 beschrieben werden, ist das kernmagnetische Moment M_A mit dem Vektorpotential $A_{nuc}(r)$ (Gleichung 2.60) und einer magnetischen Induktion $B_{nuc}(r)$ (Gleichung 2.61) assoziiert.

$$A_{nuc}(r) = \alpha^2 \sum_A \frac{M_A \times r_A}{r_A^3} \tag{2.60}$$

$$B_{nuc}(r) = \nabla \times A_{nuc}(r) \tag{2.61}$$

Die in diesen Gleichungen enthaltene Konstante αist die reziproke Lichtgeschwindigkeit c in atomaren Einheiten ($c \approx 137$) und r_A die Position relativ zum Kern A. Die umgebenden Elektronen interagieren mit diesem magnetischen Moment, sowohl weil Elektronen geladene Teilchen sind, welche sich im Magnetfeld bewegen, aber auch selbst ein magnetisches Moment besitzen. Im Vergleich zu den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Kernen und Elektronen sind diese magnetischen Wechselwirkungen sehr gering und können mit Hilfe der Störungstheorie beschrieben werden. Für closed-shell Systeme gibt es keine Änderung der Energie erster Ordnung. Die zweite Ordnung lässt sich mit Hilfe von reduzierten, indirekten Kopplungstenso-

ren K_{AB} beschreiben. Diese sind die zweite Ableitung der Energie $E(M)$ nach dem kernmagnetischen Moment $M = 0$.

$$E(M) = E(0) + \sum_{A>B} M_A^T K_{AB} M_B + \mathcal{O}(M^3) \tag{2.62}$$

$$K_{AB} = \left. \frac{d^2 E(M)}{dM_A dM_B} \right|_{M=0} \tag{2.63}$$

Mit den kernmagnetischen Kopplungstensoren ist es nun möglich mittels Standardmethoden für molekulare Eigenschaften zweiter Ordnung die skalaren Spin-Spin Kopplungskonstanten zu berechnen. Die spektroskopisch zu beobachtenden indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten J_{AB} sind proportional zum reduzierten Tensor K_{AB}.

$$J_{AB} = h \frac{\gamma_A}{2\pi} \frac{\gamma_B}{2\pi} K_{AB} \tag{2.64}$$

Nach Ramseys nicht-relativistischer Theorie besteht die Spin-Spin Kopplung aus zwei Beiträgen (Orbital-Hyperfein und Spin-Hyperfein) welche jeweils aus zwei Operatoren bestehen.[111] Die Orbital hyperfeinen Operatoren Diamagnetischer Spin-Orbit (DSO) and Paramagnetischer Spin-Orbit (PSO) berechnen sich wie folgt:

$$h_{AB}^{DSO} = \alpha^4 \sum_i \frac{r_{iA}^T r_{iB} I - r_{iA} r_{iB}^T}{r_{iA}^3 r_{iB}^3} \tag{2.65}$$

$$h_A^{PSO} = \alpha^2 \sum_i \frac{r_{iA} \times p_i}{r_{iA}^3} \tag{2.66}$$

Dabei ist p_i der Linearmomentoperator der Elektronen i und I die 3×3 Einheitsmatrix und die Summierungen sind über alle Elektronen i. Die Spin hyperfeinen Wechselwirkungen sind bestimmt vom kernmagnetischen Feld $B_{nuc}(r)$ und dieses Feld interagiert mit den Elektronenspins s_i. Daraus ergeben sich die beiden eindeutigen Triplettoperatoren erster Ordnung 2.67 und 2.68.

$$h_A^{FC} = \frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(r_{iA}) s_i \tag{2.67}$$

$$h_A^{SD} = \alpha^2 \sum_i \frac{3 r_{iA} r_{iA}^T - r_{iA}^2 I}{r_{iA}^5} s_i \tag{2.68}$$

Nach Ramseys nicht-relativistischer Theorie kann der Spin-Spin Kopplungstensor von zwei Kernen A und B, K_{AB} als Summe der einzelnen Beiträge formuliert werden.

$$\begin{aligned} K_{AB} = \langle 0|h_{AB}^{DSO}|0\rangle + 2\sum_{n_s\neq 0} \frac{\langle 0|h_A^{PSO}|n_s\rangle\langle n_s|(h_B^{PSO})^T|0\rangle}{E_{n_s}-E_0} \\ + 2\sum_{n_T} \frac{\langle 0|h_A^{FC}+h_A^{SD}|n_T\rangle\langle n_T|\left(h_B^{FC}\right)^T+\left(h_B^{SD}\right)^T|0\rangle}{E_{n_T}-E_0} \end{aligned} \tag{2.69}$$

Die anisotropen Beiträge FC-SD und SD-FC können bei der Berechnung der isotropen Kopplungstensoren vernachlässigt werden, so dass sich für den reduzierten Tensor K_{AB} ergibt:[113]

$$K_{AB} = K_{AB}^{DSO} + K_{AB}^{PSO} + K_{AB}^{FC} + K_{AB}^{SD} \tag{2.70}$$

Der K_{AB}^{DSO} Beitrag lässt sich am einfachsten berechnen. Es handelt sich um den Erwartungswert des Grundzustandes des Einelektron DSO-Operators zweiter Ordnung. Die übrigen drei Beiträge sind hingegen deutlich aufwendiger zu berechnen. Für die direkte Verwendung von Gleichung 2.69, wäre es nötig alle Singlett- und Triplettzustände zu kennen, was nicht praktikabel ist. Es ist daher einfacher diese Beiträge mittels linearer Antwortfunktionen[117, 118] zu berechnen, indem drei Singlett- und sieben Triplett-Antwortfunktionen für jeden Kern berechnet werden.

Mit Hilfe der Gleichungen 2.64 und 2.70 lassen sich die indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten aus dem reduzierten Tensor K_{AB} berechnen. Eine genauere Beschreibung zur Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten findet sich in Referenz [115, 116].

2.7.1. Grafische Beschreibung von Spin-Spin Kopplungskonstanten - Current Density und Coupling Electron Deformation Density (CDD)

In der Vergangenheit wurden verschiedene Ansätze zur Visualisierung von Spin-Spin Kopplungskonstanten und der Kopplungswege mittels Realraumfunktionen vorgeschlagen.[119–122] Diese Methoden beruhen meistens darauf, welches kernmagnetische Moment als primäre Störung ausgewählt wurde.[c]

[c] Zumindest solange keine künstliche Symmetrisierung vorgenommen wurde.[120]

Der Ansatz mittels Double Finite Perturbation Theory (DFPT)[123] ist nicht von diesem Nachteil betroffen, da die beiden koppelnden Kerne A und B gleich betrachtet werden.[119] Die FC-Operatoren der Kerne werden als endliche Störungen behandelt und gleichzeitig im Hamiltonoperator einbezogen. Dabei ist der Wert der Spin-Spin Kopplungskonstanten proportional zum bilinearen Derivat der totalen Energie nach dem kernmagnetischen Moment, welches in DFPT numerisch berechnet wird.

$$J_{AB} = \left.\frac{\partial^2 E(\lambda_A,\lambda_B)}{\partial\lambda_A\partial\lambda_B}\right|_{\lambda_A=\lambda_B=0} \approx \frac{E(\lambda_A,\lambda_B)-E(\lambda_A,-\lambda_B)}{2\lambda_A\lambda_B} \tag{2.71}$$

In Gleichung 2.71 sind λ_A und λ_B Störungsparameter. Um die Energiedifferenz in Gleichung 2.63 zu berechnen, werden zwei SCF-Rechnungen durchgeführt. Eine davon mit parallelen Kernspins ($\uparrow\uparrow$) und eine zweite mit antiparallelen Kernspins ($\uparrow\downarrow$).

Neben der Energiedifferenz ermöglicht DFPT die Berechnung einer Realraumfunktion (CDD). Coupling Electron Deformation Density (CDD) ermöglicht die grafische Darstellung von Kopplungswechselwirkungen in Molekülen.

$$\rho_{AB}(\vec{r}) = \frac{\rho^{\uparrow\uparrow}(\vec{r})-\rho^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})}{2\lambda_A\lambda_B} = \frac{[\rho_\alpha^{\uparrow\uparrow}(\vec{r})+\rho_\beta^{\uparrow\uparrow}(\vec{r})]-[\rho_\alpha^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})+\rho_\beta^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]}{2\lambda_A\lambda_B} \tag{2.72}$$

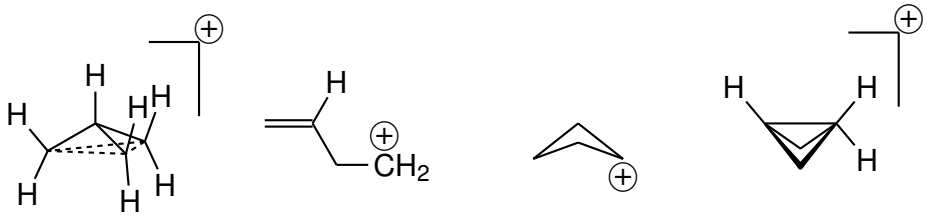
Dabei wird die Änderung der elektronischen Struktur (Elektronendichte ρ) durch die Kopplung dargestellt. Die CDD wird als Energiedifferenz zwischen parallelen und antiparallelen Spins der beiden koppelnden Kerne **A** und **B** berechnet. Dabei wird der in vielen Kopplungskonstanten dominierende FC betrachtet (vgl. Abschnitt 2.7).[115] Die Höhe der Kopplungsenergiedichte (CDD) korreliert mit dem Einfluss der Kopplungswechselwirkung.[124]

Teil II.

Motivation und Forschungsziel

3. Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis

Nach der ersten Entdeckung im frühen 20. Jahrhundert[12, 13, 125] dauerte es über 50 Jahre, bis es Olah gelang, Carbokationen in supersauren Lösungen zu stabilisieren und NMR-spektroskopisch zu untersuchen.[126–128] Bis jetzt war es nicht möglich die Struktur des $[C_4H_7]^{\oplus}$ Kations mit den zu Verfügung stehenden experimentellen, analytischen Methoden zufriedenstellend zu beschreiben.[129–132] Verschiedene Strukturvorschläge, unter anderem die Strukturen in Schema 3.1.[19, 133, 134] folgten, und NMR Spektren des $[C_4H_7]^{\oplus}$ Kations in Lösung[135] und im Festkörper[136] zeigen eine dynamische Isomerisierung, welche eine exakte Strukturbestimmung verhindert.



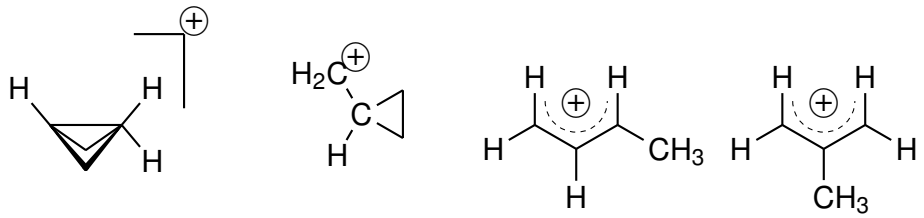
24 **25** **26** **9**

Schema 3.1: Vorgeschlagene Strukturen für das $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokation, Tricyclo-[1.1.0.0^{2,4}]butoniumion **24**[133], *anti*-Homoallylkation **25**[133], das gewinkelte Cyclobutylkation **26**[134] und das Bicyclobutoniumion **9**[19].

Einige der vorgeschlagenen Strukturen konnten bald ausgeschlossen werden. So ist das Tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butonium **24** z. B. Jahn-Teller verboten, da es sich im Grundzustand um ein Triplett-Molekül handelt.[137] Das *anti*-Homoallylkation **25** wurde als primäres Carbokation als ein Maximum auf der Energiehyperfläche identifiziert.[138]

Erste quantenmechanische Rechnungen ermöglichten Rückschlüsse über die Struktur des $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokations. Der Grund für die Schwierigkeiten bei der experimen-

tellen Bestimmung der Struktur ist eine flache Energiehyperfläche (PES) zwischen zwei isomeren Strukturen, welche zu einem schnellen isomeren Gleichgewicht führt.[19, 135, 137, 139] Dabei wurde festgestellt, dass das gewinkelte Cyclobutylkation **26** kein Minimum der Energiehyperfläche ist.[140] Olah schlug das Bicyclobutoniumion **9** mit einer 3c-2e Bindung und das Cyclopropylmethylkation **27** als schnell isomerisierende Strukturen vor.[19, 141] Die 3c-2e Bindung des Kations **9** entsteht durch die konstruktive Überlappung des vakanten p_z-Orbital mit dem sp^3-Backlobe der $C^3H^{3,endo}$-Bindung (siehe Schema 3.3).

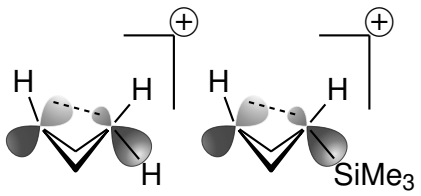


9 **27** **28** **29**

Schema 3.2: $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **27** – **29**.

Als es möglich wurde Elektronenkorrelation bei quantenmechanischen Rechnungen zu berücksichtigen (z. B. MP2 bzw. Coupled Cluster (CC)), ergaben sich je nach verwendeter Methode/Basissatz andere relative Energien der beiden isomeren Strukturen **9** und **27**.[140–145]

Aufgrund der NMR spektroskopischen Untersuchungen[135, 136], Isotopeneffekt Experimenten[146, 147], und quantenmechanischen Rechnungen[144, 145, 148, 149] kann das $[C_4H_7]^{\oplus}$ Kation als dreifach entartetes, schnelles isomeres Gleichgewicht zwischen den Bicyclobutoniumion **9** und dem Cyclopropylmethylkation **27** angesehen werden.



9 **30**

Schema 3.3: Hyperkoordinative Stabilisierung der Bicyclobutoniumionen **9** und **30** durch den sp^3-Backlobe der C^3R^{endo}-Bindung.

Fuß und Siehl gelang im Jahr 1997 die Stabilisierung der als lokales Minima angenommenen Bicyclobutoniumstruktur. Durch die Substitution eines Wasserstoffes des

hyperkoordinierten Kohlenstoffs in Position 3 mit einer Trimethylsilylgruppe wurde die Bicyclobutoniumstruktur stabilisiert.[150, 151] Damit war es erstmals möglich ein statisches Bicyclobutoniumion zu erzeugen und 1D und 2D NMR-spektroskopisch in Lösung zu untersuchen.

Eine genauere Betrachtung der bisherigen Erkenntnisse erfolgt im Laufe der Arbeit in den enstprechenden Kapiteln.

4. Forschungsziel

In Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die folgenden Aspekte von Bicyclobutoniumionen und deren Isomeren sowie trialkylsilyl substituierte Carbokationen quantenmechanisch untersucht werden.

1. **Evaluierung von akkuraten Elektronenkorrelationsmethoden zur Optimierung von Strukturen und Vergleich mit CCSD/cc-pVTZ.**

   Es sollten weitere geeignete Methoden zur Strukturberechnung gefunden werden. Der Vergleich mit experimentellen Daten der bicyclobutonium Carbokationen bzw. Carbokationen allgemein ist schwierig, da diese nur vereinzelt verfügbar sind. Zur Evaluierung sollte daher auf Daten von Kohlenwasserstoffen zurückgegriffen werden. Aus vorherigen Arbeiten[152] war bekannt, dass mit der CCSD/cc-pVTZ Methode Strukturen hinreichend genau optimiert werden können. Diese Methode ist jedoch sehr rechenintensiv und bei größeren Strukturen (maximale Größe ungefähr 8 Kohlenstoffatome mit C_1-Symmetrie) nicht mehr anwendbar. Daher soll eine MP2-Methode gesucht werden, welche bei gleichzeitiger Reduktion des Rechenaufwandes vergleichbare Strukturen liefert.

2. **Akkurate quantenmechanische Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten.[116]**

   CCSD berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten liefern für einen Satz von Modellverbindungen nur mit sehr großen Basissätzen (ccJ-pVTZ) marginal genauere Ergebnisse (Mittlere Absolute Abweichung (MAA) = 1.3 Hz) als DFT Rechnungen mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode (MAA = 1.5 Hz).[152]

   SOPPA(CCSD) Rechnungen könnten ein guter Kompromiss zwischen der Genauigkeit von CCSD und den geringeren Kosten von DFT-Methoden darstellen und sollen analog zu den DFT-Methoden evaluiert werden.

Alle quantenmechanischen Rechnungen von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Dreifachbindungen zeigen jedoch große Abweichungen und es sollte eine mögliche Erklärung für die Abweichungen gefunden werden.[152–154] Zero-Point Vibrational Corrections, Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) der $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der berechneten Modellverbindungen sollen mittels DFT-Methoden berechnet werden und deren Einfluss auf die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten untersucht werden.

3. **Quantenmechanische Berechnung der Potential-Energy Surface, Energiehyperfläche (PES), chemischen Verschiebungen und $^1J_{(C,C)}$ / $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in trialkylsilyl substituierten Carbokationen.**

   Das Hauptaugenmerk der Arbeit liegt auf der Berechnung der Energiehyperfläche von Bicyclobutoniumionen mit Elektronenkorrelationsmethoden und der Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ / $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten zur Beschreibung der Bindungssituation in trialkylsilyl substituierten Carbokationen.

4. **Anwendung von NBO und Coupling Electron Deformation Density (CDD) Rechnungen zur Beschreibung von Bindungsverhältnissen und Spin-Spin Kopplungen in Carbokationen.**

   Die NBO-Methode soll verwendet werden, um die Bindungssituation in den untersuchten Carbokationen genauer zu beschreiben.

   Die Berechnung von CDD ermöglicht die Visualisierung von Kopplungswechselwirkungen und sollte es ermöglichen, die Kopplungswege in Carbokationen zu visualisieren.

Teil III.

Ergebnisse Quantenmechanische Berechnungen

5. Hardware und Software Informationen

Die Berechnungen wurden auf dem bwGRID (2013-2014)[155], dem HPC bwFOR Cluster „Justus“ (ab 2015)[156] oder auf dem HPC Cluster „Pauling“ des Arbeitskreises Siehl durchgeführt.

Tabelle 5.1.: Hardware der HPC Cluster welche für die vorliegende Arbeit verwendet wurden.[155, 156]

Cluster	OS	Kerne	Memory	Scratch
bwGRID	Scientific Linux	8	16 GB	120 GB
bwFOR	RedHad Linux Enterprise	16	256-512 GB	0-2 TB
Pauling	SuseLinux Enterprise	8-32	48-512 GB	1-6 TB

5.1. Quantenmechanische Berechnungen

5.1.1. Struktur und Frequenz Rechnungen

Die Optimierungen und Frequenzrechnungen mit der RI-MP2[157–160] Methode wurden mit Turbomole 6.5[161, 162] durchgeführt. Andere MP2 und CCSD Optimierungen sowie Frequenzrechnungen wurden mit Gaussian 09 Rev. B.01 – D.01 durchgeführt.[163]

5.1.2. Single-Point Energie Rechnungen

Single-Point Energien mit der CCSD-F12 Methode wurden mit Hilfe von Molpro 2012[164] auf dem Pauling-Cluster des AK Siehl berechnet.

5.1.3. Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen

Die Rechnungen zu kernmagnetischen Eigenschaften mit DFT-Methoden wurden mit Gaussian 09 Rev. B.01 – D.01[163] entweder auf dem bwGrid oder auf dem Pauling-Cluster des AK Siehl berechnet. Die Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen mit MP2 und CCSD(T) Methoden wurde mit cfour v. 1.0[165] auf dem Pauling-Cluster durchgeführt.

5.1.4. Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten

Die Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten mit DFT-Methoden erfolgte mit Gaussian 09 Rev. B.01 – D.01[163] entweder auf dem bwGrid, dem Justus High-Performance Computing (HPC) bwFOR Cluster oder auf dem Pauling-Cluster des AK Siehl. Für die Berechnung der ZPVC von Spin-Spin Kopplungskonstanten wurde Dalton 2011[166, 167] und 2013[166, 168] auf dem Pauling-Cluster verwendet. Die Berechnungen von Spin-Spin Kopplungskonstanten mit der SOPPA(CCSD) Methode wurden mit Dalton 2015[166, 169] auf dem Pauling-Cluster berechnet. Die für die Visualisierung von Spin-Spin-Kopplungswegen verwendete Methode CDD[119, 170] wurde mit dem Programm DeMon[171] auf einem AMD Opteron 248 mit openSuSe 9.3 berechnet.

5.1.5. NBO Berechnungen

Die Berechnung mit der Natural Bond Orbital Methode wurde mit NBO 5.9[172] auf dem bwGRID und mit NBO 6.0[172] auf dem bwFOR Cluster ausgeführt.

5.2. DFT Funktionale

- B3LYP Beckes Austausch Hybridfunktional mit der non-local Korrelation des Lee-Yang-Parrs Korrelationsfunktional.[173]

- ωB97X/ωB97XD sind von Head-Gordon und Mitarbeitern modifizierte B97-Funktionale[174], welche um Weitbereitskorrekturen (X, Long-Range Correction (LRC)) und um Grimmes D2 Dispersionskorrekturen (D)[175] erweitert wurden.[176, 177]

- B3P86 Beckes Austausch Hybridfunktional mit der non-local Korrelation des Perdew86 Funktionals.[178]

5.3. Basissätze

Alle verwendeten Basissätze waren entweder standardmäßig in die verwendete Software implementiert oder wurden von der Environmental Molecular Science Laboratory (EMSL) Datenbank[179, 180] bezogen (`http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html`).

- Ahlrichs def2-TZVP Basissatz wurde für die Optimierungen mit der RI-MP2 Methode verwendet.[181]

- Ahlrichs oder Karlsruhe[182, 183] dzp, tzp, tz2p und qz2p Basissätze.

- Die korrelationskonsistenten, polarisierten und Valenz Basissätze vom Typ cc-pVXZ (X=D,T,Q,5,6,...) wurden von Dunning gestaltet, um systematisch zum Complete BasisSet (CBS) Limit zu konvergieren.[184]

- Jensens pcJ-n Basissätze wurden speziell für die Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten mit DFT-Methoden entwickelt.[185]

- Jensen modifizierte die Dunning Basissätze cc-pVXZ durch die Addition von Funktionen mit höheren Exponenten und so wurden die ccJ-pVXZ Basissätze erhalten.[186]

- Mit der Mixed Option in Gaussian ist es möglich, bestehende Basissätze mit zusätzlichen s-Funktionen anzureichern. Die Verwendung dieser Option auf die Dunning Basissätze cc-pVDZ/cc-pVTZ ergab die Basissätze uG-w und uTZ-w.[187]

- Der von Sauer et al. für die Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten mit Elektronenkorrelations- und DFT-Methoden modifiziertem, augmentiertem Dunning Basissatz aug-cc-pVTZ-J.[188–195]

- Pople type 6-311+G(2d,p).[196, 197]

- Die Basissätze von Typ cc-pCVXZ sind um die Beschreibung der Kernkorrelationen erweitert und werden hauptsächlich mit Elektronenkorrelationsmethoden ohne Frozen Core Ansatz[184] verwendet.
- Huz-IVsu4 sind Huz-IV Basissätze[198] welche um zusätzliche, kernnahe s-Funktionen erweitert wurden.[153, 199–201]

6. Evaluierung von quantenmechanischen Rechenmethoden

6.1. Einführung

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Beschreibung des n-Elektronenraumes (Beschreibung der Elektronenkorrelation) und der Modellierung des Einelektronenraumes (Basissatz) auf die Optimierung von Strukturen und die Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten untersucht. Aus bisherigen Ergebnissen[152] wurde CCSD/cc-pVTZ bereits als performante Methode ermittelt. Diese Methode ist jedoch für die Berechnung von Frequenzen bereits bei ca. 16 Atomen zu aufwendig und auch für Optimierungen von Molekülen, welche mehr als ca. 23 Atomen oder C_1-Symmetrie besitzen, nicht mehr anwendbar. Da auch größere Moleküle berechnet werden sollen ist es nötig eine Methode zu ermitteln, welche bei geringerem Rechenaufwand und besserer Skalierung als die CCSD[a] Methode vergleichbar genaue Strukturen berechnen kann.

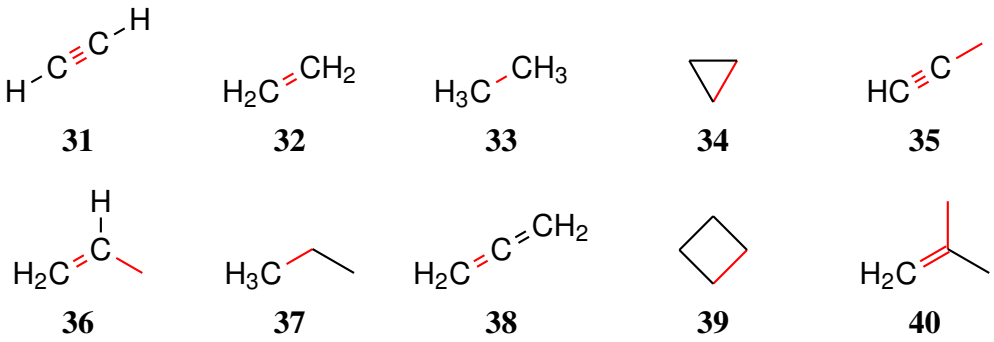
Die DFT-Methode ωB97XD/pcJ-3 hat sich in unseren früheren Untersuchungen als geeignete Methode zur Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten erwiesen.[152] Der bisher verwendete Testsatz an Molekülen wird um neue Strukturen erweitert. Mit ωB97XD/pcJ-4 und SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J soll auch der Satz an evaluierten Methoden vergrößert werden. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2.3 diskutiert. Anschließend wird mit einem verkleinerten Testmolekülsatz der Einfluss von ZPVC auf die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten untersucht (Abschnitt 6.2.3.1).

[a] Skalierung ca. N^7, N=Anzahl an Basisfunktionen

6.2. Ergebnisse und Diskussion

6.2.1. Strukturoptimierung von einfachen Kohlenwasserstoffen

Zur Evaluierung einer zusätzlichen Methode für die Strukturoptimierung wurde RI-MP2 für die Beschreibung des n-Elektronenraumes gewählt, da die RI-Methode die Optimierung von MP2-Rechnungen bei gleichbleibender Genauigkeit beschleunigt. Eine DFT-Methode wurde ausgeschlossen, da bereits bekannt war, dass DFT für Bicyclobutoniumstrukturen ungeeignet ist.[152] Für die Beschreibung des Einelektronenraumes wurde def2-TZVP als Triple-ζ Basissatz gewählt. Zum Vergleich wurde B3LYP, RI-MP2, MP2 und CCSD mit Dunnings Triple-ζ Basissatz cc-pVTZ[184] herangezogen.



31 **32** **33** **34** **35**

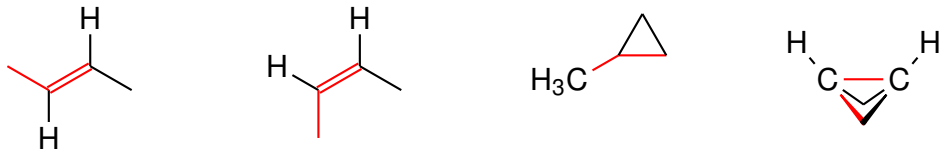
36 **37** **38** **39** **40**

Schema 6.1: Einfache Kohlenwasserstoffe **31** – **40** für die Evaluierung von Strukturoptimierungen.

Der Satz an Kohlenwasserstoffen **31** – **40** (Schema 6.1) mit verschiedenen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen, welcher für die Evaluierung von CCSD/cc-pVTZ Verwendung fand, wurde um *cis/trans*-But-2-en **41/42** und die cyclischen Verbindungen **43** – **48** (Schema 6.2) erweitert.

Normalerweise verbessert die Verwendung eines Lösemittelmodels, wie z. B. das Polarizable Continuum Model (PCM), die Übereinstimmung der berechneten Strukturen mit in Lösung bestimmten experimentellen Daten.[202–204] Die Carbokationen, welche im Laufe dieser Arbeit berechnet werden sind nur in supersauren Medien wie SbF_5/FSO_3H persistent. Für diese Lösungsmittel gibt es zur Zeit keine geeignete quantenmechanische Beschreibung.[b] Daher wurden alle Strukturen und Rechnungen

[b] Sollen Lösungsmitteleffekte berücksichtigt werden, so muss auf Modellsolvenzien wie SO_2, H_2O oder ähnliche zurückgegriffen werden.



41 **42** **43** **44**



45 **46** **47** **48**

Schema 6.2: Einfache Kohlenwasserstoffe **41** – **48** für die Evaluierung von Strukturoptimierungen.

in der Gasphase durchgeführt. Frequenzrechnungen bestätigen, dass es sich bei den optimierten Strukturen **31** – **48** (Schema 6.1 und 6.2) um (lokale) Minima auf der Energiehyperfläche (PES) handelt.

Zur Evaluierung der ausgewählten Methoden wurden die mittlere absolute Abweichung (MAA) und die Standardabweichung der berechneten von den experimentellen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen[c] herangezogen (Tabelle 8.14, Seite 143). Die Ergebnisse sind im Diagramm 6.1 zusammengefasst.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindung in Ethan **33** wurde experimentell[d] mit ca. 154 pm = 1.54 Å bestimmt.[205, 206] Wird 1 pm beziehungsweise (bzw.) 0.01 Å als tolerierbarer Fehler angenommen und mit den berechneten Werten verglichen, so zeigt sich, dass alle Methoden bis auf RI-MP2/cc-pVTZ im Mittel genauer als die Grenze von 1 pm bzw. 0.01 Å sind. Die relative Genauigkeit der DFT-Methode lässt sich, wie früher von uns gezeigt[152], nicht auf verbrückte (Kation)Strukturen übertragen. Die Verbrückung wird durch B3LYP unterschätzt. Wohingegen die Verbrückung von MP2 Methoden in der Regel überschätzt wird.[207–213]

Die Standardabweichungen aller Methoden liegt zwischen 0.00389 und 0.0055 Å. Die MP2/cc-pVTZ Methode führt zu genaueren Ergebnissen (MAA = 0.00634 Å), dennoch wurde aus Kostengründen die Berechnung größerer Carbokationen mit RI-MP2/def2-TZVP (MAA = 0.00779 Å) durchgeführt. Die CCSD/cc-pVTZ Methode (MAA = 0.00495 Å) wurde für alle Strukturen verwendet bei denen dies möglich oder sinnvoll war. Um die Leistungsfähigkeit der beiden Methoden (CCSD/cc-pVTZ

[c] Wenn möglich Werte welche in Gasphase bestimmt wurden.
[d] Mikrowellenspektrum

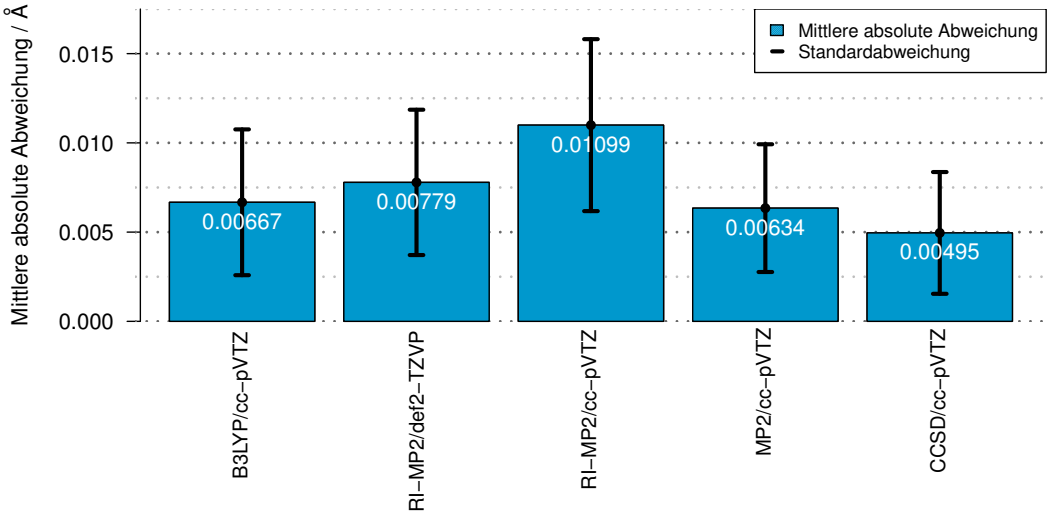


Abbildung 6.1.: MAA und Standardabweichung der berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen von den experimentellen Bindungslängen der Verbindungen **31** – **48**.

und RI-MP2/def2-TZVP) für die Beschreibung der Elektronenkorrelation vergleichen zu können, wurden die mit diesen beiden Methoden quantenmechanisch berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen gegen die experimentell bestimmten aufgetragen und jeweils eine lineare Regression durchgeführt (Abbildung 6.2).

Für beide Korrelationen ergeben sich gute lineare Abhängigkeiten und eine geringe Streuung um die Regressionslinie. Die Ergebnisse der RI-MP2/def2-TZVP Methode sind im Bereich für Dreifachbindungen (ca. 1.2 Å) etwas zu lang. Im Bereich für Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen (ca. 1.3-1.4 Å) ist die Genauigkeit beider Methoden gleich und beide liefern fast identische Ergebnisse. Für die Einfachbindungen (ab ca. 1.5 Å) sind die Werte der RI-MP2/def2-TZVP Methode eher zu klein. Dies spiegelt sich in der Steigung der Regressionsgeraden der RI-MP2-Methode wider, welche einen Wert < 1 hat. Die Ergebnisse der linearen Regression aus Abbildung 6.2 sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

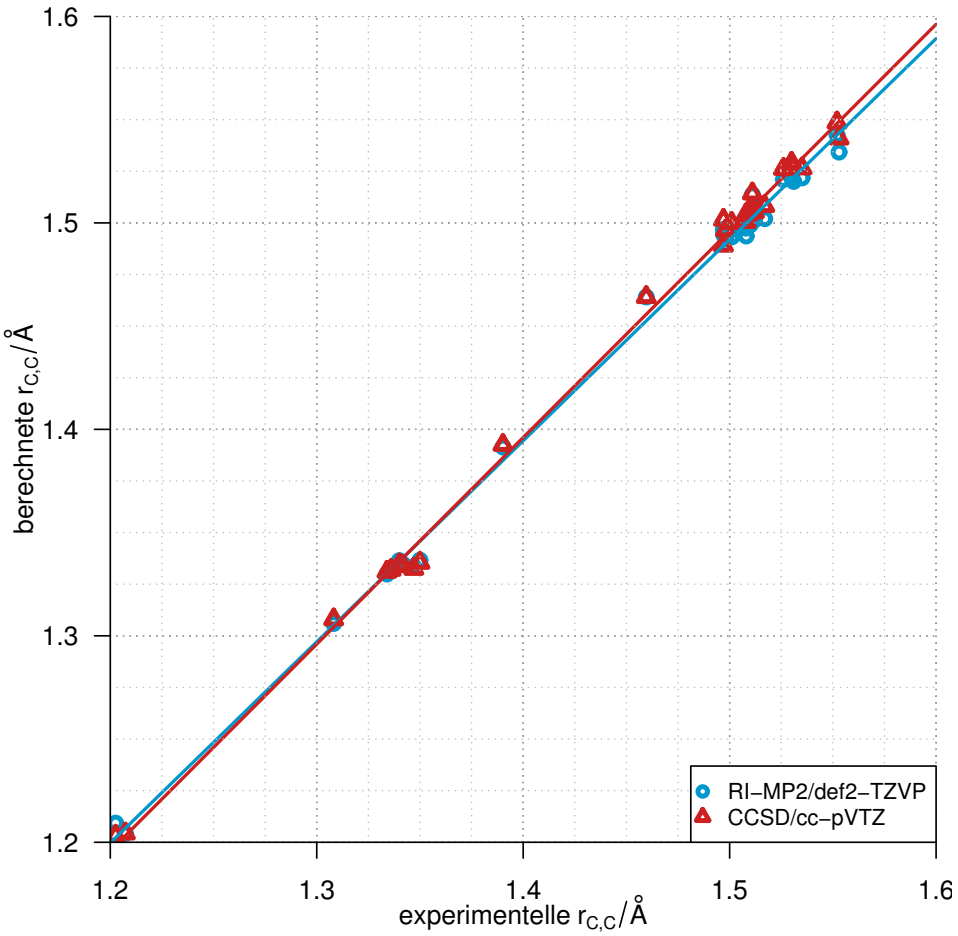


Abbildung 6.2.: Korrelation von quantenmechanisch mit der CCSD/cc-pVTZ und RI-MP2/def2-TZVP Methode berechneten und experimentellen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen der Kohlenwasserstoffe **31** – **48**.

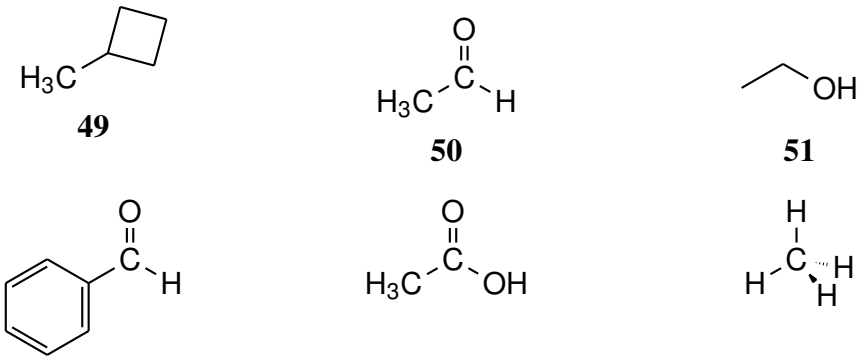
Tabelle 6.1.: Lineare Regression der korrelierten berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen gegen die experimentellen Werte der Verbindungen **31** – **48**

	RI-MP2/def2-TZVP	CCSD/cc-pVTZ
Achsenabschnitt	0.03 (0.01)	-0.00 (0.01)
Steigung	0.97 (0.01)	1.00 (0.01)
R^2	1.00	1.00
Num. obs.	30	30
RMSE	0.01	0.01

Für beide Methoden ergeben sich Werte für die Steigung, den Achsenabschnitt und das Bestimmtheitsmaß, welche den idealen Werten (Steigung = 1, Achsenabschnitt = 0 und Bestimmtheitmaß $R^2 = 1$) nahe sind. Die CCSD/cc-pVTZ Methode liefert wie zu erwarten etwas bessere Ergebnisse. Darum wurde die CCSD/cc-pVTZ Optimierung überall verwendet wo dies möglich war. Die übrigen Strukturen wurden mit der RI-MP2/def2TZVP Methode optimiert.

6.2.2. Strukturoptimierungen von weiteren neutralen Verbindungen

Im Laufe des Projektes wurden noch weitere neutrale Verbindungen (**49** – **57**) berechnet. Dies wurde ebenfalls mit CCSD/cc-pVTZ (Strukturen Schema 6.3) bzw. RI-MP2/def2TZVP (Strukturen Schema 6.4) durchgeführt.

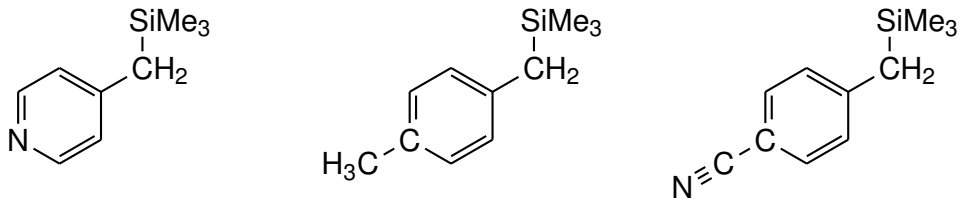


49 **50** **51**

52 **53** **54**

Schema 6.3: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Strukturen **49** – **54**.

Alle optimierten Strukturen sind (lokale) Minima auf der Energiehyperfläche, was durch Frequenzrechnungen (Anzahl an Imaginären Frequenzen = 0) bestätigt wurde.



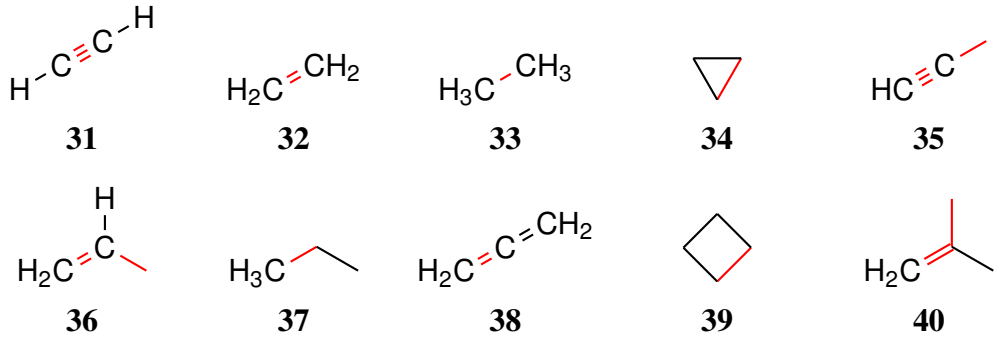
55 **56** **57**

Schema 6.4: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Strukturen **55** – **57**.

6.2.3. Quantenmechanische Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in einfachen Kohlenwasserstoffen

$^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten sind mit experimentellen NMR-Methoden schwer zu bestimmen. Die natürliche Häufigkeit des NMR aktiven Kernes ^{13}C beträgt lediglich 1,07%.[214] Dadurch wird es entweder nötig die Proben bei der Synthese mit ^{13}C anzureichern, die Konzentration des Analyten in der Messlösung zu erhöhen, die Anzahl an Scans zu erhöhen oder spezielle (zeitintensive) Pulssequenzen[e] einzusetzen. Viele Carbokationen als kurzlebige, reaktive Zwischenstufen würden lange Messzeiten nicht überstehen. Quantenmechanische Rechnungen sind in diesen Fällen eine Möglichkeit zur Bestimmung dieser Kopplungskonstanten.

Um die Genauigkeit von berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten zu evaluieren, wurden einige $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenwasserstoffen berechnet und mit experimentellen Daten[f] verglichen.



31 **32** **33** **34** **35**

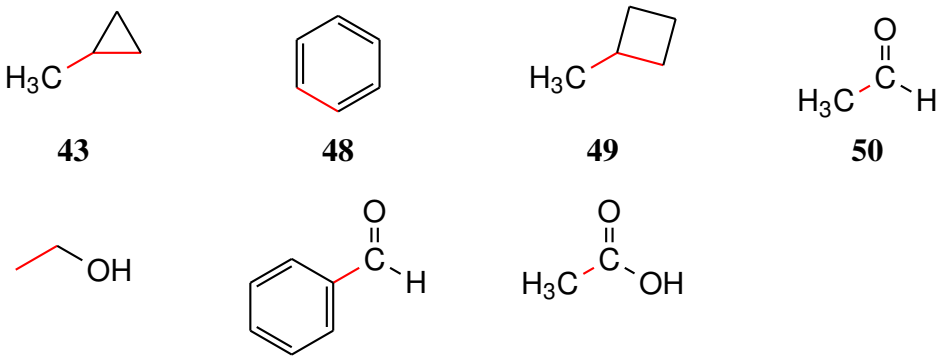
36 **37** **38** **39** **40**

Schema 6.5: Einfache Modell-Kohlenwasserstoffe **31** – **40** für die Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten.

Dazu wurden die Strukturen der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53** (siehe Schema 6.5 und 6.6) mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimiert und die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mittels DFT Methoden sowie mit der SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode berechnet.

[e] z. B. **A**dequate **D**oubl**E** **QUA**ntum **T**ransfer **E**xperiment (ADEQUATE)[215, 216], **I**ncredible **N**atural **A**bundance **D**oubl**E** **QUA**ntum **T**ransfer **E**xperiment (INADEQUATE)[217–219] und ^{1}H detektiertes SQ-SQ Experiment zur Ermittlung von $J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit Vorzeichen (SQSQh)[220]

[f] Aufgrund der Verfügbarkeit, meist Werte aus verschiedenen Lösungsmitteln. vgl. Tabelle 8.61, Seite 182



43 **48** **49** **50**

51 **52** **53**

Schema 6.6: Zusätzliche Modell-Kohlenwasserstoffverbindungen **43**, **48** – **53** zur Evaluierung von Berechnungsmethoden von $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten.

Der größte der vier Beiträge zu $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten, der Fermi Kontakt Term, wird durch die s-Elektronen der Bindung übertragen. Standard Basissätze, welche für die Berechnung von chemischen Fragestellungen konzipiert wurden sind deswegen ungeeignet. Bei diesen sind die s-Orbitale stark vereinfacht und nur die Valenzorbitale genauer beschrieben, da chemische Eigenschaften über die Valenzelektronen Wechselwirkungen beschrieben werden. Für die akkurate Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten ist es notwendig, spezielle Basissätze welche um zusätzliche s-Funktionen erweitert wurden zu verwenden. Die Wahl fiel auf Jensens pcJ-n Basissätze (n=1,2,3,4), da diese bessere Ergebnisse als der aug-cc-pVTZ-J Basissatz versprechen und schneller konvergieren.[185] Diese Basissätze wurden mit dem ωB97XD Funktional[176, 177] kombiniert.[152] Zum Vergleich wurden Rechnungen mit der Becke's 3-Parameter Austausch Hybridfunktional mit der non-local Korrelation des Lee-Yang-Parr's Funktionals (*hybrid* DFT Methode) (B3LYP)/pcJ-3 Methode durchgeführt. Um einen Vergleich zwischen einem großem Valenzbasissatz und Basissatz mit zusätzlichen s-Orbitalen ziehen zu können wurde Dunnings cc-pVTZ Basissatz mit zusätzlichen s-Funktionen für das Kohlenstoffatom ergänzt (cc-pVTZ-su, H und O mit cc-pVDZ) und mit den Ergebnissen der quadruple ζ-Variante cc-pVQZ mit B3LYP verglichen.

In der Program Suite Gaussian ist eine Option implementiert (keyword = mixed) welche es ermöglicht ohne die manuelle Eingabe von Koeffizienten vorhandene Basissätze mit s-Funktionen zu ergänzen.[187] Diese Option wurde auf cc-pVDZ und cc-pVTZ angewendet und die Basissätze uG-w bzw. uTZ-w erhalten.

Für die SOPPA(CCSD)-Rechnungen wurde auf den aug-cc-pVTZ-J Basissatz für die Kohlenstoffatome zurückgegriffen. Die Wasserstoffatome und andere Heteroatome wurden mit cc-pVDZ beschrieben. Die Verwendung von unterschiedlichen Basissätzen für unterschiedliche Atome ermöglicht es, bestimmte Atome mit einem großen genauen Basissatz zu beschreiben und weniger interessante Bereiche mit einem kleineren. Damit wird die Rechenzeit verkürzt und auch größere Moleküle der Berechnung zugänglich. Bei der Verwendung von zwei Basissätzen (sogenannte Split-Basis) ist es wichtig, zwei ähnliche Basissätze zu kombinieren um große Basissatz Superpositions Fehler (BSSE) zu vermeiden. Die Kombination aus aug-cc-pVTZ-J und cc-pVDZ wurde von Krivdin et al. bereits erfolgreich für die Berechnung von $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten eingesetzt.[221] Beim aug-cc-pVTZ-J Basissatz handelt es sich um einen augmentierten[g] und mit zusätzlichen s-Funktionen angereicherten cc-pVTZ Dunning Basissatz, der speziell für die Berechnung von Kopplungskonstanten erstellt wurde.[188–195]

Die Berechnung der $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Benzaldehyd **52** ist aufgrund der Größe des Moleküls auf dem SOPPA(CCSD) Level mit der verwendeten aug-cc-pVTZ-J Basis zu rechenintensiv und wurde deshalb bei den Auswertungen der SOPPA(CCSD) Methode nicht berücksichtigt. Die Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten mit CCSD-Methoden führt zu akkuraten Ergebnissen, jedoch sind dafür große Basissätze nötig was die Anwendung auf kleine Moleküle beschränkt.[152, 186, 222–226]

Die genaue Berechnung von $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungkonstanten von Dreifachbindungen gestaltet sich schwierig (siehe Abbildung 6.3).[115, 152] Die carbokationischen Strukturen welche im Laufe der Arbeit untersucht werden enthalten keine Dreifachbindungen, weshalb die Dreifachbindungen für die folgende Analyse vernachlässigt wurden.

Für eine komplette Übersicht der berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten siehe Tabelle 8.61 im Anhang auf Seite 182. In Abbildung 6.4 sind die Mittlere Deviation (MD) und MAA-Werte der berechneten $^{1}J_{(C,C)}$-Kopplungskonstanten abgebildet. Alle MAA liegen zwischen 1.4 – 3.2 Hz. Bis auf die Berechnungen der $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten welche mit der B3LYP/pcJ-3 Methode durchgeführt wurden, werden die numerischen Größen der Kopplungskonstanten von den getesteten DFT-Methoden zu klein berechnet. Dass die MD und MAA-Werte für

[g] Addition von diffusen Funktionen. s/p-Orbitale mit kleinem Bahndrehimpulsen und sehr kleinen Orbitalkoeffizienten.

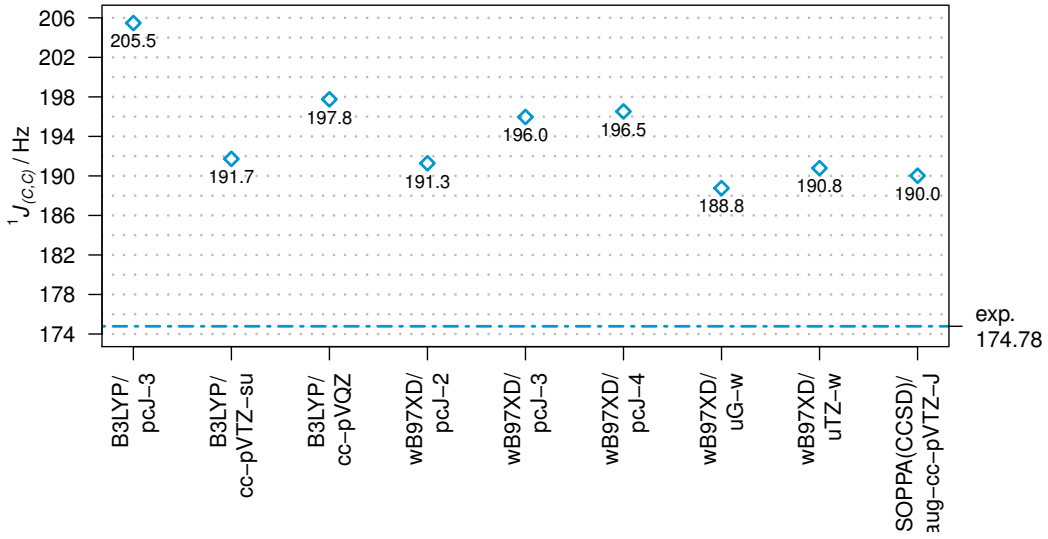


Abbildung 6.3.: Mit DFT und SOPPA(CCSD) Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Ethin **31**.

jede Methoden betragsmäßig sehr ähnlich sind und die Standardabweichung klein ist, lässt auf systematische Fehler schließen. Bei den Ergebnissen mit dem B3LYP Funktional und den Dunning Basissätzen (cc-pVTZ-su und cc-pVQZ), zeigt sich, dass die Addition von zusätzlichen kernnahen s-Funktionen die Genauigkeit eher verbessert als die Vergrößerung des Basissatzes zu einem quadruple-ζ Basissatz.

Dies wird jedoch durch die mit ωB97XD/pcJ-n berechneten Werte etwas relativiert. Die Ergebnisse mit dem triple-ζ Basissatz pcJ-2 sind die Schlechtesten im ganzen Testfeld und erst durch die Verwendung eines quadruple-ζ Basissatzes pcJ-3 wird die Genauigkeit deutlich erhöht. Die mit der quintuple-ζ Basis pcJ-4 berechneten Ergebnisse sind jedoch wieder nur marginal akkurater als die mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten Ergebnisse. Daraus lässt sich schließen, dass eine Kombination aus angereicherten s-Funktionen und ausreichenden p-Funktionen (Triple/quadruple-ζ-Basissatz) für die akkurate Berechnung von Spin-Spin Kopplungskonstanten mit DFT-Methoden nötig ist.

Die Verwendung des keywords 'mixed'[187] liefert mit der double-ζ Basis cc-pVDZ (uG-w) und dem ωB97XD Funktional ähnliche Ergebnisse wie B3LYP/cc-pVQZ jedoch bei geringerem Rechenaufwand. Anders als bei Jensens pcJ-n Basisätzen bringt die Vergrößerung der Basis auf cc-pVTZ (uTZ-w) keine Verbesserung der Ergebnisse.

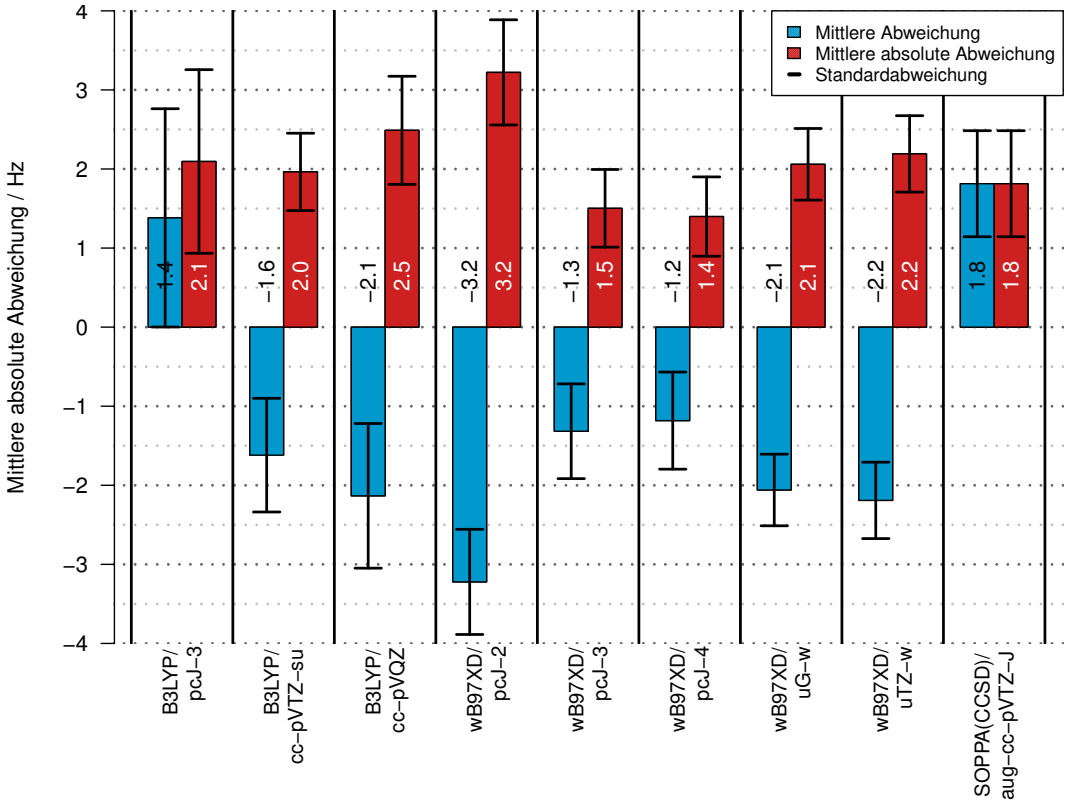


Abbildung 6.4.: MD and MAA der DFT und SOPPA(CCSD)/auzg-cc-pVTZ-J berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53** ohne Dreifachbindungen.

Die unterschiedlichen Ergebnisse von B3LYP/pcJ-3 und ωB97XD/pcJ-3 machen deutlich, dass nicht nur die Basissätze einen Einfluss auf die Berechnung von Kopplungskonstanten haben, sondern auch die Wahl des Funktionals eine bedeutende Rolle spielt. Der Grund für die besseren Ergebnisse des ωB97XD Funktionals dürfte an der Berücksichtigung von long-range Wechselwirkungen (LRC) liegen.[227, 228] Die Verwendung von Dispersionskorrekturen bringt hingegen nur eine marginale Verbesserung.[152] Die Standardabweichungen aller Methoden, mit Ausnahme von B3LYP/pcJ-3, liegen unter 1 Hz und zeigen eine enge Verteilung der Fehler um die Mittelwerte MD bzw. MAA an.

Die mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten korrelieren wenig mit den mit der CCSD/cc-pVTZ Methode berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen (Abbildung 8.64 Seite 186). Es ist trotzdem ein Trend zu erkennen, dass mit kürzeren Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen die

Kopplungskonstanten größer werden und elektronische Effekte von Substituenten können der Grund für die Abweichungen der Korrelation sein.

Um die beiden Methoden ωB97XD/pcJ-3 und SOPPA(CCSD)/aug-ccpVTZ-J vergleichen zu können, wurden die quantenmechanisch berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten gegen die experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten aufgetragen und eine Lineare Regression durchgeführt.

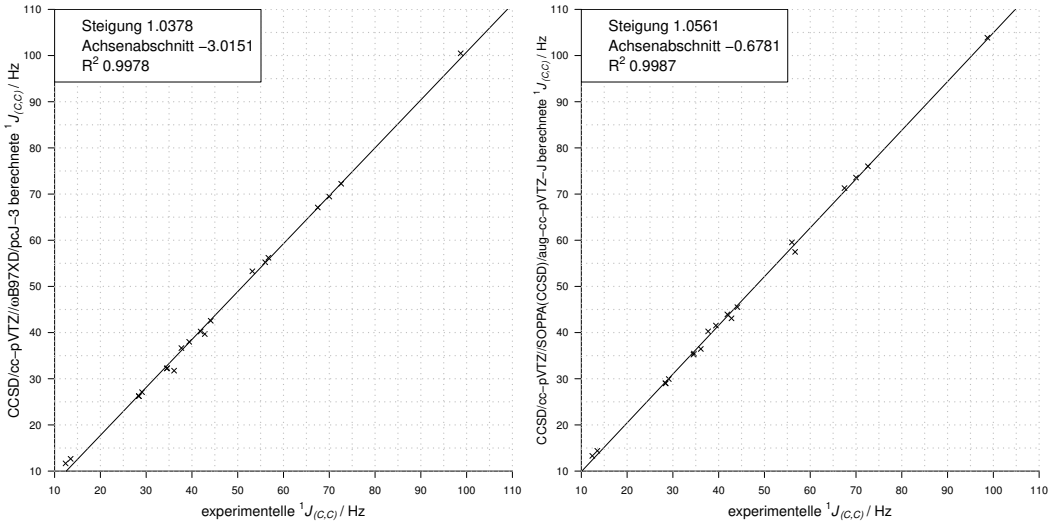


Abbildung 6.5.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 (links) und CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-ccpVTZ-J (rechts) berechnen $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentellen Werten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**.

Die berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in Abbildung 6.5 korrelieren linear mit den literaturbekannten experimentellen Werten. Im Bereich der Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindungen von 0 – 45 Hz werden die Kopplungen von den quantenmechanischen Methoden im Vergleich zum experimentellen Wert unterschätzt. Die Werte der $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen (ca. 50 – 80 Hz) werden von beiden Methoden akkurat beschrieben. Dies spiegelt sich auch in den Werten für Steigung und Achsenabschnitt der linearen Regression in Tabelle 6.2 wieder.

Die Ergebnisse der SOPPA(CCSD) Rechnungen sind vergleichbar mit DFT Ergebnissen. Es fällt jedoch auf, dass die beiden MD und MAA Werte exakt gleich sind (MD = 1.8 Hz bzw. MAA = 1.8 Hz siehe Abbildung 6.4). Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu den meisten DFT-Methoden, welche dazu tendieren die Kopplungskonstanten zu unterschätzen, alle mit der SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode

Tabelle 6.2.: Lineare Regression der berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentellen Werten der Verbindungen **31** – **40**, **43** und **48** – **53**

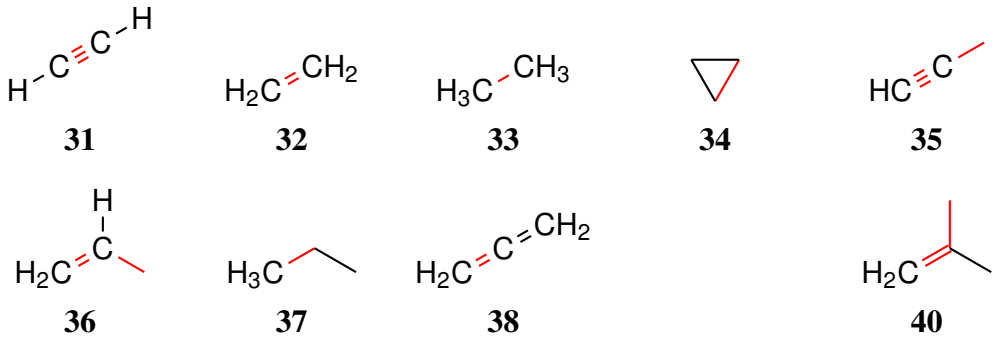
	ωB97XD/pcJ-3	ωB97XD/uTZ-w	SOPPA(CCSD)/ aug-cc-pVTZ-J
Achsenabschnitt	-3.02 (0.57)	-2.81 (0.56)	-0.68 (0.45)
Steigung	1.04 (0.01)	1.01 (0.01)	1.06 (0.01)
R^2	1.00	1.00	1.00
Num. obs.	20	20	19
RMSE	1.05	1.03	0.84

berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungkonstanten überschätzt wurden. Analog zu den DFT-Methoden lässt dies auf einen systematischen Fehler schließen. Die lineare Regression mit den experimentellen Werten in Tabelle 6.2 hat wie zu erwarten eine positive Steigung, jedoch einen negativen Achsenabschnitt.

6.2.3.1. Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) zu Spin-Spin Kopplungskonstanten

Um einen Grund für die Abweichung der berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Dreifachbindungen von den experimentellen Werten zu finden und die Genauigkeit der berechneten Kopplungskonstanten weiter zu verbessern, wurden die Zero-Point Vibrational Corrections, Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) der $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten berechnet. Diese Rechnungen wurden mit den Programmen Dalton2011[167] oder Dalton2013[168] durchgeführt. Das ωB97XD Funktional welches erfolgreich für die Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Einfach und Doppelbindungen eingesetzt wurde, ist in Dalton nicht verfügbar und das Basissatzformat der EMSL[179, 180] ist für Dalton2011 fehlerhaft, so dass auf andere Funktionale und Basissätze zurückgegriffen werden musste, welche in der Literatur bereits zur Berechnung von Kopplungskonstanten verwendet wurden.[153, 154, 229, 230]

Als Testmoleküle wurden die in Schema 6.1 verwendeten Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Cyclobutans **39** verwendet, welches aufgrund der D_{2d}-Symmetrie bei der Berechnung Probleme verursachte[231] (siehe Schema 6.7). Alle Strukturen wurden mit CCSD/cc-pVTZ optimiert und sind Minima auf der Energiehyperfläche.



Schema 6.7: Kohlenwasserstoffe **31** – **38** und **40** für die Berechnung von $^{1}J_{(C,C)}$ ZPVC.

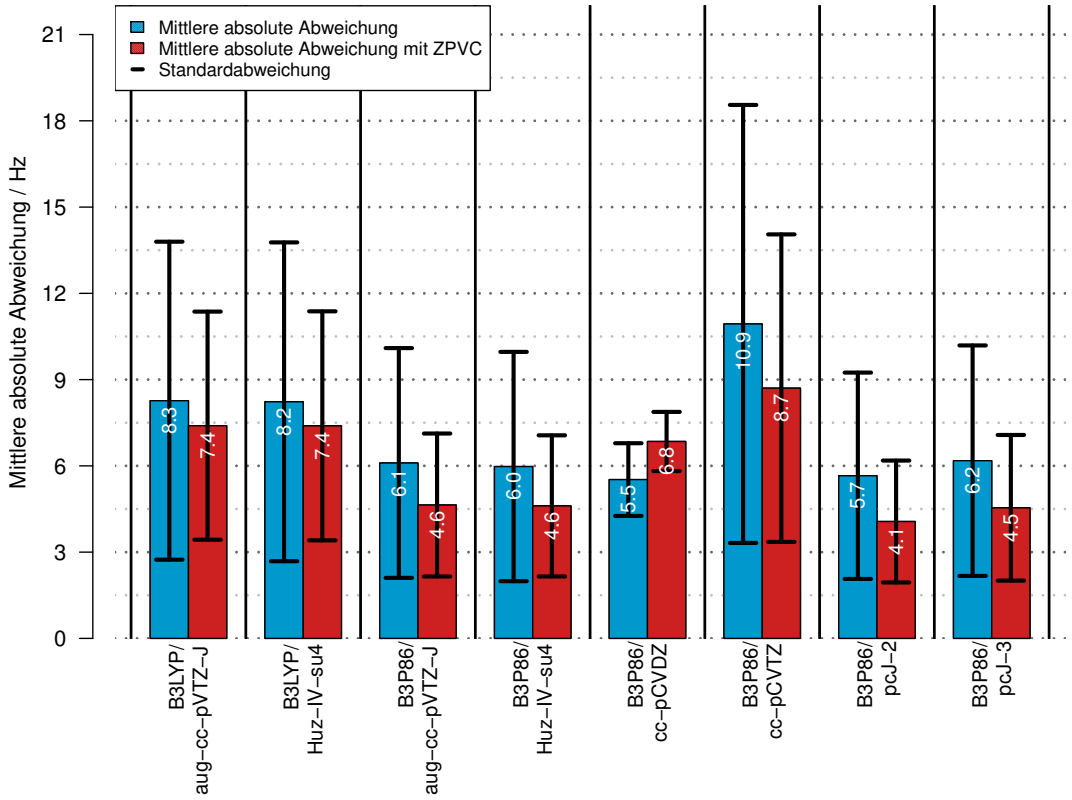


Abbildung 6.6.: MAAs der DFT berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Kohlenwasserstoffe **31** – **38** und **40**.

Das Einbeziehen der Werte für die Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindungen in die MAA Werte der berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten führt aufgrund der hohen Abweichung zu größeren

MAA Werten (Abbildung 6.6). Jedoch verringern die ZPVC die Abweichung in fast allen Methoden im Mittel um 1 bis 2 Hz.

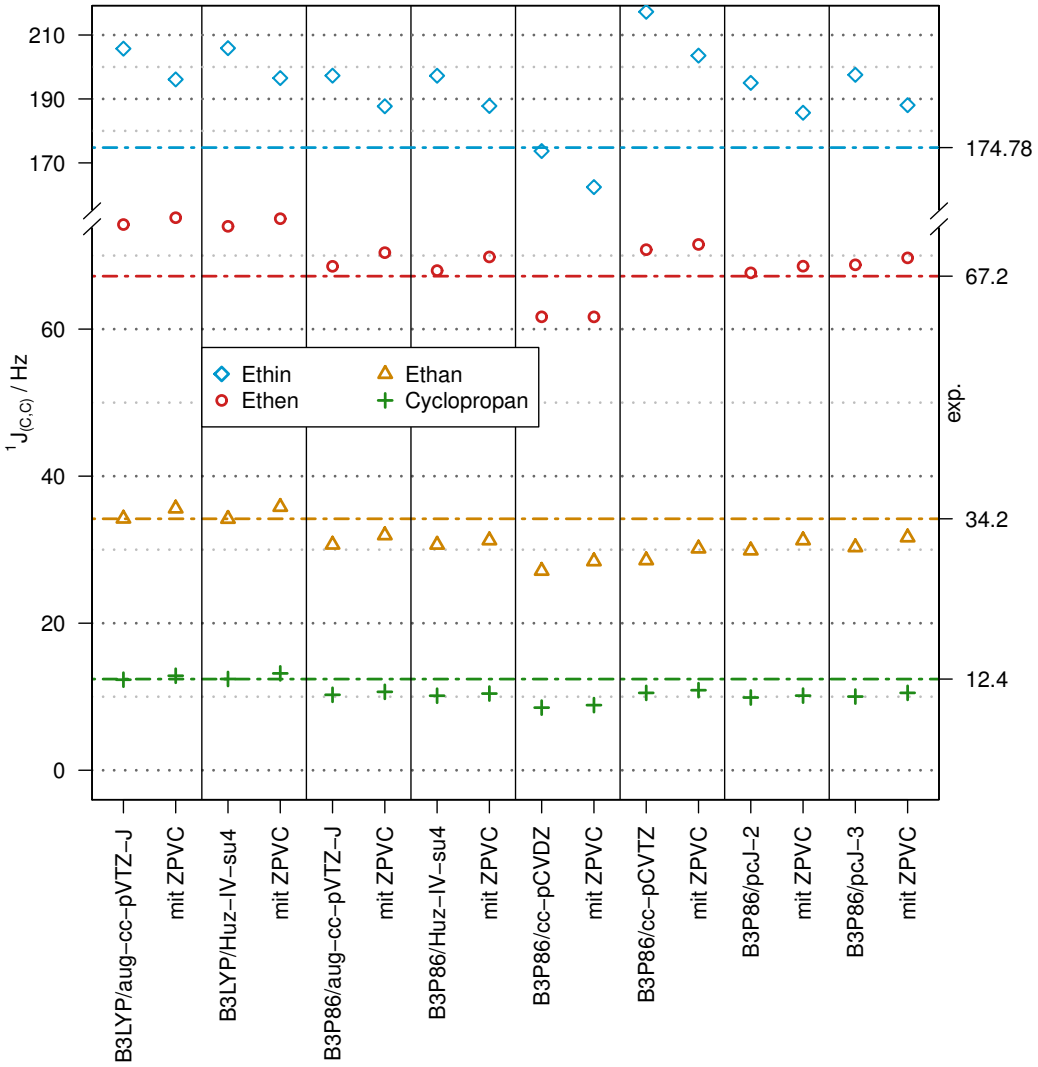


Abbildung 6.7.: Mit DFT-Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und Kopplungskonstanten mit ZPVC der Kohlenwasserstoffe **31** – **34**.

In Abbildung 6.7 sind die berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und die Kopplungskonstanten mit ZPVC sowie die experimentell bestimmten Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **34** dargestellt. Von allen in Abbildung 6.7 dargestellten DFT-Methoden werden die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Einfachbindungen (Bereich 0 – 40 Hz) eher unterschätzt, wohingegen die $^1J_{(C,C)}$ von Doppel- und Dreifachbindungen tendenziell eher überschätzt werden. Der ZPVC Bei-

trag zur $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante von Einfachbindungen führt meist zu einer leicht verbesserten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wohingegen bei Doppelbindungen die Übereinstimmung abnimmt. Bei Dreifachbindungen ergibt sich die deutlichste Verbesserung durch die Berücksichtigung von ZPVC. So beträgt die mit der Becke's 3-Parameter Austausch Hybridfunktional mit der non-local Korrelation des Perdew86 Funktionals (*hybrid* DFT Methode) (B3P86)/pcJ-3 Methode berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante im Ethin **31** 68.7 Hz und mit ZPVC 69.7 Hz (experimentell 174.78 Hz[232]). Die Abweichung vom experimentellen Wert ist jedoch weiterhin signifikant. Damit wären eine ungenügende Beschreibung der Elektronenkorrelation in der elektronenreichen Dreifachbindung[154, 233] oder Triplett Instabilitäten[234] weitere mögliche Gründe für die Abweichung der berechneten Spin-Spin Kopplungskonstante vom experimentellen Wert.

Im Mittel stimmen die mit der B3P86/pcJ-n Methode berechneten Ergebnisse am besten mit den experimentellen Werten überein. Das DFT Funktional B3LYP mit den ebenfalls für die Berechnung von Kopplungskonstanten optimierten Basissätzen aug-cc-pVTZ-J und Huz-IV-su4 sind für Einfachbindungen am genauesten, versagen jedoch bei Mehrfachbindungen. Interessanterweise kehrt sich dieses um, wenn das B3LYP Funktional anstelle der B3P86 Funktionals verwendet wird. Die Core-Valenz Basissätze cc-pCVDZ und cc-pCVTZ sind für die Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten ungeeignet.

Um die mit Dalton berechneten Kopplungskonstanten mit den Ergebnissen aus Gaussian und dem ωB97XD Funktional (Abbildung 6.4) vergleichen zu können, wurden die Moleküle mit Dreifachbindungen (Ethin **31** und Propin **35**) aus den Ergebnissen, welche mit Dalton erhalten entfernt. Das Diagramm in Abbildung 6.8 zeigt die Abweichungen (MAA-Werte) der mit Dalton berechneten Einfach- und Doppelbindungen von den experimentellen Werten.

Die Berücksichtigung von ZPVC bei $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Einfach- und Doppelbindungen hat einen geringen Einfluss auf die Genauigkeit der berechneten Kopplungskonstanten, da die ZPVC in diesen Bindungen relativ klein sind. Alle getesteten Methoden haben mindestens eine um $\sim$ 1 Hz größere mittlere absolute Abweichung als bei der Verwendung des ωB97XD Funktionals mit pcJ-n Basissätzen (siehe Abbildung 6.4 in Abschnitt 6.2.3). Dreifachbindungen profitieren von der Berücksichtigung von ZPVC. Der ZPVC Beitrag zu einer Dreifachbindung beträgt $\sim$ 10 Hz.

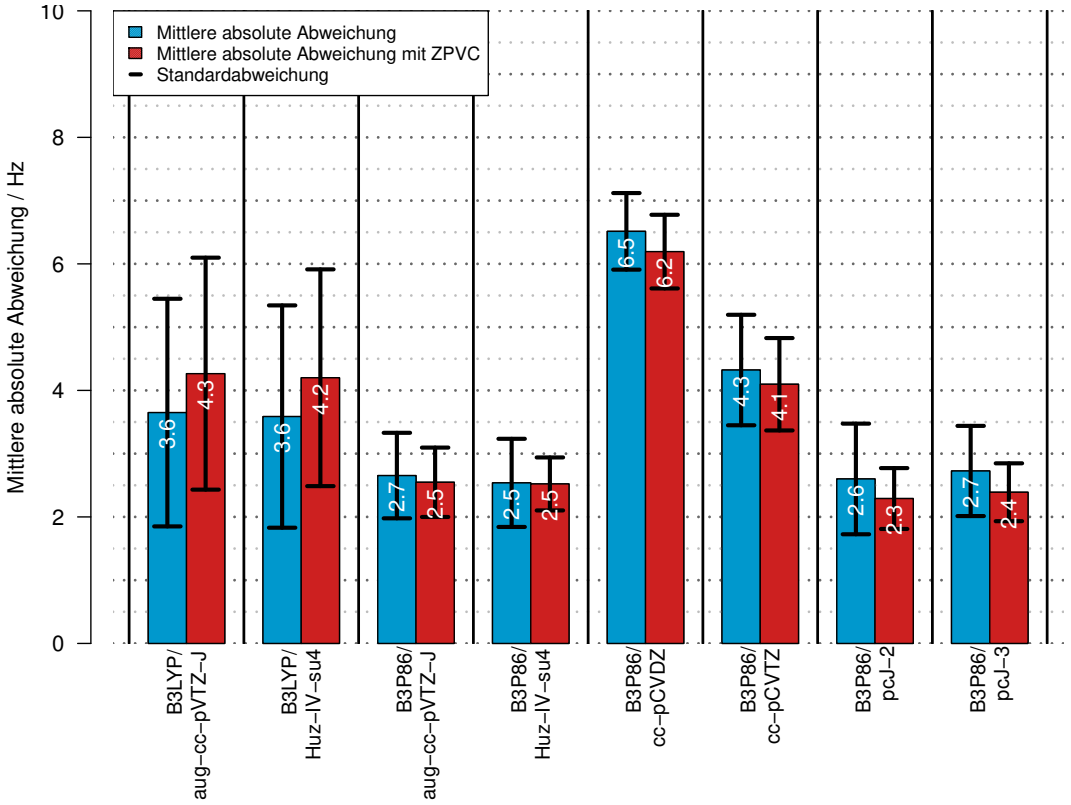


Abbildung 6.8.: DFT berechnete MAAs der $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **38** und **40** ohne Dreifachbindungen.

6.2.3.2. Zusammenfassung zur Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in einfachen Kohlenwasserstoffen

$^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenwasserstoffen können mit DFT-Methoden akkurat berechnet werden. Dabei ist die Berechnung von Einfach- und Doppelbindungen problemlos und erfolgt in hoher Übereinstimmung mit experimentellen Daten. $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Dreifachbindungen hingegen weichen um $\geq$ 10 Hz ab. Ein Grund sind die Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten welche für Dreifachbindungen im Bereich von 10 Hz liegen und somit einen Teil der Abweichung erklären. Für Einfach- und Doppelbindungen hingegen sind diese (vernachlässigbar) klein (Abschnitt 6.2.3.1). Die numerische Größe von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten hängt (indirekt) von der Bindungslänge ab (vgl. Abbildung 8.64 auf Seite 186). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen der Dreifachbindungen

werden von der CCSD/cc-pVTZ Methode genau berechnet und sind den experimentellen Werten ähnlich (vgl. Tabelle 8.14 auf Seite 143), so dass die Geometrie als Ursache für die Abweichung ausscheidet. Die mangelnde Beschreibung der Elektronenkorrelation von DFT-Methoden der elektronenreichen Dreifachbindungen könnte ebenfalls ein möglicher Grund für die Abweichung der mit den DFT-Methoden berechneten Spin-Spin Kopplungskonstanten sein. Die Rechnungen mit der SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode weichen jedoch ebenfalls um mehr als 10 Hz vom experimentellen Wert ab (Tabelle 8.61).

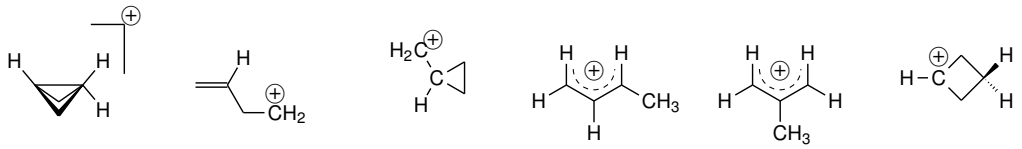
Die Verwendung von speziellen Basissätzen, welche mit kernnahen s-Funktionen angereichert wurden ist für die akkurate Berechnung von $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit quantenmechanischen Methoden von entscheidender Bedeutung. Auch die Wahl des Funktionals hat einen Einfluss. So sind die pcJ-n Basissätze für die Verwendung mit B3LYP weniger geeignet. Liefern mit den ωB97X/ωB97XD Funktionalen, höchstwahrscheinlich durch die Weitbereichskorrekturen (LRC), hingegen gute Ergebnisse.

Wenn $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenstoff-Kohlenstoff Dreifachbindungen berechnet werden sollen, verbessert die Berücksichtigung von ZPVC die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Diese Rechnungen sind in der Regel recht aufwendig und nur für kleinere Moleküle anwendbar.

7. Das Bicyclobutoniumion und isomere $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen

7.1. Einführung

Beim Bicyclobutonium **9** handelt es sich um eine Struktur des $[C_4H_7]^{\oplus}$ Kations welches in einem sehr schnellen Gleichgewicht mit dem Cyclopropylmethylkation **27** steht. Die Mittelung von ^{13}C Resonanzen für die Methylen- und Methineinheiten in Lösung verhindert die eindeutige Zuordnung der experimentellen ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen.[135] Selbst bei sehr niedrigen Temperaturen in Festphase unter ^{13}C-CP-MAS-NMR (Cross-Polarisation-Magic Angle Spinning-NMR) Bedingungen kann die schnelle Umlagerung nur unzureichend verlangsamt werden.[136] Frühere quantenmechanische Rechnungen berechneten je nach verwendeter Methode, entweder das Bicyclobutoniumion **9** oder das Cyclopropylmethylkation **27** als Minimum auf der Energiehyperfläche.[140–145]



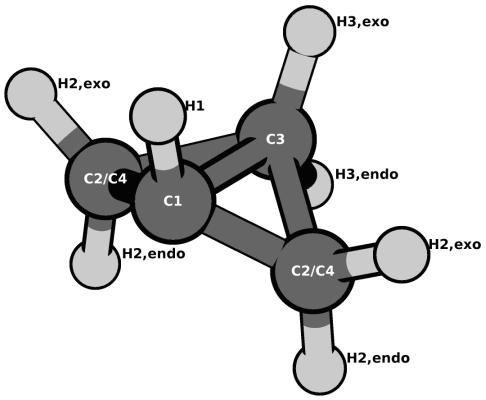
9 **25** **27** **28** **29** **58**

Schema 7.1: Isomere $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58**.

7.2. Ergebnisse und Diskussion

7.2.1. Optimierung des Bicyclobutoniumions 9 und isomerer Strukturen

Um die flache Energiehyperfläche der $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen mit quantenmechanischen Methoden untersuchen zu können, wurden die isolierten Strukturen der Carbokationen (Schema 7.1) optimiert. Zur Optimierung und Frequenzrechnung wurde die CCSD/cc-pVTZ Methode verwendet. Die optimierte Struktur und Strukturdaten des Carbokations **9** sind in Abbildung 7.1 dargestellt.



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0838	$C^1C^2C^3$	64.6
$C^2H^{2,endo}$	1.0810	$C^2C^3C^1$	51.3
$C^2H^{2,exo}$	1.0799	$C^2C^1C^3$	64.1
$C^3H^{3,endo}$	1.0822	$C^1C^3H^{3,endo}$	132.1
$C^3H^{3,exo}$	1.0774	$C^1C^3H^{3,exo}$	110.8
C^1C^3	1.6520	$C^3C^1H^1$	110.5
C^1C^2	1.4282	$C^1C^2H^{2,endo}$	117.9
C^2C^3	1.6447	$C^1C^2H^{2,exo}$	115.1

Abbildung 7.1.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur des Bicyclobutoniumions **9**, Bindungslängen und Winkel (C_S-Symmetrie).

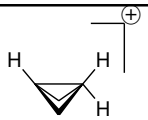
Die Bindungslänge der Brückenbindung zwischen C^1C^3 beträgt 1.652 Å und ist damit im Bereich von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen (Ethan **33** = 1.54 Å[205, 206], $r_{(C^2,C^3)}$ in 1,1-Di-*tert*-butyl-2,2-diphenyl-3,8-dichloro-cyclobuta[b]naphthalin **59** = 1.729 Å[235] Schema 8.23, Seite 200). Auch die Bindungswinkel am Kohlenstoffatom C^1 deuten auf eine bindende Wechselwirkung zwischen C^1 und C^3 hin. $C^1/C^2/C^4$ und H^1 liegen nicht wie bei einem sp^2 hybridisierten C^1-Atom zu erwarten in einer Ebene, sondern H^1 ist aus der Ebene heraus in Richtung C^3 verschoben.

7.2.2. Berechnungen zur Potentiellen Energiehyperfläche von Bicyclobutoniumionen und isomeren Strukturen

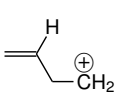
Die beiden isomeren Carbokationen **9** und **27** befinden sich in einem schnellen Gleichgewicht auf einer flachen potentiellen Energiehyperfläche. Aufwendige Rechnungen zur Energie dieser beiden Carbokationen wurden von Olah et al. 2008 publiziert.[141] Die Strukturen wurden mit MP2/cc-pVTZ optimiert und MP4(SDTQ) /cc-pVTZ Energien mit MP2/cc-pVTZ Nullpunktsenergien (Zero-Point Energy, Nullpunktsenergie (ZPE)) berechnet. Die Strukturoptimierung von verbrückten Strukturen mit MP2 Methoden hat den Nachteil, dass die Verbrückung meistens überschätzt wird, d.h. die Bindungslänge der Brückenbindung (Bindung C^1C^3 im Bicyclobutoniumion **9**) wird zu kurz berechnet.[207–213] Die Verwendung von Coupled Cluster Methoden zur Strukturoptimierung sollte die Verbrückung weniger überschätzen und ermöglicht es damit, genauere Strukturen und Energien (SPE) für die optimierten Carbokationen zu berechnen.

Tabelle 7.1.: Berechnete relative Energien der CCSD/cc-pVTZ optimierten $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58** in kcal/mol sowie die MP2/cc-pVTZ berechneten Nullpunktsenergien (ZPE).

Verbindung	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	CCSD/cc-pVTZ inkl. ZPE / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 inkl. ZPE / kcal/mol
9	62.2	0.00	0.00	0.00	0.00
25	58.4	25.24	25.67	21.48	21.91
27	61.6	-0.35	0.09	-0.93	-0.50
28	60.9	-9.92	-9.33	-11.21	-10.62
29	60.9	0.42	1.16	-0.85	-0.11
58	59.1	15.22	15.05	12.13	11.96



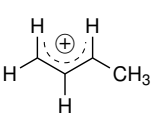
9



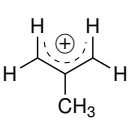
25



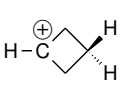
27



28



29

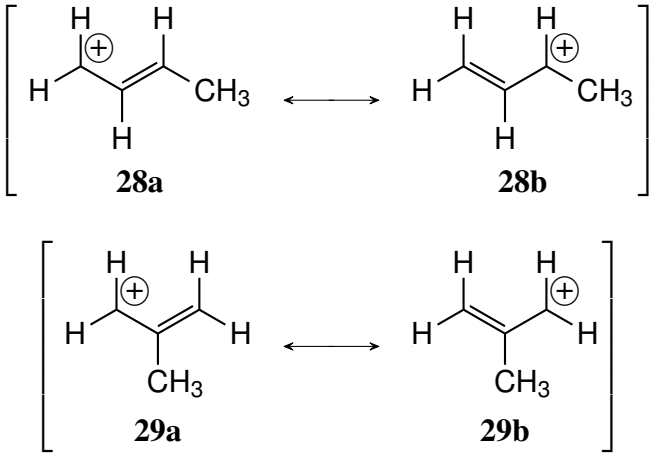


58

In Tabelle 7.1 sind die mit den CCSD/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ Methoden berechneten, zum Bicyclobutoniumion **9** relativen Energien und mit der MP2/cc-pVTZ berechneten ZPE der isomeren $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58** (Schema 7.1) dargestellt.

Von den untersuchten Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58** ist das *(E)*-But-2-en-1-yliumkation **28** energetisch am günstigsten. Es ist mesomeriestabilisiert (Schema 7.2) und kann durch zwei mesomere Resonanzgrenzstrukturen **28a** und **28b** beschrieben werden. Die Resonanzgrenzstruktur **28b** hat die Struktur eines sekundären Carbokation. Die Resonanzgrenzstruktur **28b** ist durch die hyperkonjugative Stabilisierung der Methylgruppe und die mesomere Stabilisierung der π-Bindung energetisch günstiger als die Resonanzgrenzstruktur **28a**, welche der Struktur eines primären Carbokations entspricht und nicht durch eine Methylgruppe hyperkonjugativ stabilisiert wird.

Das 2-Methyl-propenyliumkation **29** ist ebenfalls mesomeriestabilisiert. Im Unterschied zum *(E)*-But-2-en-1-yliumkation **28** ist dieses mesomere Gleichgewicht jedoch entartet ($E_{\mathbf{29a}} = E_{\mathbf{29b}}$) und die beiden Resonanzgrenzstrukturen sind gleich und entsprechen der Struktur eines primären Carbokations.

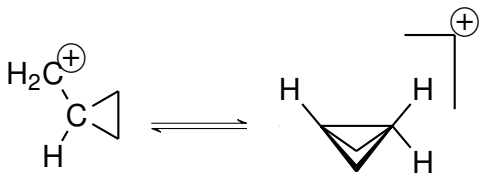


Schema 7.2: Mesomeriestabilisierung im *(E)*-But-2-en-1-yliumkation **28** und 2-Methyl-propenyliumkation **29**.

Auf der Energiehyperfläche der $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen wurde das *anti*-Homoallylkation[a] **25** als energetisch am höchsten berechnet. Es handelt sich um ein primäres, nicht mesomeriestabilisiertes Kation. Das hypothetische, planare Cyclobutylkation **58** (NImag=2) ist als sekundäres Kation durch zwei Methyleneinheiten hyperkonjugativ stabilisiert (relativ fixierte Diederwinkel) und stabiler als das *anti*-Homoall-

[a]Das *syn* Konformer und eine etwas stabilere C_1-symmetrische Form[133] wurden vernachlässigt.

ylkation **25**, welches nur durch eine Methyleneinheit hyperkonjugativ stabilisiert wird.



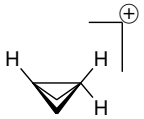
27 **9**

Schema 7.3: Gleichgewichtsreaktion für die Isomerisierung von **27** zu **9**.

Das Bicyclobutoniumion **9** befindet sich auf einer flachen Energiehyperfläche in einem dreifach entartetem Gleichgewicht (Schema 8.24, Seite 200) mit dem Cyclopropylmethylkation **27**. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Carbokationen für die Berechnungen mit der CCSD/cc-pVTZ Methode beträgt -0.35 kcal/mol und bevorzugt das Cyclopropylmethylkation **27**. Die CCSD-F12/aug-cc-pVTZ Methode bevorzugt mit einem Energieunterschied von 0.09 kcal/mol das Bicyclobutoniumion **9**. Die mit der MP2/cc-pVTZ Methode berechnete Nullpunktsenergie (ZPE) ist für das Cyclopropylmethylkation **27** um 0.6 kcal/mol geringer als die Nullpunktsenergie des Bicyclobutoniumions **9**. Mit den Nullpunktsenergien (ZPE) verändert sich der Energieunterschied der beiden Carbokationen auf -0.93 kcal/mol (CCSD/cc-pVTZ Methode) bzw. -0.5 kcal/mol (CCSD-F12/aug-cc-pVTZ Methode) zu Gunsten des Cyclopropylmethylkations **27**. Der Grund für die höhere Nullpunktsenergie des Bicyclobutoniumions **9** ist die höhere Ringspannung durch zwei annelierte Dreiringe im Vergleich zum Cyclopropylmethylkation **27**, welches einen Dreiring enthält und somit weniger gespannt ist.[236] Der energetische Unterschied zwischen dem Bicyclobutoniumion **9** und dem isomeren Cyclopropylmethylkation **27** ist so gering, dass er (fast) im Fehlerbereich der verwendeten Rechenmethoden liegt.[237–240]

Die im Schema 7.3 gezeigte Gleichgewichtsreaktion kann außer durch die Bildungsenthalpien ΔH^0 auch durch die freie Gibbs-Energie ΔG^0 beschrieben werden. Die thermochemischen Berechnungen werden mit Hilfe einer Frequenzrechnung durchgeführt und sind in Tabelle 7.2 für die Rechnungen mit der CCSD/cc-pVTZ Methode für das Bicyclobutoniumion **9** und Cyclopropylmethylkation **27** aufgeführt.

Tabelle 7.2.: CCSD/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des Bicyclobutoniumions **9** und des Cyclopropylmethylkations **27** in a.u. bei T=298,15 K.

	 **9**	 **27**
ε_0	-155.96073	-155.96128
ε_0 und ZPE	-155.86154	-155.86309
ε_0 und E_{tot}	-155.85701	-155.85816
ε_0 und H_{corr}	-155.85607	-155.85721
ε_0 und G_{corr}	-155.88814	-155.89084
ε_{ZPE}	0.09920	0.09819
E_{tot}	0.10372	0.10313
H_{corr}	0.10466	0.10407
G_{corr}	0.07259	0.07045

ε_0 elektronische Energie
E_{tot} thermale Energie
H_{corr} thermale Korrektur zur Enthalpie
G_{corr} thermale Korrektur zur Freien Energie

Die freie Gibbs-Energie ΔG^0 lässt sich dabei analog der Bildungsenthalpie ΔH^0 berechnen. Dazu wird die Differenz der Energien der Produkte mit den Edukten gebildet.

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{corr}(298K) &= \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{Produkte} - \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{Reaktanten} \\ &= -155.88814 - (-155.890837) \\ &= 0.0027 * 627.51 \\ &= 1.69239\ kcal/mol \end{aligned} \tag{7.1}$$

Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung 7.2[241],

$$\Delta G^0_{corr} = \Delta H^0_{corr} - T\Delta S^0 \tag{7.2}$$

lässt sich durch Umformen ΔS^0 berechnen.

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0_{corr} - \Delta G^0_{corr}}{T}$$
$$\Delta S^0 = -0.00327\ kcal/molK \tag{7.3}$$

Damit kann man ΔG^0 in Abhängigkeit der Temperatur T grafisch darstellen (Abbildung 7.2).

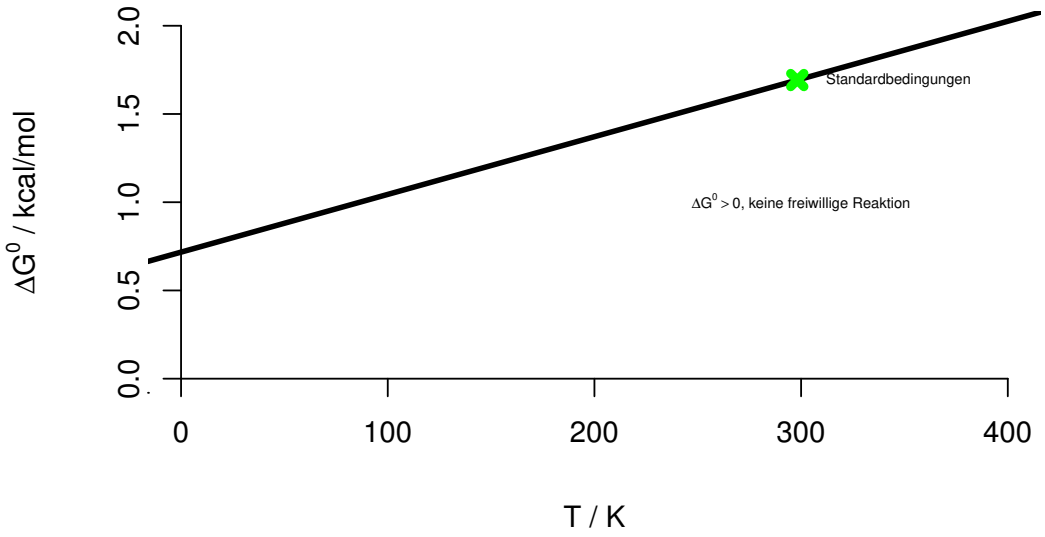


Abbildung 7.2.: Plot der Gibbs-Helmholzgleichung für die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** (CCSD/cc-pVTZ Methode).

Aufgrund der positiven Standardbildungsenthalpie (ΔH^0 = 0.35 kcal/mol, ΔH^0_{corr} (298 K) = 0.72, jeweils CCSD/cc-pVTZ Methode), welche das Cyclopropylmethylkation **27** bevorzugt, ist die freie Gibbs-Energie ΔG^0 bei jeder Temperatur positiv und das Gleichgewicht der Reaktion aus Schema 7.3 liegt auf der Seite des Eduktes **27**. Die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** ist endergonisch ($\Delta G^0 > 0$ kcal/mol) und läuft nicht freiwillig ab. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Eduktes **27**. Durch die negative Entropieänderung ΔS^0 wird die freie Gibbs-Energie ΔG^0 der Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** bei niedrigeren Temperaturen zwar geringer, aber niemals < 0 kcal/mol.

Die Favorisierung des Cyclopropylmethylkations **27** stehen bisherigen Ergebnissen mit der MP2/cc-pVTZ//MP4(SDTQ)/cc-pVTZ (inkl. Nullpunktsenergie ZPE) gegenüber welche das Bicyclobutoniumion **9** als energetisch günstiger berechneten (ΔH^0 = 0.4 kcal/mol[141]). Die thermochemischen Werte der MP2/cc-pVTZ Methode für die Carbokationen **9** und **27** sind in Tabelle 8.24 auf Seite 168 dargestellt. Mit diesen Werten wurde die Gibbs-Helmholtz-Gleichung analog zu den CCSD/cc-pVTZ Rechnungen grafisch in Abbildung 7.3 dargestellt (ΔS^0 = -0.0053 kcal/molK, ΔH^0_{corr}(298 K) = -0.78188 kcal/mol, ΔG^0_{corr}(298 K) = 0.79694 kcal/mol).

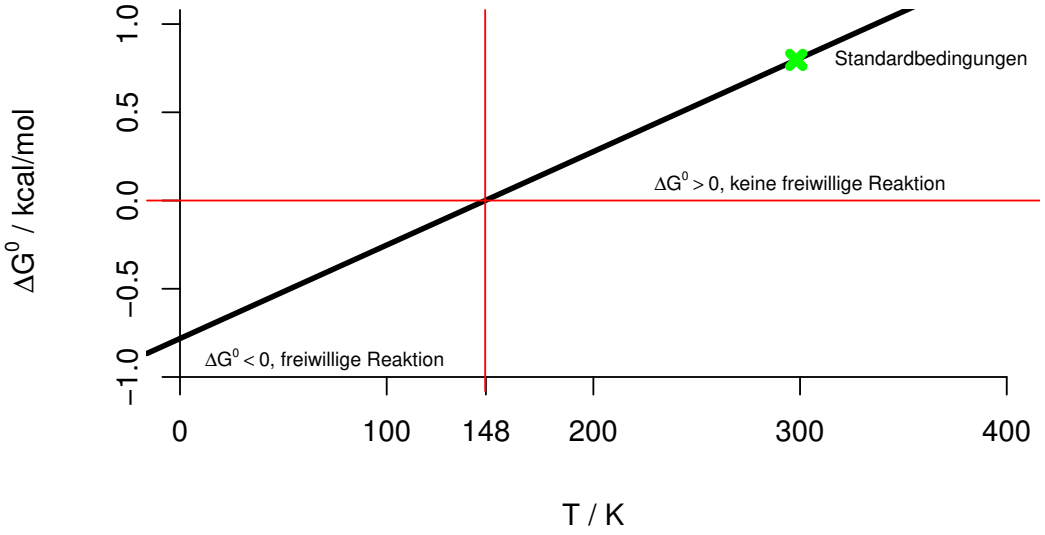


Abbildung 7.3.: Plot der Gibbs-Helmholzgleichung für die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** (MP2/cc-pVTZ Methode).

Bei der Temperatur von 298.15 K (25 °C) ist die freie Gibbs-Energie ΔG^0, trotz negativer Standardbildungsenthalpie ΔH^0, positiv. Der Grund ist die negative Entropieänderung während der Reaktion (ΔS^0 = -0.0053 kcal/molK). Die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** ist endergonisch und läuft nicht freiwillig ab. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Eduktes **27**. Durch die negative Entropieänderung wird die Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** zum Bicyclobutoniumion **9** bei Temperaturen unterhalb von 147.7 K (-125.5 °C) auf die Produktseite zum Bicyclobutoniumion **9** verschoben.

Die Diskrepanz zwischen den thermochemischen Ergebnissen der MP2/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ Methode beruht nicht nur auf der Überschätzung der Verbrückung der MP2 Methode.[207–213] Aufgrund der flachen Energiehyperfläche

kommt es bei der Optimierung mit der CCSD Methode zu Schwierigkeiten. So existiert ein energetisch günstigerer (-1.31 kcal/mol relativ zum Bicyclobutoniumion **9** mit der CCSD/cc-pVTZ Methode) C_S-symmetrischer Übergangszustand **60** (Abbildung 8.56, Seite 163) mit sehr ähnlicher Bicyclobutoniumstuktur. Die imaginäre Schwingung des Übergangszustandes **60** ist mit ($\tilde{\nu}$ = -97.9 cm^{-1}) klein, was auf ein Artefakt[242–246] hindeuten kann.

7.2.3. NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclobutoniumions 9 und isomerer Strukturen

Das ^{13}C-NMR Spektrum des $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokations durch Olah 1972 zeigt lediglich zwei Signale bei 138 und 85 ppm.[19] Temperaturabhängige Messungen zeigen eine Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der beiden Signale.[135] Die experimentell ermittelten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen[135] wurden 2008 mit MP2/cc-pVQZ//CCSD(T)/qzp/tzp berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen verglichen, welche in Abhängigkeit des prozentualen Anteils[b] gemittelt wurden.[141]

Für die in dieser Arbeit mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode berechneten und in Abhängigkeit des prozentualen Anteils gemittelten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen ergeben sich ähnliche Werte wie für die literaturbekannten experimentellen[135] und mit der MP2/cc-pVQZ//CCSD(T)/qzp/tzp[141] Methode bestimmten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen. Mit sinkender Temperatur nimmt der Anteil an Bicyclobutoniumion **9** zu. Dies ist im Einklang mit den thermochemischen Ergebnissen der MP2/cc-pVTZ Methode dieser Arbeit die eine endergonische Reaktion von **27** nach **9** bei Temperaturen unterhalb von 147.7 K (-125 °C) voraussagt. Zwar ist diese Reaktion mit der CCSD/cc-pVTZ Methode exergonisch und das Cyclopropylmethylkation **27** energetisch günstiger, eine mögliche Erklärung ist ein Artefakt in den mit der CCSD/cc-pVTZ optimierten Strukturen.[242–246] Olah führte die Messungen bei höheren Temperaturen im Bereich von 212 – 141 K (-61 – -132 °C) durch als die mit der MP2/cc-pVTZ Methode berechnete Temperatur (147.7 K = -125.5 °C) ab welcher ΔG^0 negativ ist (Abbildung 7.2). Da die Steigung der Geraden (ΔS^0) jedoch sehr flach ist, haben bereits kleine Fehler in der Steigung einen großen Einfluss auf den Schnittpunkt mit der x-Achse. So würde eine geringere freie Reakti-

[b] Jeweils die Methingruppen (1 pro Struktur) und Methylengruppen (3 pro Struktur)

onsenthalpie ΔG^0 oder größere Reaktionsenthalpien ΔH^0 die Temperatur erhöhen bei welcher sich das Vorzeichen von ΔG^0 umkehrt.

Die mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode berechneten und gemittelten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen in Tabelle 7.3 der Methingruppen (CH) weichen um ca. 20 ppm von den experimentellen chemischen Verschiebungen[135] ab. Die Methylengruppen (CH_2) stimmen gut mit den experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen überein. Wird der Basissatz auf dzp geändert, weichen die Methylengruppen (CH_2) um ca. 5 ppm von den experimentellen chemischen Verschiebungen ab, wohingegen die CH-Gruppen besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen (Abweichung ca. 10 ppm, Tabelle 8.27, Seite 169). Olah verwendete für seine Rechnungen tzp oder Split-Basissätze qzp/tzp. Die mit der CCSD(T)/tzp Methode für diese Arbeit durchgeführten Rechnungen sind in Tabelle 8.28 im Anhang dargestellt und weichen ebenfalls für die Methingruppen deutlich vom den experimentellen Daten und von den CCSD(T)/qzp/tzp Ergebnissen von Olah ab. Stimmen jedoch für die Methylengruppen mit den experimentellen und den quantenmechanisch von Olah berechneten chemischen Verschiebungen überein.

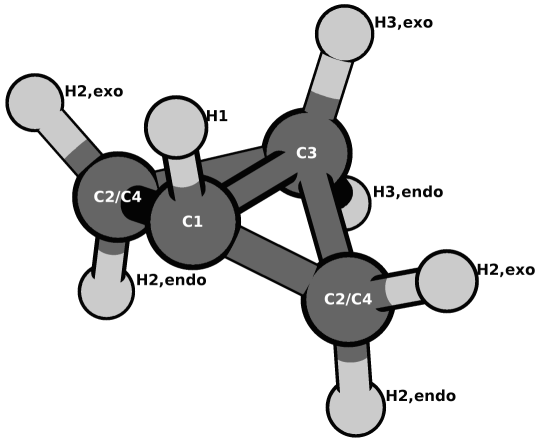
Tabelle 7.3.: CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle, gemittelte ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9** und **27** bei verschiedenen Temperaturen.

T / °C	% Anteil		experimentell / ppm		berechnet/ ppm	
	27	**9**	CH	CH_2	CH	CH_2
-61	16	84	106.8	59.0	124.3	60.2
-70	14	86	107.6	57.5	125.2	58.5
-76	14	86	107.6	57.5	125.2	58.5
-80	13	87	108.0	56.6	125.7	57.6
-88	12	88	108.5	55.6	126.2	56.8
-99	10	90	109.2	54.3	127.1	55.1
-101	10	90	109.4	54.0	127.1	55.1
-107	9	91	109.7	53.5	127.6	54.2
-112	9	91	110.0	53.0	127.6	54.2
-115	8	92	110.3	52.6	128.1	53.4
-127	7	93	111.0	51.4	128.6	52.5
-132	6	94	111.3	50.9	129.0	51.7

Ein Grund für die Abweichung der ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebung des C^1 Atoms im Bicyclobutoniumion **9** ist die verwendete Struktur. Jedoch ist die

von Olah berechnete MP2/cc-pVTZ bzw. MP2/cc-pVQZ Struktur (Tabelle 7.4) der mit CCSD/cc-pVTZ optimierten Struktur in Abbildung 7.1 ähnlich. Die Brückenbindung zwischen C^1 und C^3 ist in der CCSD/cc-pVTZ optimierten Struktur mit 1.6652 Å länger als in der Struktur welche mit der MP2/cc-pVTZ Methode berechnet wurde (1.648 Å[141]). Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der MP2/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode stimmen wie die bisherigen Ergebnisse von Olah gut mit den experimentellen Daten überein (Tabelle 8.30, Seite 171), so dass der Unterschied in der Struktur der Grund für die abweichenden ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der CCSD/cc-pVTZ Struktur ist.

Tabelle 7.4.: MP2/cc-pVTZ[141], MP2/cc-pVQZ[141] und CCSD/cc-pVTZ berechnete Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen des Bicyclobutoniumions **9**.



Bindung	MP2/cc-pVTZ[141] / Å	MP2/cc-pVQZ[141] / Å	CCSD/cc-pVTZ / Å
C^1C^3	1.648	1.643	1.6652
C^1C^2	1.424	1.421	1.4238
C^2C^3	1.657	1.654	1.6550

Der direkte Vergleich der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen mit den experimentell bestimmten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen in Lösung (Abbildung 7.4 d)[135]) und im Festkörper (Abbildung 7.4 e)[136]) zeigt, dass die quantenmechanisch berechneten chemischen Verschiebungen des hyperkoordinierten Kohlenstoff Atoms C^3 im Bicyclobutoniumion **9** (Abbildung 7.4 (b)) gut mit dem experimentellen Wert (Abbildung 7.4 (e)) übereinstimmt.

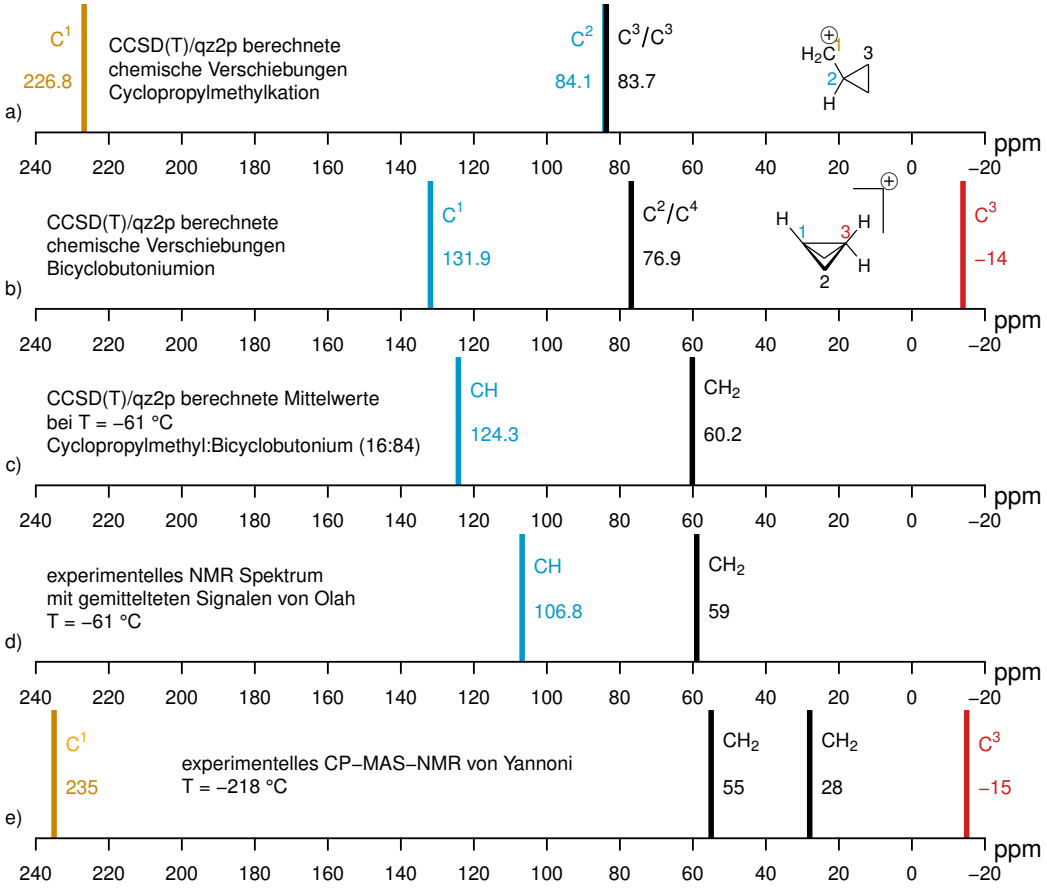


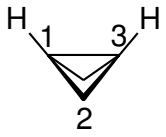
Abbildung 7.4.: CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der Carbokationen **9** und **27**.

Dies gilt ebenfalls für das C^1 Atom des Cyclopropylmethylkations **27** (Abbildung 7.4 (a) und (e)), jedoch nicht für das C^1 Atom des Bicyclobutoniumions **9**. Die MP2/cc-pVQZ//CCSD(T)/qzp/tzp[141] berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des C^1 Atoms im Bicyclobutoniumion **9** beträgt 116.9 ppm und die CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung beträgt 131.9 ppm. Dieser Unterschied ist der Grund für die Abweichung der gemittelten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen, da die berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der CH-Gruppe (MP2/cc-pVQZ//CCSD(T)/qzp/tzp 83.5 ppm[141] und CCSD(T)/qz2p 226.8 ppm) im Cyclopropylmethylkation **27** für beide Methoden gut übereinstimmen.

7.2.4. $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen

Im Kapitel 6.2.3 wurden verschiedene DFT Methoden und die Berechnung von ZPVC für Spin-Spin Kopplungskonstanten evaluiert und miteinander verglichen. Der ZPVC Beitrag zur $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante in Einfach- und Doppelbindungen ist klein (-1.05 – 1.96 Hz). Daher können ZPVC Beiträge zu $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten für Einfach- und Doppelbindungen unter Umständen vernachlässigt werden. So z. B., wenn keine quantitativ akkuraten Ergebnisse gefragt sind, oder die Moleküle für eine Berechnung des ZPVC Beitrags zu groß sind.

Die beiden Methoden ωB97XD/pcJ-3 bzw. SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J können $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen akkurat berechnen (vgl. Kapitel 6.2.3), und wurden in dieser Arbeit für die Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ in $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen verwendet.



44

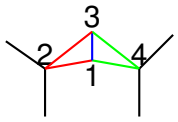
Schema 7.4: Strukturformel des Bicyclo[1.1.0]butans **44**.

Die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante zwischen den Brückenkopfatomen C^1 und C^3 im Bicyclo[1.1.0]butan **44** ist negativ.[152, 247–250] Der Grund für das für $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten unübliche negative Vorzeichen ist die Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Für das Bicyclo[1.1.0]butan **44** wurde diese mit $sp^{8.44}$ berechnet[c].[249] Auch die ungewöhnliche bicyclische und hyperkoordinierte Struktur des Bicyclobutoniumions **9** könnte interessante Ergebnisse für die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des Bicyclobutoniumgerüstes liefern.

Bisher wurden die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des unsubstituierten Bicyclo[1.1.0]butans **44** nicht experimentell bestimmt. Das negative Vorzeichen der $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstante wird durch experimentell bestimmte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von substituierten Bicyclo[1.1.0]butanen, z. B. 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **61** ($J_{(C^1,C^3)}$ = -17.49 $\pm$ 0.02 Hz), bestätigt.[251]

[c]Equations of Motion (EOM) Methode mit 4s2p1d|2s1p Basissatz

Sowohl quantenmechanisch als auch experimentell lässt sich nicht zwischen ^{1}J, ^{2}J, ^{3}J oder ^{n}J Kopplungen unterscheiden, wenn diese in einem kleinen bi/tricyclischen System wie dem Bicyclobutoniumgerüst stattfinden. Spin-Spin Kopplungen bestehen aus den Beiträgen von allen möglichen Kopplungspfaden. Dies kann näherungsweise additiv (siehe Abbildung 7.5) beschrieben werden.[252]



61

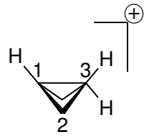
Abbildung 7.5.: Theoretische Kopplungspfade der $^{1}J_{(C^{1},C^{3})}$ Spin-Spin Kopplungskonstante in 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **61**.

Es ist nicht möglich die $^{1}J_{(C,C)}$ oder $^{2}J_{(C,C)}$ Beiträge zu Spin-Spin Kopplungskonstanten selektiv quantenmechanisch oder experimentell zu bestimmen. Die einzelnen Beiträge unterschiedlicher Kopplungspfade können abgeschätzt werden. In einem Cyclopropanring erfolgt die Abschätzung der ^{2}J Beiträge z. B. über die $^{2}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplung von Cyclopropan **34** ($^{2}J_{(C,C)} \approx -6$ Hz[253])

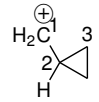
Die mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Bicyclobutoniumions **9** und des Cyclopropylmethylkations **27** sind in Tabelle 7.5 dargestellt. Für das Bicyclobutoniumion **9** ist der Wert der $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplung zwischen den beiden Brückenkopfatomen C^{1} und C^{3} mit -14.1 Hz wie zu erwarten negativ. Der Fermi Kontakt (FC) Term ist wie bei den meisten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der größte Beitrag. Der Paramagnetische Spin-Orbit PSO-Beitrag ist hingegen mit 1 Hz im Vergleich zu den Beiträgen von $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Einfachbindungen in Kohlenwasserstoffen (z. B. Ethan **33** 0.1 Hz oder Propan **37** -0.2 Hz, Tabelle 8.62, Seite 183) größer.

Die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplung zwischen C^{1} und C^{2} im Bicyclobutoniumion **9** ist mit 22.5 Hz im Bereich von Einfachbindungen (z. B. $J_{(C,C)}$ Ethan **33** 32.2 Hz und vgl. 8.62, Seite 183), die SD und PSO-Beiträge hingegen weichen von denen einer Einfachbindung ab (z. B. PSO Ethan **33** 0.1 Hz oder Propan **37** -0.2 Hz in Tabelle 8.62). Die berechnete $J_{(C^{2},C^{3})}$ Kopplungskonstante beträgt 0.2 Hz. Es ist unklar warum deren Wert nicht im Bereich einer Einfachbindung bzw. der $J_{(C^{1},C^{2})}$ Spin-Spin Kopplungskonstante im Bicyclobutoniumion **9** ist. Der Grund könnte jedoch ein Zusammenspiel aus der Hybridisierung des C^{3}-Atoms, Bindungslänge und den Beiträgen von anderen Kopplungspfaden (über C^{1}) sein. Der Beitrag zur

Tabelle 7.5.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Carbokationen **9** und **27**.



9

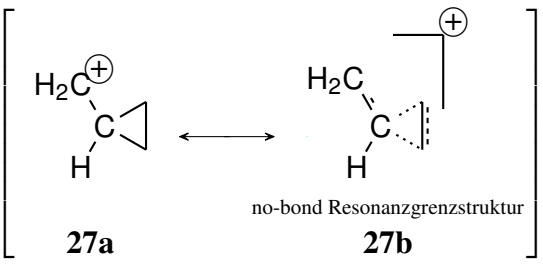


27

		FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
9	C^1C^3	-15.2924	0.1035	0.9840	0.1506	-14.1
9	C^1C^2	29.0315	-0.5181	-6.2044	0.1752	22.5
9	C^2C^3	-0.7996	0.4163	0.3969	0.1596	0.2
27	C^1C^2	65.3284	2.5150	-10.0968	0.1367	57.9
27	C^2C^3	-6.4805	0.9905	0.0679	0.1762	-5.2
27	$C^3C^{3'}$	34.9216	-0.2982	-6.2646	0.1456	28.5

$J_{(C^2,C^3)}$ Kopplungskonstanten des $^2J_{(C^2,C^1,C^3)}$ Kopplungspfades sollte ein negatives Vorzeichen besitzen (vgl. Abschätzung für die $^2J_{(C,C)}$ im Cyclopropan **34** von ≈ -6 Hz[253]). So kann es dazu kommen, dass sich die Beiträge der verschiedenen Kopplungspfade kompensieren.

Im Cyclopropylmethylkation **27** ist die $J_{(C^1,C^2)}$ Kopplungskonstante mit 57.9 Hz in der Größenordnung einer $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung (vgl. Ethen **32** und Propen **36** 67.1 – 69.5 Hz, Tabelle 8.62, Seite 183). Die $J_{(C^3,C^{3'})}$ Spin-Spin Kopplungskonstante ist mit 28.5 Hz in der Größenordnung der $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindung. Die $J_{(C^2,C^3)}$ Kopplungskonstante ist mit -5.2 Hz deutlich unterschiedlich von dem zu erwartenden Wert der $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante von Cyclopropan **34** (ωB97XD/pcJ-3 berechnete $J_{(C,C)}$ = 11.7 Hz). Die ωB97XD/pcJ-3 berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des Cyclopropylmethylkations **27** unterstützen die VB-no-bond Resonanzgrenzstruktur in Schema 7.5.



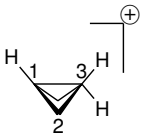
27a **27b**

Schema 7.5: VB-Resonanz des Cyclopropylmethylkations **27**.

Alle mit der CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten aller $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58** sind in den Tabellen 8.63 - 8.69 im Anhang zusammengefasst.

Zur weiteren Verifizierung der CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des Bicyclobutoniumions **9** wurden diese Kopplungskonstanten noch mit der SOPPA(CCSD)-Methode berechnet und sind in Tabelle 7.6 dargestellt.

Tabelle 7.6.: CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Beiträge zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumion **9**.

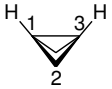


9

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-15.3716	0.6763	1.3418	0.1536	-13.2
C^1C^2	31.7540	-0.2377	-5.2400	0.1801	26.5
C^2C^3	2.4536	0.3761	-0.1584	0.1604	2.8

Die mit der CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode berechneten Spin-Spin Kopplungskonstanten für die $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplung korrelieren gut mit den CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechneten Werten in Tabelle 7.5. Die Werte für die $J_{(C^2,C^3)}$ und $J_{(C^1,C^2)}$ Kopplungen sind mit der SOPPA(CCSD) Methode ≈ 2 Hz höher als die Werte der ωB97XD/pcJ-3 Methode. Der Unterschied entsteht durch Abweichungen im FC und PSO-Teil der beiden Methoden.

Tabelle 7.7.: CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Beiträge zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclo[1.1.0]-butan **44**.



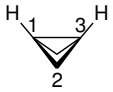
44

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	23.9023	-0.2702	-1.1927	0.1858	22.6
C^1C^3	-13.0666	-0.8525	-0.7195	0.1763	-14.5

Der Vergleich der CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J (Tabelle 7.7) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 (Tabelle 7.8) berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclo[1.1.0]butan **44** zeigt, dass die ωB97XD/pcJ-3 Methode für die Berechnung von $J_{(C,C)}$ in Bicyclobutanstrukturen gut geeignet ist und zu ähnlichen Ergebnissen führt wie die SOPPA(CCSD)/aug-ccpVTZ-J Methode.

Die CCSD/cc-pVTZ//CCSD/dzp berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclo[1.1.0]butan **44** sind mit $J_{(C^1,C^2)}$ = 23.4 Hz bzw. $J_{(C^1,C^3)}$ = -15.7 Hz in der gleichen Größenordnung wie die mit den SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J und ωB97XD/pcJ-3 Methoden berechneten Werte.[152]

Tabelle 7.8.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Beiträge zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclo[1.1.0]butan **44**.



44

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	23.0443	-0.2634	-1.4337	0.1847	21.5
C^1C^3	-13.6299	-0.9076	-0.9824	0.1733	-15.3

Die mit den beiden Methoden SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J und ωB97XD/pcJ-3 berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten stimmen gut überein und unterscheiden sich um lediglich $\sim$ 1 Hz. Die SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Ergebnisse der Kopplungskonstanten sind um ca. 1 Hz größer als die Ergebnisse mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode. Der Grund für die höheren Werte der Kopplungskonstanten der SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode ist der in Abschnitt 6.2.3 diskutierte wahrscheinlich systematische Fehler. Mit der SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Modell-Kohlenwasserstoffe wurden im Mittel (MD = 1.8 Hz) zu groß berechnet, wohingegen DFT Methoden die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten zu klein berechneten (MD $<$ 0 Hz).

7.2.5. Coupling Electron Deformation Density (CDD) Berechnungen von $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen

Um ein tieferes Verständnis der Bindungssituation und den Kopplungswegen in den $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen zu erhalten wurden Coupling Electron Deformation Density (CDD) Rechnungen durchgeführt.

CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der beiden Spin-Spin Kopplungskonstanten $J_{(C^1,C^2)}$ und $J_{(C^2,C^3)}$ sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Diese beiden Kopplungen haben trotz der deutlich unterschiedlichen Kopplungskonstanten (vgl. Tabellen 7.5 und 7.6) recht ähnliche CDDs. Beide CDDs haben Beiträge des ^2J und des ^3J-Kopplungspfades. Die höchste Dichte in beiden

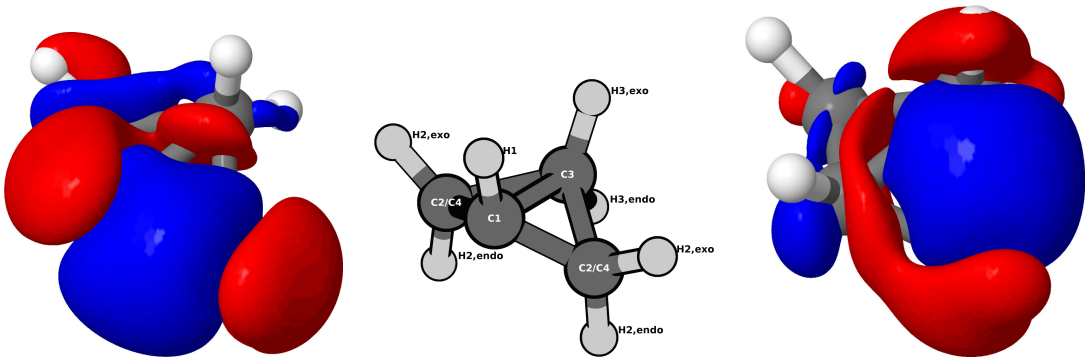


Abbildung 7.6.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9**.

CDDs ist jeweils direkt um die Bindung zwischen den beiden koppelnden Kernen C^1/C^2 bzw. C^2/C^3 zu finden.

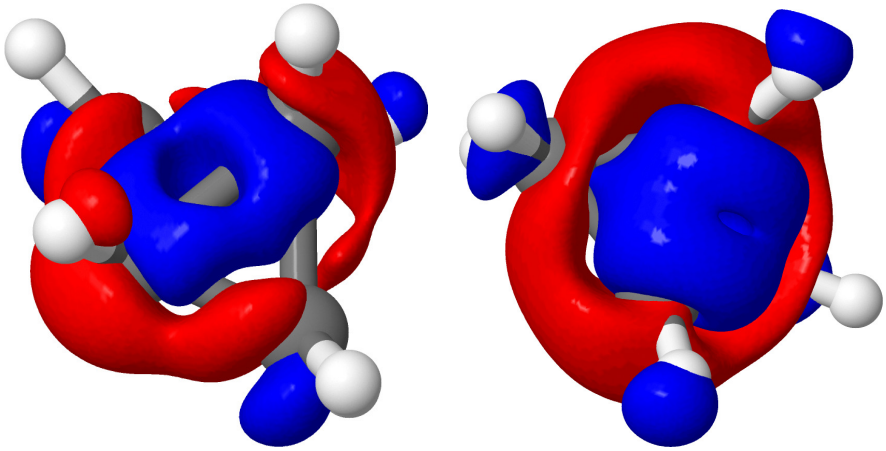


Abbildung 7.7.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete Coupling Electron Deformation Density (CDD)s des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9** (links) und Bicyclo[1.1.0]butan **44** (rechts).

Die CDD der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung des Bicyclobutoniumions **9** in Abbildung 7.7 (links) unterscheidet sich von den CDD der $J_{(C^1,C^2)}$ und $J_{(C^2,C^3)}$ Kopplungskonstanten, welche in Abbildung 7.6 dargestellt sind. Die C_S-Symmetrie der Struktur spiegelt sich in der CDD der $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplung wieder. Ein großer Teil der CDD befindet sich direkt zwischen C^1 und C^3 und die Dichte auf den ^2J-Kopplungspfaden

ist deutlich geringer. Im postulierten ^1J Teil der CDD findet sich ein „Loch“[d]. Dieses scheint für die Bicyclo[1.1.0]butanstruktur charakteristisch zu sein, da sich dieses, wenn auch weniger ausgeprägt, ebenfalls in der CDD der $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplung Bicyclo[1.1.0]butan **44** in Abbildung 7.7 (rechts) finden lässt.

Beide CDDs der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungen im Bicyclo[1.1.0]butan **44** und Bicyclobutoniumion **9** sind ähnlich. Sie unterscheiden sich durch die unterschiedlich starken ^2J-Beiträge, welche im Bicyclo[1.1.0]butan **44** größer/ausgeprägter sind. Im Vergleich zu den $J_{(C^1,C^3)}$ CDD der verbrückten Strukturen des Bicyclobutoniumion **9** und des Bicyclo[1.1.0]butan **44** sind die CDD (Abbildung 7.8) des Cyclobutans **39** und dem hypothetischen *planaren*-Cyclobutylkations **58** unterschiedlich. Die $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungen bestehen (fast) ausschließlich aus den Beiträgen der $^2J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungspfaden. Im Cyclobutan **39** trägt der direkte (through-space) C^1/C^3 Kopplungspfad noch zur Kopplung bei, wohingegen im *planaren*-Cyclobutylkation **58** die CDD im direkten C^1/C^3 Kopplungspfad Null ist.

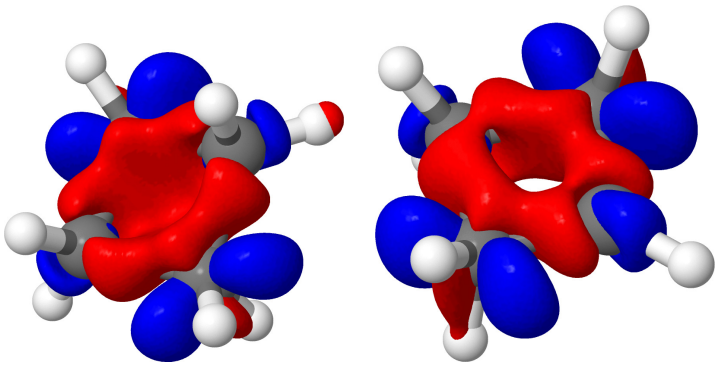


Abbildung 7.8.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im Cyclobutan **39** (links) und im planaren Cyclobutylkation **58** (rechts).

7.2.6. Natural Bond Orbital (NBO) Berechnungen von $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen

Die Natural Localized Molecular Orbital (NLMO) Rechnungen der $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen wurden mit der CCSD/cc-pVTZ Methode durchgeführt. Das $C^3H^{3,endo}$ (links) und das C^1 Lone-Pair (LP) NLMO (rechts) des Bicyclobutoniumions **9** sind in

[d] Stelle zwischen den koppelnden Kernen C^1/C^3 an deren Stelle die Dichte der CDD Null ist. Bisher keine Begründung bekannt.

Abbildung 7.9 dargestellt. Die Geometrie der beiden NLMOs ermöglicht die Bildung einer Bindung zwischen C^1 und C^3. Der sp^3-Backlobe der $C^3H^{3,endo}$ Bindung ist zum C^1 verlängert und das vakante p_z-Orbital am C^1 liegt in der Verbindungsachse zwischen C^1 und C^3, so dass eine konstruktive Wechselwirkung (LCAO) zwischen den beiden Orbitalen möglich sein kann. Jedoch gibt es kein besetztes und bindenden NLMO zwischen den beiden Kohlenstoff-Brückenatomen.

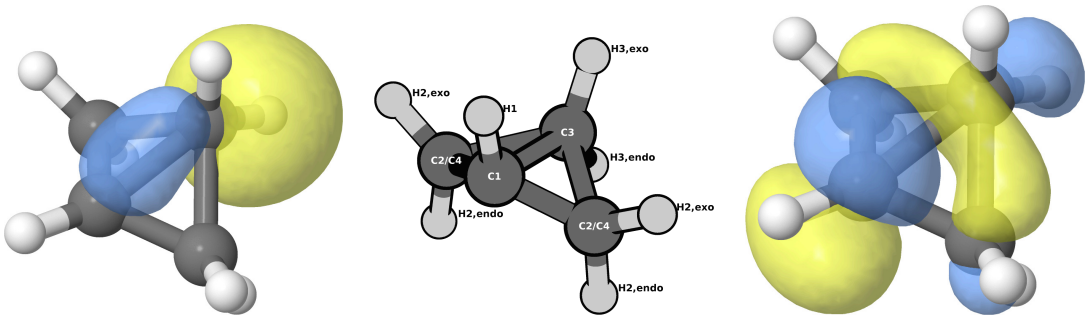


Abbildung 7.9.: CCSD/cc-pVTZ berechnete $C^3H^{3,endo}$ (links) und C^1 LP (rechts) NLMOs des Bicyclobutoniumions **9**.

In Abbildung 7.10 sind zwei NLMOs des der Cyclopropylmethylkations **27** dargestellt. Das C^2C^3 NLMO ist deutlich mit dem C^1 Kohlenstoffatom konjugiert und ähnelt einer π-Bindung. Dieses Orbital ist im Einklang mit der MO Theorie und der VB Beschreibung einer no-bond Resonanzgrenzstruktur des Cyclopropylmethylkations **27** in Schema 7.5 auf Seite 81.

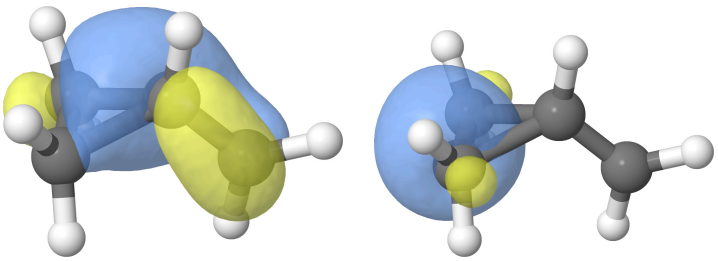


Abbildung 7.10.: CCSD/cc-pVTZ berechnete C^2C^3 (links) und $C^3C^{3'}$ (rechts) NLMOs des Cyclopropylmethylkations **27**.

7.3. Zusammenfassung Ergebnisse $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen

Die Strukturen, relativen Energien, thermochemischen Eigenschaften, ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen, $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten, CDDs sowie NLMOs wurden mit verschiedenen quantenmechanischen Elektronenkorrelationsmethoden untersucht.

Die Struktur- und Frequenzrechnungen wurden dabei mit der CCSD/cc-pVTZ Methode durchgeführt und das dreifach entartete Umlagerungsgleichgewicht zwischen dem Bicyclobutoniumion **9** und dem Cyclopropylmethylkation **27** thermodynamisch untersucht. Die Reaktion ist mit der CCSD/cc-pVTZ Methode endergonisch und bevorzugt das um 0.35 kcal/mol stabiliere Cyclopropylmethylkation **27**. Bei den Optimierungen des Bicyclobutoniumions **9** kommt es zu einer Artefaktbildung. Es existiert auf diesem Level ein C_S-symmetrischer Übergangszustand **60**, welcher energetisch günstiger (1.31 kcal/mol) ist als die lokale Minimastruktur des Bicyclobutoniumions **9** und weitergehende Untersuchungen erfordert. Die Rechnungen mit der MP2/cc-pVTZ Methode berechnen das Bicyclobutoniumion **9** um 1.06 kcal/-mol stabiler als das Cyclopropylmethylkation **27**. Die Freie Gibbs-Energie ΔG^0 ist bei Standardbedingungen positiv (endergonisch) und bevorzugt das Cyclopropylmethylkation **27**. Die Reaktion wird bei Temperaturen unterhalb von ca. 147.7 K (-125.5 °C) exergonisch und das Gleichgewicht verlagert sich auf die Seite des Bicyclobutoniumions **9**.

Die quantenmechanische Berechnung und temperaturabhängige Mittelung von ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode des Bicyclobutoniumions **9** und des Cyclopropylmethylkations **27** konnten bisherige Ergebnisse[135, 141] nicht replizieren. Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Methyleneinheiten (59 ppm)werden akkurat berechnet (60.2 ppm). Die chemischen Verschiebungen der Methineinheiten weichen mit einem berechneten Wert von 124.3 ppm um ca. 18 ppm vom experimentellen Wert (106.8 ppm) ab. Bisherige quantenmechanische Berechnungen der ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen mit der MP2/cc-pVTZ//CCSD(T)/qzp/tzp Methode konnten die experimentellen Werte bestätigen, die Strukturen wurden jedoch mit MP2/cc-pVTZ optimiert und sind zur in dieser Arbeit verwendeten Struktur (CCSD/cc-pVTZ vgl. Tabelle 7.4, Seite 77) unterschiedlich.

Die mittels DFT und SOPPA(CCSD) Methoden berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Brückenkopfatome im hyperkoordinierten Bicyclobutoniumion **9** sind dabei, wie vom Bicyclo[1.1.0]butan **44** (CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 $J_{(C^1,C^3)}$ = -15.3 Hz) bzw. 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **61** ($J_{(C^1,C^3)}$ = -17.49 ± 0.02 Hz[251]) zu erwarten, negativ. Die $J_{(C^1,C^2)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante des Bicyclobutoniumions **9** liegt mit 22.5 Hz im Bereich von $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindungen (vgl. $J_{(C,C)}$ in Ethan **33** = 34.5 Hz[254] und vgl. Tabelle 8.61, Seite 182). Die $J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten sind jedoch nicht wie zu erwarten in der Größenordnung von $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindungen, sondern mit 0.2 Hz (ωB97XD/pcJ-3) klein. Der Grund könnte jedoch ein Zusammenspiel aus der Hybridisierung des C^3-Atoms, Bindungslänge und den Beiträgen von anderen Kopplungspfaden (über C^1) sein. Der $^2J_{(C^2,C^1,C^3)}$-Beitrag zur $J_{(C^2,C^3)}$ Kopplungskonstante sollte ein negatives Vorzeichen besitzen (siehe dazu die Abschätzung für die $^2J_{(C,C)} \approx -6$ Hz[253] Cyclopropan **34**), so dass sich die Beiträge der verschiedenen Kopplungspfade kompensieren.

Die berechneten CDDs der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9** enthalten wie erwartet Beiträge der ^2J Kopplungspfade und die CDDs der $J_{(C^1,C^2)}$ und $J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten ebenfalls Beiträge der ^3J Kopplungspfade.

Im Bicyclobutoniumions **9** gibt es kein bindendes NLMO Orbital zwischen C^1 und C^3, jedoch ist der sp^3 Backlobe des $C^3H^{3,endo}$ Hybridorbitals zum C^1 verlängert. Das vakante LP am Kohlenstoffatom C^1 ist in die Verbindungsachse C^1 und C^3 rotiert. Im Cyclopropylmethylkation **27** ist das bindende Orbital zwischen C^2 und C^3 mit dem vakanten p_z-Orbital am Kohlenstoff C^1 konjugiert und entspricht damit der Beschreibung der VB Theorie.

8. Hyperkoordinierte und hyperkonjugierte trialkylsilyl substituierte Carbokationen

8.1. Einführung

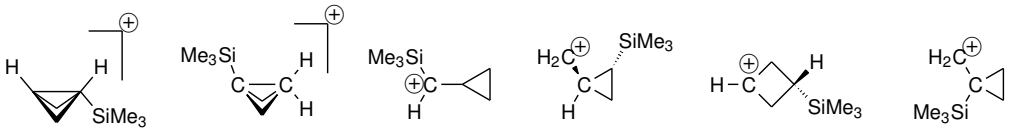
Siehl und Fuß nutzen 1997 den γ-Silyl-Effekt[39, 40, 255, 256] um das Bicyclobutoniumion **9** zu stabilisieren und als statisches Carbokation *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** NMR-spektroskopisch zu untersuchen.[150, 151]

8.2. Ergebnisse und Diskussion

8.2.1. Strukturoptimierungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen

Die Strukturoptimierungen der trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30** und **62 – 66** (Schema 8.1) wurden mit der CCSD/cc-pVTZ Methode durchgeführt. Frequenzrechnungen sind mit der CCSD/cc-pVTZ Methode für diese trimethylsilyl substituierten Carbokationen bereits zu aufwendig. Der Minimumcharakter[a] wurde von weniger aufwendigen Methoden (MP2/cc-pVTZ oder RI-MP2/def2-TZVP) extrapoliert.

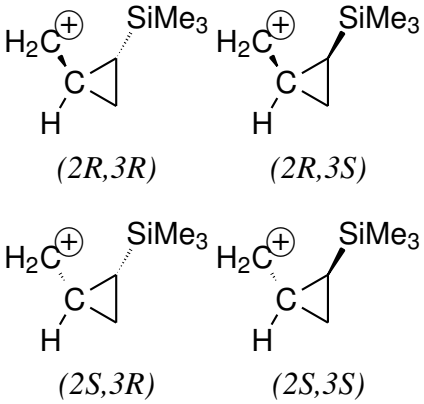
[a] Anzahl imaginärer Frequenzen = 0



30 **62** **63** **64** **65** **66**

Schema 8.1: Isomere $[C_4H_6(SiMe_3)]^{\oplus}$ Carbokationen **30** und **62** – **66**.

Das (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** besitzt zwei Stereozentren und kann daher als Diastereomeren/Enantiomerenpaar vorliegen. Zur Vereinfachung wurde nur das *(2R,3R)* Enantiomer mit der CCSD/cc-pVTZ Methode berechnet. In der Tabelle in Abbildung 8.1 sind die B3LYP/cc-pVTZ berechneten Energien E_0 der mit der B3LYP/cc-pVTZ Methode optimierten Diastereomere/Enantiomere des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** aufgelistet.



(2R,3R) *(2R,3S)*

(2S,3R) *(2S,3S)*

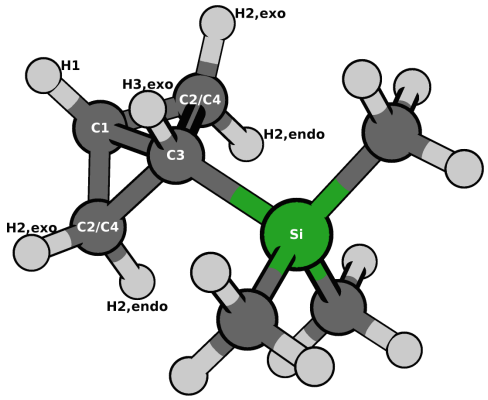
Konfiguration an den Stereozentren	B3LYP/cc-pVTZ E_0 / a.u.	/ kcal/mol
(2R,3R)	-565.125545	-354621,931
(2R,3S)	-565.121015	-354619,088
(2S,3R)	-565.121015	-354619,088
(2S,3S)	-565.125545	-354621,931

Abbildung 8.1.: Strukturformeln und B3LYP/cc-pVTZ E_0 aller Diasteromeren/ Enantiomeren des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64**.

Die Ursache für die höhere Stabilität der *(2R,3R)* / *(2S,3S)* Enantiomere sind sterische Gründe. Die Trimethylsilylgruppe ist räumlich anspruchsvoll, so dass es günstiger ist, wenn die positiv geladene CH_2-Gruppe *anti* zur Trimethylsilylgruppe steht.

Die CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Der Vergleich mit dem Bicyclobutoniumion **9** (Abbildung 7.1, Seite 68) zeigt, dass das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** eine um 0.0082 Å kürzere C^1C^3-Bindung zwischen den beiden Brückenkopfatomen hat. Dies ist aufgrund der Hyperkoordination durch die Trimethylsilylgruppe zu erwarten. Gleichzeitig ist die Silizium-Kohlenstoff Bindung

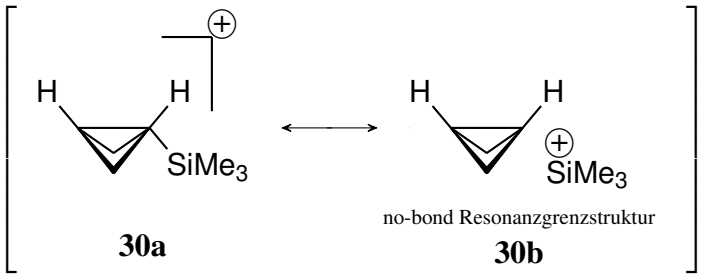
mit 1.987 Å im Vergleich zu Tetramethylsilan **67** (1.885 Å) verlängert. Die C^2C^3-Bindung (1.6089 Å) ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** im Vergleich zum Bicyclobutoniumion **9** (1.6447 Å) ebenfalls verkürzt. Die C^1C^2-Bindung (1.4356 Å) ist im Vergleich zum Bicyclobutoniumion **9** (1.4282 Å) länger.



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H	1.0802	$C^1C^2C^3$	65.1
C^2H^{endo}	1.0814	$C^2C^3C^1$	52.4
C^2H^{exo}	1.0806	$C^2C^1C^3$	62.6
C^3H	1.0839	C^1C^3Si	148.5
C^1C^3	1.6438	C^3SiC^{endo}	108.8
C^1C^2	1.4356	C^3SiC^{exo}	103.2
C^2C^3	1.6089	$C^1C^3H^{3,exo}$	103.4
SiC^3	1.9870	$C^3C^1H^1$	114.2
$SiCH_3$	1.8647	$C^1C^2H^{2,endo}$	118.9
CH_3	1.0913	$C^1C^2H^{2,exo}$	118.1

Abbildung 8.2.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**, Bindungslängen und Winkel (C_S-Symmetrie).

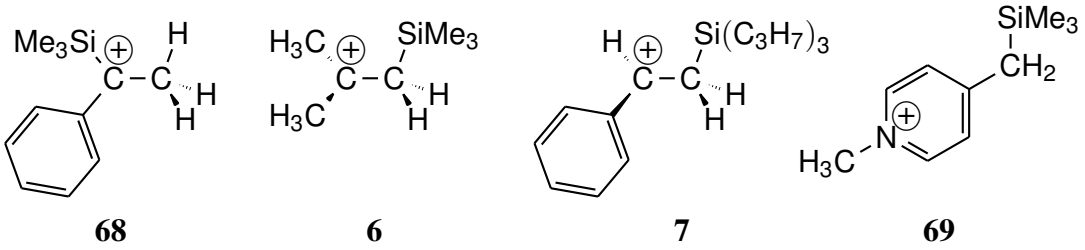
Durch die Hyperkoordination kann das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** nach der VB-Theorie durch eine no-bond Resonanzgrenzstruktur **30b** beschrieben werden. Diese besteht aus einem formal ungeladenen, deformierten Bicyclo-[1.1.0]butan-Strukturelement und einem geladenen Trimethylsilyliumkation (Schema 8.2). Daher ist der Wasserstoff H^1 im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** ($C^3C^1H^1$ Winkel = 114.16°) im Vergleich zum Bicyclobutoniumion **9** ($C^3C^1H^1$ Winkel = 110.47°) weniger stark in Richtung C^3 abgewinkelt und nähert sich damit dem Wert des neutralen Bicyclo[1.1.0]butans **44** ($C^3C^1H^1$ Winkel = 129.31°) an (Abbildung 8.25, Seite 144).



Schema 8.2: VB-Resonanzgrenzstrukturen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**.

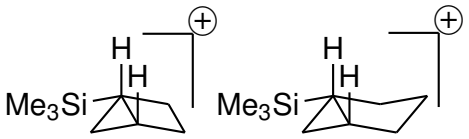
8.2.1.1. Strukturoptimierungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen

Die in den Schemen 8.3 und 8.4 abgebildeten Carbokationen **6**, **7**, **23** und **68** – **70** wurden mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimiert. Die β-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **6 / 7** und das Pyridiniumkation **69** sind bereits experimentell[257–259] und teilweise auch quantenmechanisch[257, 260] untersucht.



Schema 8.3: α-Trimethylsilyl subtituiertes 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkation **68**, β-trialkylsilyl substituierte Carbokationen **6** – **7** und das 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**.

Die beiden γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **70** und **23** sind dem *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** ähnliche Strukturen. Wird ein Cyclopropanring der bicyclischen Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** formal um eine Methyleneinheit erweitert, wird das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** erhalten. Durch die formale Erweiterung um eine weitere Methyleneinheit ergibt sich das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**. Das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** ist das intermediär gebildete Carbokation welches Shiner bei seinen ersten Arbeiten zum γ-Silyl-Effekt in der Solvolyse der 3-trialkylsilyl substituierten Cyclohexylbrosylaten **21** und **22** postuliert hat (Abschnitt 1.2.1.1).[39, 40, 255, 256]

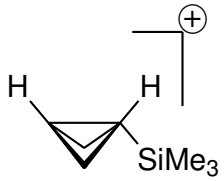


70 **23**

Schema 8.4: Das 1,3-verbrückte 3-Trimethylsilylcyclopentylkation *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** und das 1,3-verbrückte 3-Trimethylsilylcyclohexylkation *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo-[3.1.0]hexoniumion **23**.

8.2.2. Berechnungen zur Potentiellen Energiehyperfläche von Trialkylsilyl substituierten Carbokationen

Die flache Energiehyperfläche des Bicyclobutoniumions **9** und des Cyclopropylmethylkations **27** (Abschnitt 7.2.2, Seite 69) führt zu einer dreifach entarteten schnellen Umlagerung der Strukturen **9** und **27** (Schema 8.24, Seite 200). Diese Umlagerung führt zu gemittelten ^{1}H und ^{13}C-NMR Spektren und erschwert damit die direkte Signalzuordnung. Die Substitution eines Protons an C^3 des Bicyclobutoniumions **9** mit einer Trimethylsilylgruppe führt zu einer stabilisierten, statischen Bicyclobutoniumstruktur, dem *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. Die quantenmechanischen Rechnungen mit Coupled Cluster-Methoden zur Energiehyperfläche des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** sind in Tabelle 8.1 dargestellt.



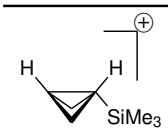
30

Die beiden α-Trialkylsilyl substituierten Carbokationen **62** und **63** liegen aufgrund der geringeren Stabilisierung durch den α-Silyl-Effekt (Abschnitt 1.2.1.1) energetisch höher als das γ-trimethylsilyl substituierte *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.

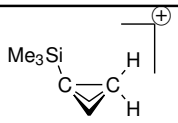
Im β-trimethylsilyl substituierte (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66** ist die Geometrie der Grund dafür, dass dieses energetisch sogar noch ungünstiger ist als die α- und γ-trimethylsilyl substituierten Cyclopropylmethylkationen **63** und **64**. Der Torsionswinkel zwischen den vakanten p_z-Orbital und dem Siliziumatom (Si-$C_{(Cyp)}$-Bindung) beträgt 90° (C_S-Symmetrie). Dadurch ist keine hyperkonjugative

Tabelle 8.1.: Berechnete relative Energien der CCSD/cc-pVTZ optimierten $[C_4H_6Si(CH_3)_3]^{\oplus}$-Carbokationen **30** und **62** – **66** und MP2/cc-pVTZ Nullpunktsenergie (ZPE) in kcal/mol.

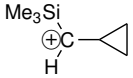
Verbindung	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	CCSD/cc-pVTZ inkl. ZPE / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 inkl. ZPE / kcal/mol
30	126.9	0.00	0.00	0.00	0.00
62	126.1	7.69	7.67	6.90	6.88
63	125.9	8.57	8.98	7.52	7.93
64	126.1	9.10	9.48	8.30	8.68
65	122.5	32.33	32.08	27.89	27.64
66	125.6	12.30	12.60	10.97	11.26



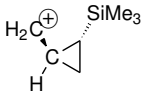
30



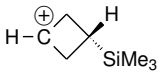
62



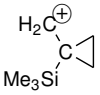
63



64



65



66

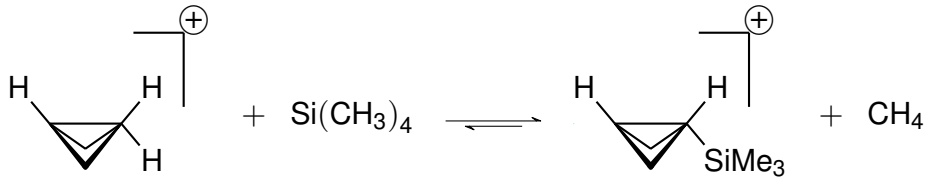
Wechselwirkung zwischen der Silizium-Kohlenstoff Bindung und dem vakanten p_z-Orbital möglich.

Die Stabilisierung erfolgt in den Carbokationen **66** und **63** durch den Cyclopropanring (Überlappung p_z-Orbital mit dem Walsh-Orbital in antiperiplanarer Stellung[261]) und im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63**, im Vergleich zu einem α-H-Atom, zusätzlich durch den positiven induktiven Effekt der α-Trimethylsilylgruppe. Der induktive Effekt nimmt mit zunehmendem Abstand ab und somit ist das β-trimethylsilyl substituierte (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66** nicht mehr induktiv durch das Siliziumatom stabilisiert.

Aufgrund der größeren Entfernung des Silizium Atoms vom kationischen Zentrum in γ-trimethylsilyl substituierte (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** und 3-Trimethylsilylcyclobutylkation **65** ist keine induktive Stabilisierung durch das Siliziumatom vorhanden. Das hypothetische, planare 3-Trimethylsilylcyclobutylkation **65** ist als sekundäres Kation durch zwei Methyleneinheiten hyperkonjugativ stabilisiert (relativ fixierte Diederwinkel). Die Energie des (*(2R,3R)*-3-(Trimethyl-

silyl)cyclopropyl)methylkations **64** ist im Bereich (CCSD/cc-pVTZ///CCSD-F12/ aug-cc-pVTZ-F12 inkl. ZPE ΔE = 0.76 kcal/mol) des α-trimethylsilyl substituierten 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63**. Der Grund, dass diese beiden Carbokationen energetisch ähnlich sind, könnte im Energieunterschied der verschiedenen Enantiomere/Diastereomere des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** liegen. Die mit der B3LYP/cc-pVTZ Methode berechnete Energiedifferenz der Diasteromerenpaare beträgt 2.8 kcal/mol (Tabelle 8.1, Seite 90) und entsteht durch Wechselwirkungen der *syn*- oder *anti*-orientierten Substituenten (Abschnitt 8.2.1).

Um die Stabilisierung eines verbrückten Cyclobutylkations durch eine Silylgruppe in γ-Position quantifizieren zu können wurden die Energien der isodesmischen Reaktionen de Bicyclobutoniumions **9** mit TMS **67** zum trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30** berechnet (Schema 8.5 und 8.6).



9 **67** **30** **54**

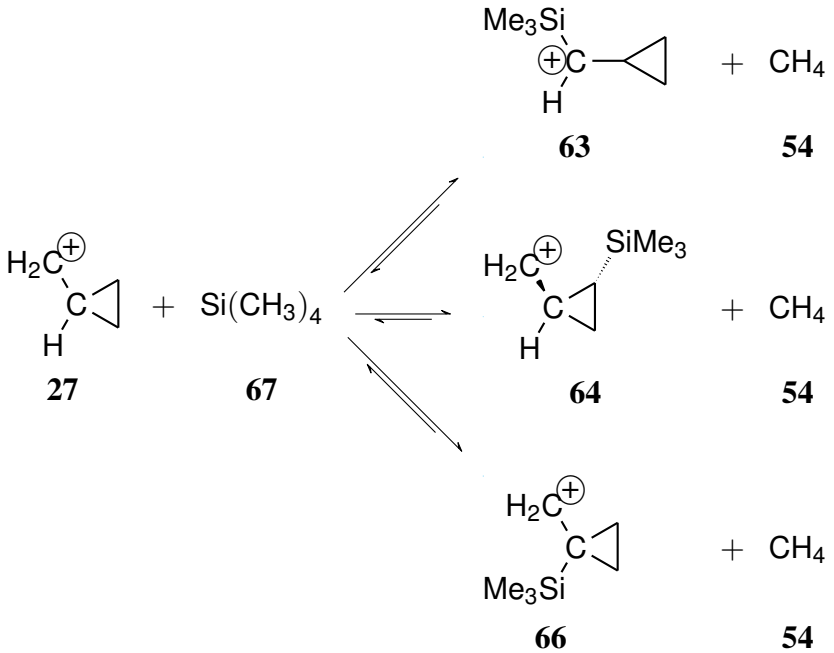
Schema 8.5: Isodesmische Reaktion des Bicyclobutoniumions **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.

Für die Berechnung mit der CCSD/cc-pVTZ Methode wird bei der Substitution des $H^{3,endo}$ des Bicyclobutoniumions **9** durch eine Trimethylsilylgruppe eine Reaktionsenthalpie ΔH^0 von -22.9 kcal/mol frei (exotherme Reaktion). Für CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Rechnungen ergeben sich ähnliche Werte (-22.7 kcal/mol). Der Einfluss der berechneten Nullpunktsenergien ZPE (MP2/cc-pVTZ Methode) ist sehr gering und verringert die Reaktionsenthalpie ΔH^0 um 0.1 kcal/mol

Tabelle 8.2.: CCSD/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 berechnete Energien E_0 und Reaktionsenthalpien ΔH^0 der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** in kcal/mol.

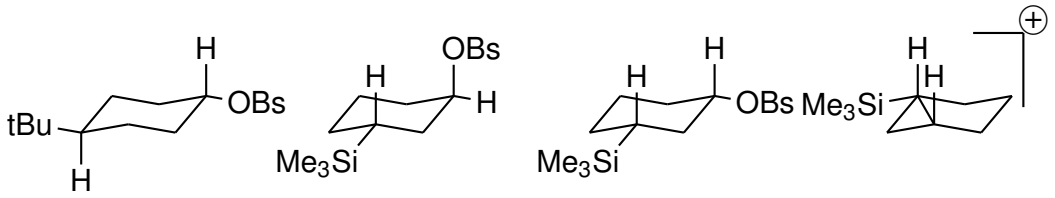
Verbindung	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
9	-97866.9	-97898.2	62.15
67	-281389.2	-281433.5	93.16
30	-353907.6	-353974.2	126.93
54	-25371.4	-25380.2	28.49
ΔH^0	-22.9	-22.7	0.11

Für die Stabilisierung des Cyclopropylmethylkations **27** durch eine Trimethylsilylgruppe in den Positionen 1, 2 und 3 (Schema 8.6) ergeben sich wie zu erwarten deutlich geringe Werte für die Reaktionsenthalpie ΔH^0 von -10.2 bis -13.9 kcal/mol (Tabelle 8.20 - 8.22, Seiten 166 - 167).



Schema 8.6: Isodesmische Reaktion des Cyclopropylmethylkations **27** mit Tetramethylsilan **67** zum 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63**, (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** und (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66**.

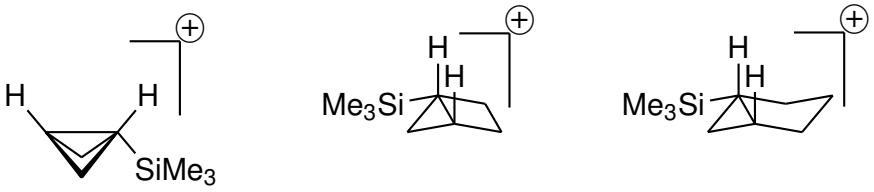
In den kinetischen Studien zum γ-Silyl-Effekt von Shiner[39, 40, 255, 256] an der Solvolysereaktion der Cyclohexylbrosylate **20** – **22** (Abschnitt 1.2.1.1) wurde für das 1e,3e-substituierte Cyclohexylbrosylat **22** ein 1,3-verbrücktes 3-Silyl-substituiertes Cyclohexylkation, das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** als intermediäre auftretende Zwischenstufe postuliert.



20 **21** **22** **23**

Schema 8.7: Cyclohexylbrosylate **20** – **22** und das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo-[3.1.0]hexoniumion **23**.

Das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** ist ein formal, im einen Ring um zwei Methyleneinheiten erweitertes, *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. Das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** ist ein verbrücktes Cyclopentylkation, welches ein formal um eine Methyleneinheit erweitertes *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** ist.

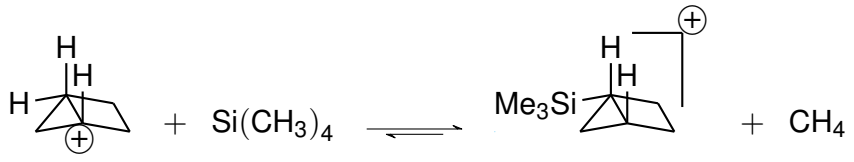


30 **70** **23**

Schema 8.8: γ-trimethylsilyl substituierte, bicyclische Carbokationen **30**, **70** und **23**.

Um den Effekt der veränderten Ringspannung in diesen bicyclischen Carbokationen beschreiben, wurden die Strukturen der beiden Carbokationen **70** und **23** optimiert. Diese Carbokationen haben keine Symmetrie (Punktgruppe C_1). Damit ist die Verwendung der CCSD/cc-pVTZ Methode zur Strukturoptimierung zu aufwendig und es wurde die RI-MP2/def2-TZVP Methode verwendet.

Die isodesmischen Reaktionen der Carbokationen **71** und **72** mit TMS **67** zu den entsprechenden γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **70** und **23** sind in Schema 8.9 und 8.10 dargestellt.



71 **67** **70** **54**

Schema 8.9: Isodesmische Reaktion des 1,3-verbrückten Cyclopentylkations **71** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**.

Die mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode berechnete Reaktionsenthalpie ΔH^0 der isodesmischen Reaktionen der Carbokationen **9**, **72** und **71** zu den entsprechenden γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30**, **70** und **23** (Tabelle 8.17, 8.3 und 8.4) weichen deutlich von den mit der CCSD/cc-pVTZ Methode berechneten Werten des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **9** ab (Tabelle 8.2, Seite 96). Die Rechnungen mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode sagen für die Substitution mit einer Trimethylsilylgruppe für alle drei Reaktionen unter Standardbedingungen einen endothermen Vorgang ($\Delta H^0 > 0$) voraus.

Tabelle 8.3.: RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 berechnete Energien E_0 und Reaktionsenthalpien ΔH^0 der isodesmischen Reaktion von **71** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** in kcal/mol.

Verbindung	RI-MP2/def2-TZVP / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
71	-121962.6	-122543.0	79.33
67	-281436.4	-281433.5	93.13
70	-377534.1	-378601.2	145.04
54	-25234.1	-25380.2	28.50
ΔH^0	630.8	-4.9	1.09

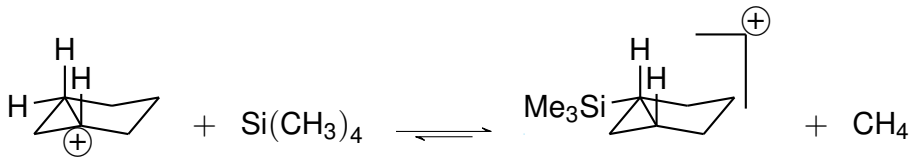
Der Vergleich der mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode berechneten Energien E_0 mit den mit der RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Methode berechneten Energien E_0 zeigt, dass die RI-MP2/def2-TZVP Energien der Carbokationen **71** und **70** und von Methan **54** um mehrere hundert kcal/mol von den RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Werten abweichen. Die Energi-

en von TMS **67** sind bei beiden Methoden ähnlich und variieren um einige kcal/mol. Der Grund für die höheren Energien der RI-MP2 Rechnungen der Carbokationen **70** und **71** ist die Überschätzung der Verbrückung[207–213] und auch der Grund für die unerwartet hohe endotherme Reaktionsenthalpie ΔH^0.

Die Reaktionsenthalpie ΔH^0 der CCSD-F12-Rechnungen der isodesmischen Reaktion von **71** zu **70** ist mit -4.9 kcal/mol in einem realistischeren Bereich. Auch der Vergleich der CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Energien für das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (Tabellen 8.16 und 8.17) zeigt, dass die CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Methode in den untersuchten Fällen unabhängig von der verwendeten Methode zur Strukturoptimierung (CCSD/cc-pVTZ und RI-MP2/def2-TZVP) identische Energien berechnet.

Wird der Ring im Carbokation **71** bzw. **70** formal um eine weitere CH_2-Einheit vergrößert erhält man die Carboationen **72** und **23**. Das *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** ist die bei der Solvolysereaktion des Cyclohexylbrosylats **22** intermediär auftretende Zwischenstufe.

Analog zu den RI-MP2-Rechnungen der Carbokationen **30** und **70** ist die berechnete Reaktionsenthalpie der isodesmischen Reaktion von **72** nach **23** (Schema 8.10) mit 621.6 kcal/mol endotherm (Tabelle 8.4). Aufgrund der Größe des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** ist eine Berechnung der Energie E_0 mit der CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Methode aktuell noch nicht möglich. Es wäre ein Rechner mit ausreichend Memory/Disk ($>$ 512 GB Arbeitsspeicher, ca. 3-4 TB Festplattenspeicher) erforderlich.



72 **67** **23** **54**

Schema 8.10: Isodesmische Reaktion des 1,3-verbrückten Cyclohexylkations **72** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-trimethylsilylbicyclo[3.1.0]-hexoniumion **23**.

Die Nullpunktsenergien (ZPE) der isodesmischen Reaktionen sind in allen untersuchten Fällen klein. Lediglich für die Reaktion 8.9 beträgt der Betrag der Nullpunktsenergien (ZPE) zur Reaktionsenthalpie 1.09 kcal/mol.

Tabelle 8.4.: RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 berechnete Energien E_0 und Reaktionsenthalpie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** in kcal/mol.

Verbindung	RI-MP2/def2-TZVP / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
72	-146469.5	99.26
67	-281436.4	93.13
23	-402050.2	163.93
54	-25234.1	28.50
ΔH^0	621.6	0.04

8.2.3. Quantenmechanische Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen in trialkylsilyl substituierten Carbokationen

Fuß et al. gelang es durch die Substitution des Bicyclobutoniumions **9** mit einer Trimethylsilylgruppe die NMR-chemischen Verschiebungen des statisches *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** in Lösung zu messen.[150, 151]

Die mittels CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen sowie die experimentell[151] bestimmten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Die ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen befinden sind im Anhang in Abbildung 8.57 auf Seite 171 dargestellt.

Die berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen weichen dabei nur einige ppm ($\pm$4 ppm) von den experimentell bestimmten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen ab. Die chemische Verschiebung des formal positiv geladenen Kohlenstoffatoms C^1 (98.4 ppm) ist im Vergleich zu Werten für sekundäre/tertiäre ($\sim 320 - 340$ ppm[262]) Alkylkationen sehr viel geringer. Das bedeutet, dass die Elektronendichte am Kohlenstoffatom C^1 höher und die positive Ladung damit geringer ist.

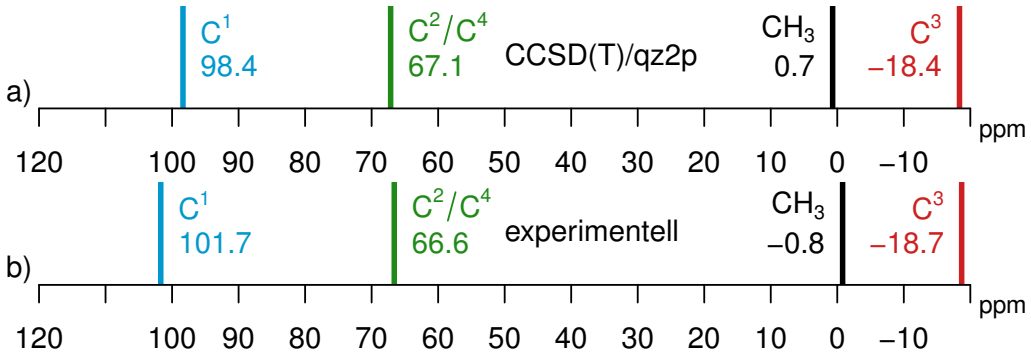
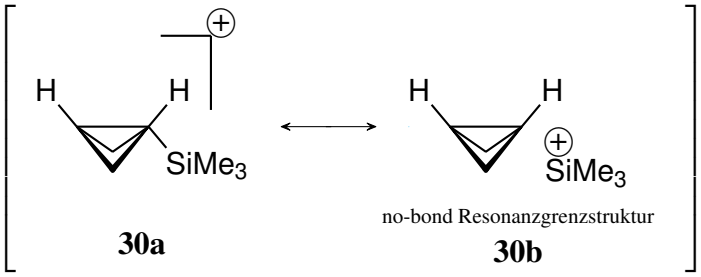


Abbildung 8.3.: Experimentell ermittelte und mittels CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**.

Nach der VB-Theorie ist die no-bond Resonanzgrenzstruktur **30b** (Schema 8.11) mit einer positiven Ladung am Silizium (CCSD/cc-pVTZ berechnete NBO Ladung = 1.934) von Bedeutung und sollte sich durch eine Entschirmung des Siliziumatoms im ^{29}Si-NMR Spektrum auswirken (CCSD/cc-pVTZ berechnete NBO Ladung Tetramethylsilan **67** = 1.825). Die CCSD(T)/qz2p berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebung des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** beträgt 49.4 ppm[b] und ist damit im Vergleich zu TMS entschirmt (Tabelle 8.51, Seite 178).



Schema 8.11: VB-Resonanzgrenzstrukturen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**.

Die charakteristische ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des hyperkoordinierten Kohlenstoffatoms C^3 ist mit -18.4 ppm im Erwartungsbereich hyperkoordinierter Kohlenstoffatome.[136, 263, 264]

Zum Vergleich der ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der isomeren Strukturen **30** – **66** sind die mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode[c] berechneten

[b] Bisher kein experimenteller Wert gemessen

[c] (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/tzp Methode

^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen in Abbildung 8.4 dargestellt. Die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des hyperkoordinierten Kohlenstoffatoms C^3 im 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62** (Abbildung 8.4b) ist mit -12.4 ppm ebenfalls im zu erwartenden Bereich.[136, 263, 264] Das formal positiv geladene C^1 Kohlenstoffatom ist im Vergleich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** um ca. 60 ppm entschirmt. Die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des C^1 Kohlenstoffatoms im Bicyclobutoniumions **9** ist mit 131.9 ppm zwischen denen der beiden Carbokationen **30** und **62** (Abbildung 8.5).

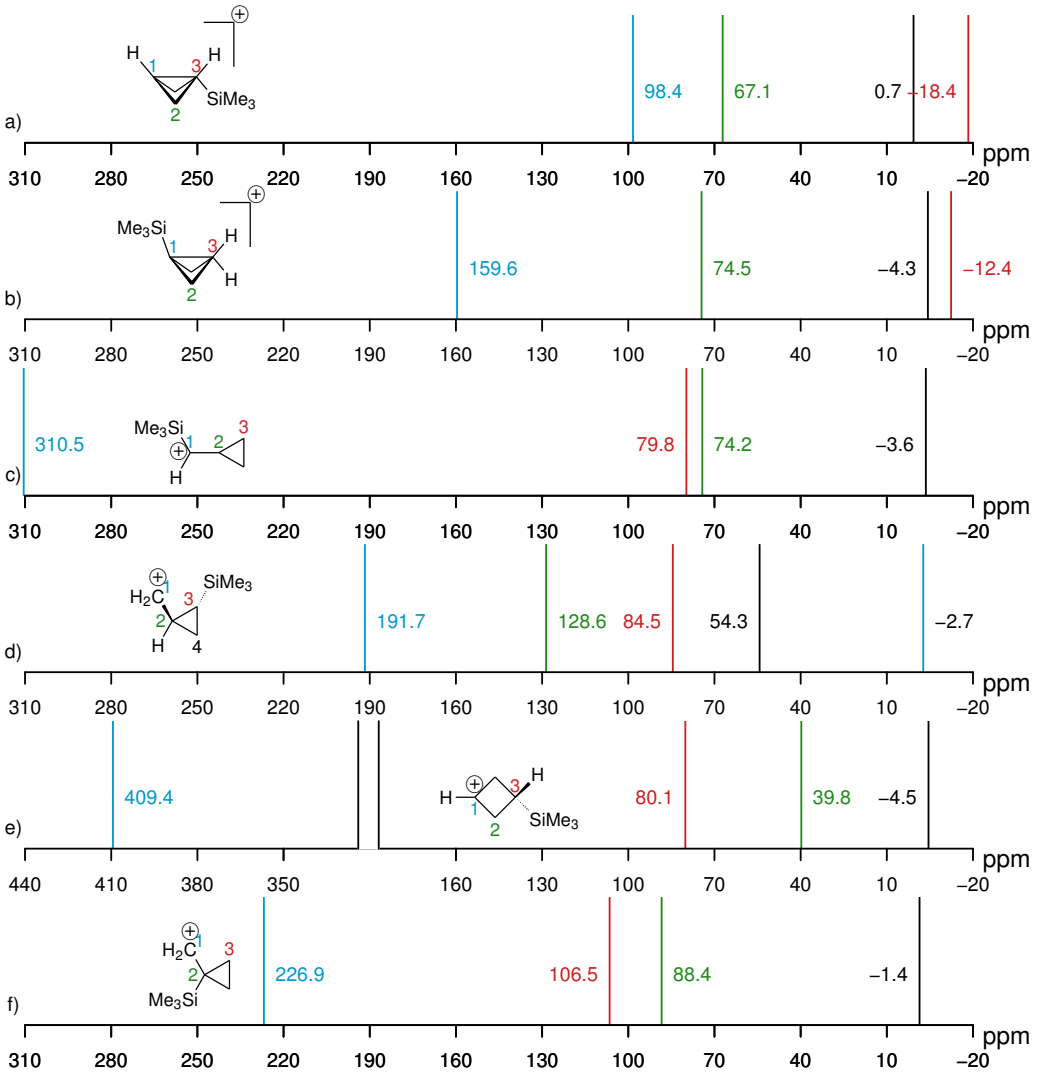


Abbildung 8.4.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der $[C_4H_6(SiMe_3)]^{\oplus}$ Carbokationen **30** a), **62** b), **63** c), **64** (CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/tzp) d), **65** e) und **66** f).

Für die CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p bzw. CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/tzp berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der Carbokationen **63**, **64** und **66** ergeben sich die zu erwartenden Werte. Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Cyclopropanrings in den Carbokationen **63**, **64** und **66** sind denen des Cyclopropylmethylkations **27** ähnlich (Abbildung 7.4, Seite 78). Im Vergleich zur ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebung von Cyclopropan **34** (-2.9 ppm[265]) sind die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome der Carbokationen **63**, **64** und **66** jedoch entschirmt.

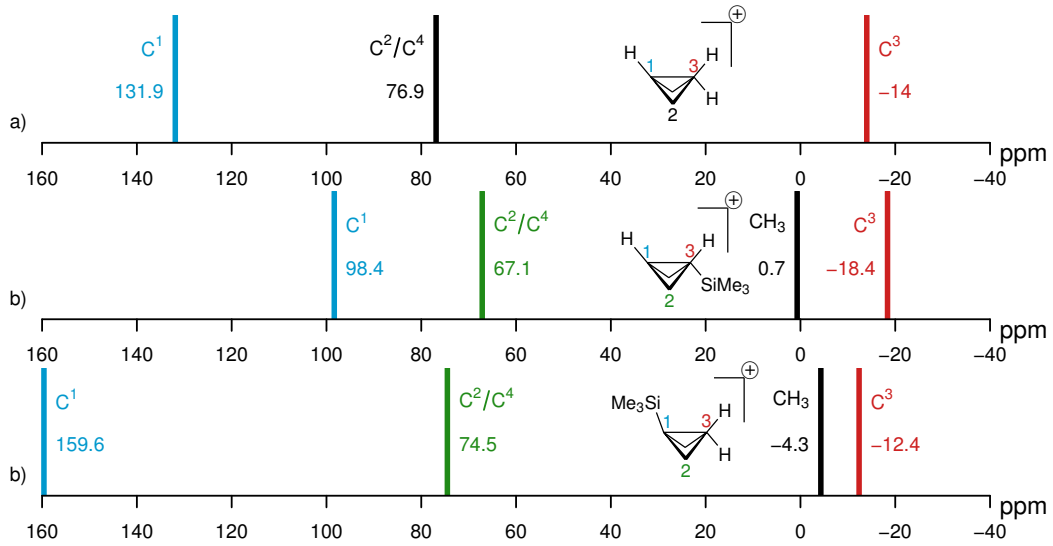


Abbildung 8.5.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **9** a), **30** b) und **62** c).

Die chemischen Verschiebungen des C^1 Atoms variieren in Abhängigkeit der Position der Trimethylsilylgruppe in den Cyclopropylmethylkationen **63**, **64** und **66**. Im α-trimethylsilyl substituierten Carbokation **63** ist die Ladung am wenigstens durch die Trimethylsilylgruppe stabilisiert und die Entschirmung daher am größten.[d] Dies führt zu einer ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebung des C^1 Kohlenstoffatoms von 310.5 ppm. Der Vergleich der ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** mit dem Cyclopropylmethylkation **27** in Abbildung 8.6 zeigt, dass die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der C^3 Atome in den Carbokationen **27** (84.1 ppm) und **63** (79.8 ppm) ähnlich sind. Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebung des C^2 Atoms ist im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilyl-

[d]Neben Ladungseffekten sind auch Substituenteneffekte für Änderungen der chemischen Verschiebung verantwortlich.

methylkation **63** um ca. 10 ppm auf 74.2 ppm verschoben. Im Cyclopropylmethylkation **27** ist die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des formal positiv geladenen Kohlenstoffatoms C^1 mit 226.8 ppm um ca. 85 ppm weniger verschoben als im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63** mit 310.5 ppm.

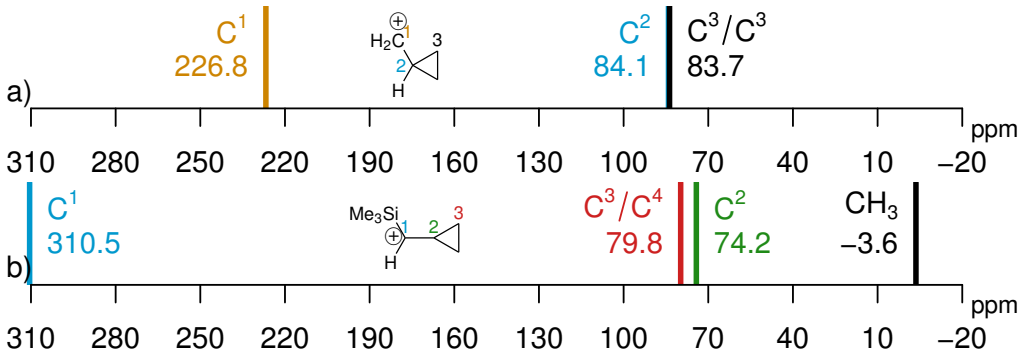


Abbildung 8.6.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **27** a) und **63** b).

Die CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des formal positiven kationischen Zentrums im β-Trimethylsilyl substituierten (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66** ist mit 226.9 ppm, identisch zur ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebung des Cyclopropylmethylkations **27** von 226.8 ppm. Dies bedeutet, dass die positive Ladung nicht durch die Trimethylsilylgruppe stabilisiert wird, welche in einem Diederwinkel[e] von 90° zum vakanten p_z-Orbital steht.

Im (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** ist das C^1 Atom, welches formal positiv geladen ist mit 191.7 ppm im Vergleich zum 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63** und (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66** am wenigsten entschirmt, dafür ist das C^2 Atom mit einer chemischen Verschiebung von 128.6 ppm deutlich stärker entschirmt als in vergleichbaren Carbokationen.

Durch den in den bicyclischen Carbokationen **70** und **23** größeren Ring, als im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**, ändert sich in den Strukturen **70** und **23** die Ringspannung im verbliebenen Cyclopropanring. Dies wirkt sich auf die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen aus.

Die Berechnung der chemischen Verschiebungen mittels CCSD(T)-Methoden in den Carbokationen **70** und **23** scheitert an hohen Ressourcen und Zeitanforderungen. Zum Vergleich wurden daher alle chemischen Verschiebungen mit der

[e]Winkel Zwischen Silizium, dem vakanten p_z-Orbital und der C^α-C^β-Bindung

RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) Methode berechnet, welche bereits für die Berechnung der chemischen Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** eingesetzt wurde.[152] Die mit der B3LYP/6-311+G(2d,p) Methode berechneten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der hyperkoordinierten Carbokationen **30**, **70** und **23** sind in Abbildung 8.7 dargestellt. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome des Cyclopropanringes sind farblich markiert.

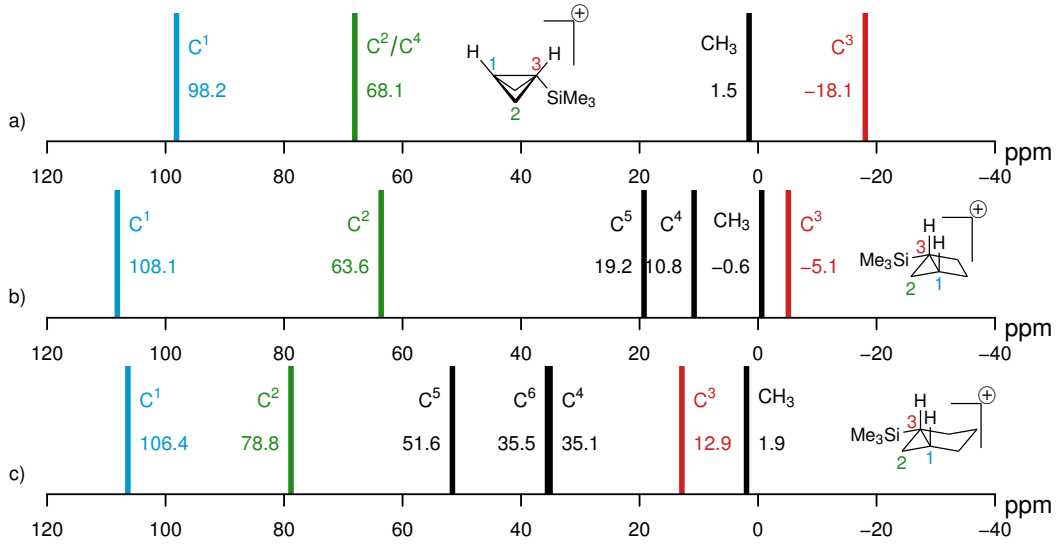


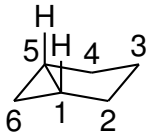
Abbildung 8.7.: RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **30** a), **70** b) und **23** c).

Die RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des formal positiv geladenen Kohlenstoffatoms C^1 im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** beträgt 108.1 ppm (*endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** 98.2 ppm). Eine weitere Vergrößerung des Rings im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** hat praktisch keinen Einfluss mehr auf die chemische Verschiebung von C^1 (106.4 ppm).

Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** beträgt die RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des C^2 Atoms 78.8 ppm und ist im Vergleich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (68.1 ppm) entschirmt. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** ist das C^2 Atom um etwa 5 ppm auf 63.6 ppm abgeschirmt.

Die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des hyperkoordinierten Kohlenstoffatoms C^3 wird um ca. 13 ppm von -18.1 ppm im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** auf -5.1 ppm im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumkation **70** versch-

ben, und um weitere ca. 18 ppm im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (12.9 ppm). Die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des hyperkoordinierten Kohlenstoffatoms C^3 im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** ist der ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des Brückenkopfatoms von 23.3 ppm (CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode) im Bicyclo[3.1.0]hexan **46** ähnlich (Tabelle 8.33, Seite 172).



46

Schema 8.12: Strukturformel des Bicyclo[3.1.0]hexans **46**.

Die mit der B3LYP/6-311+G(2d,p) Methode berechneten ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebungen der hyperkoordinierten Carbokationen verändern sich von **30** zu **70** und **23** analog zu den ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen des formal positiv geladenen Kohlenstoffatoms C^1 (Abbildung 8.8). Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** beträgt die ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebung 54.5 ppm relativ zu TMS **67**. Dies entspricht der Ladungsverteilung nach der VB-Theorie (Schema 8.2, Seite 92).

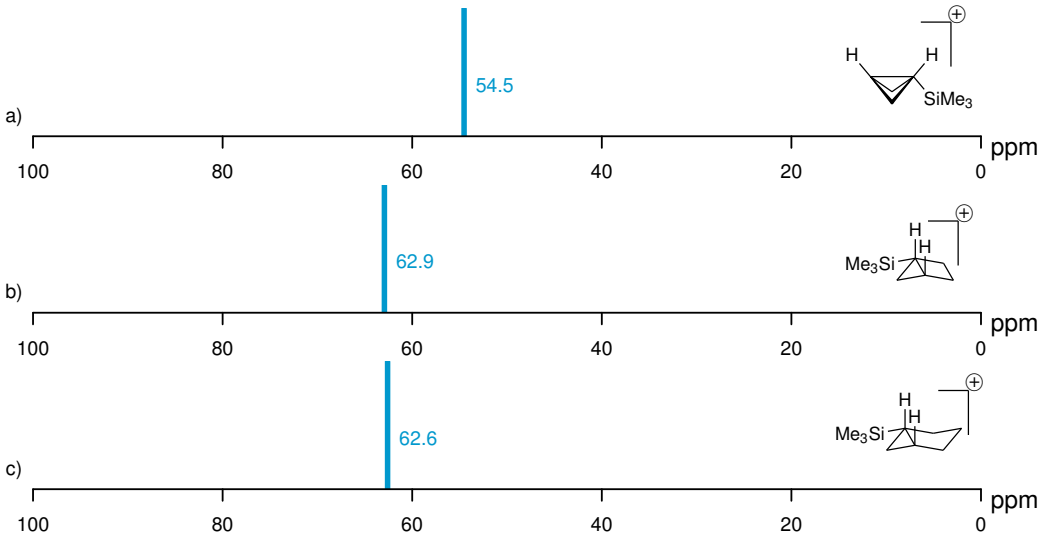


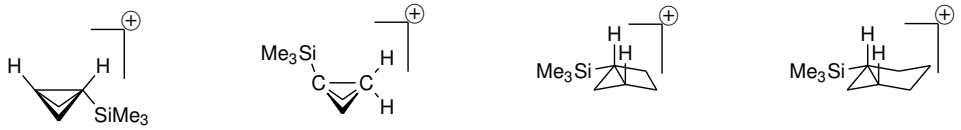
Abbildung 8.8.: RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen von **30** a), **70** b) und **23** c).

Das Siliziumatom ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** mit 62.9 ppm etwa 10 ppm mehr entschirmt als im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (54.5 ppm). Diese verändert sich im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]-hexoniumion **23** ähnlich wie die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen nicht mehr (vgl. Abbildung 8.7).

8.2.4. Quantenmechanische Berechnung von $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in α-, β- und γ-trialkylsilyl substituierten Carbokationen

In Abschnitt 7.2.4 wurden bereits die ungewöhnlichen, negativen $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in Bicyclo[1.1.0]butanstrukturen wie z. B. dem Bicyclobutoniumion **9** beschrieben. Andere Carbokationen, welche eine der Bicyclo[1.1.0]butanstruktureinheit ähnliche Substruktur enthalten sollten daher ähnlich charakteristische Kopplungskonstanten für die Kopplung zwischen den beiden Brückenkopfatomen aufweisen.

In Schema 8.13 sind die hyperkoordinierten und mit einer Trimethylsilylgruppe substituierten Carbokationen **30**, **23**, **62** und **70** mit entsprechender Substruktur abgebildet.



30 **62** **70** **23**

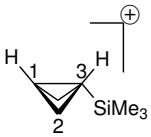
Schema 8.13: Hyperkoordinierte, trimethylsilyl substituierte Carbokationen **30**, **23**, **62** und **70**.

Aufgrund der Rechenleistungsanforderungen für die Berechnung von Zero-Point Vibrational Corrections, Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) und des geringen Einflusses auf die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in Einfach- und Doppelbindungen wurden diese für die folgenden Carbokationen nicht berechnet.

Die mit der CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst.

Die Werte der $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** sind mit denen des Bicyclobutoniumion **9** (Tabelle 7.5)

Tabelle 8.5.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (C_S-Symmetrie).



30

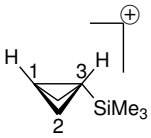
Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-17.1736	0.7476	0.9842	0.2029	-15.2
C^1C^2	32.7398	-0.1640	-4.8618	0.2138	27.9
C^2C^3	2.5665	0.1858	-0.6157	0.2334	2.4

vergleichbar. Die $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstante ist mit -15.2 Hz wie erwartet negativ und von vergleichbarer Größe wie die $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungen im Bicyclo-[1.1.0]butan **44** (-15.3 Hz) und Bicyclobutoniumion **9** (-14.1 Hz).

Die $J_{(C,C)}$ zwischen C^1 und C^2 sowie C^2 und C^3 sind denen im Bicyclobutoniumion **9** ähnlich. Die $J_{(C^1,C^2)}$ Spin-Spin Kopplung ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** mit 27.9 Hz etwas geringer als im Bicyclobutoniumion **9** (22.5 Hz). Dagegen ist die $J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** mit 2.4 Hz größer als im Bicyclobutoniumion **9** (0.2 Hz). Diese Bindung ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** mit 1.6089 Å (vgl. Abbildung 8.2) deutlich kürzer als im Bicyclobutonium **9** (1.6447 Å).

Zur weiteren Verifizierung der mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** wurden diese mit der SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J Methode berechnet (Tabelle 8.6).

Tabelle 8.6.: CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (C_S-Symmetrie).



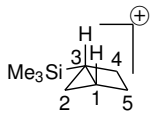
30

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-16.1412	0.5920	1.0767	0.2048	-14.3
C^1C^2	33.9946	-0.1779	-4.4225	0.2147	29.6
C^2C^3	3.5997	0.1569	-0.4644	0.2341	3.5

Die mit der SOPPA(CCSD) Methode berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten sind ungefähr 1-2 Hz größer als die mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode (Tabelle 8.5) berechneten Kopplungskonstanten. Die beiden Methoden unterscheiden sich hauptsächlich im Wert des FC-Term.

Die mit der RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** sind in Tabelle 8.7 dargestellt. Die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des Cyclopropanrings ($J_{(C^1,C^2)}$, $J_{(C^2,C^3)}$ und $J_{(C^1,C^3)}$) sind denen des Bicyclobutoniumions **9** (Tabelle 7.5, Seite 81) und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (Tabellen 8.5 und 8.6) sehr ähnlich. Die Kopplungskonstante zwischen den Brückenkopfatomen C^1 und C^3 unterscheidet sich mit -5.1 Hz ungefähr um 10 Hz von der im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (-15.2 Hz). Die $J_{(C^1,C^2)}$ und $J_{(C^2,C^3)}$ Kopplungskonstanten sind hingegen sehr ähnlich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (vgl. Tabellen 8.5 und 8.6).

Tabelle 8.7.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (Punktgruppe C_1).

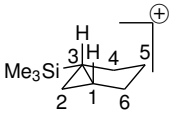


70

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	35.8110	-0.0464	-5.7467	0.2336	30.3
C^2C^3	1.7923	0.2913	-0.1320	0.2748	2.2
C^3C^4	25.2749	1.5282	1.2839	0.2839	28.4
C^4C^5	25.7735	1.4129	0.8969	0.2280	28.3
C^1C^5	32.9617	1.0230	-0.2354	0.2377	34.0
C^1C^3	-8.5856	1.3274	1.9250	0.2322	-5.1

Die $J_{(C^3,C^4)}$, $J_{(C^4,C^5)}$ und $J_{(C^1,C^5)}$ Kopplungskonstanten des Cyclobutanrings im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** entsprechen mit $\sim$ 30 Hz, $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindungen (z. B. Ethan **33** 34.5 Hz[254] und vgl. Tabelle 8.61). Dies trifft auch auf die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des Cyclopentanrings im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (Tabelle 8.8) zu.

Tabelle 8.8.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (Punktgruppe C_1).



23

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	33.5161	-0.1782	-5.5599	0.2483	28.0
C^2C^3	-0.2560	0.3280	0.0349	0.2873	0.4
C^3C^4	35.1153	0.9423	-0.7788	0.3089	35.6
C^4C^5	29.1244	1.1892	-0.3136	0.2463	30.2
C^5C^6	27.4314	1.1459	-0.3090	0.2347	28.5
C^1C^6	38.0093	0.8175	-1.5559	0.2612	37.5
C^1C^3	-9.9742	0.7879	0.1769	0.2631	-8.7

Der Cyclopropanring im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** hat ebenfalls ähnliche $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten wie die Carbokationen **30** und **70**. Der Wert der $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstante von -8.7 Hz liegt zwischen den Werten der $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstante der beiden Carbokationen **30** und **70**. Die $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstanten korrelieren linear mit den C^1C^3-Bindungslängen und ist auf einen kleinen Testsatz mit sehr ähnlichen Strukturen zurückzuführen. $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten aus dem Testsatz korrelieren eher schlecht mit den Bindungslängen (vgl. Abbildung 8.64, Seite 186). In Abbildung 8.9 ist die Korrelation der $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstanten mit den C^1C^3-Bindungslängen der γ-Trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30**, **70** und **23** dargestellt.

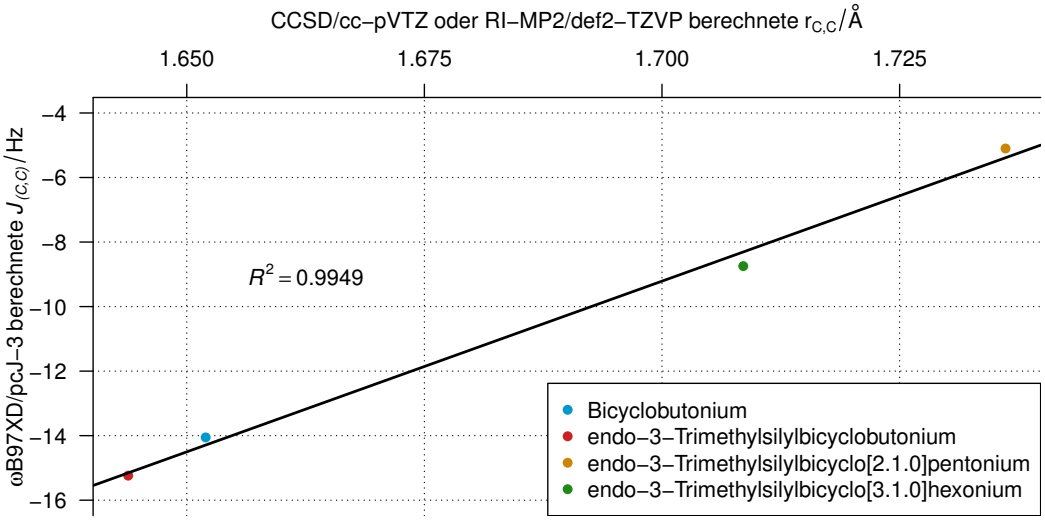
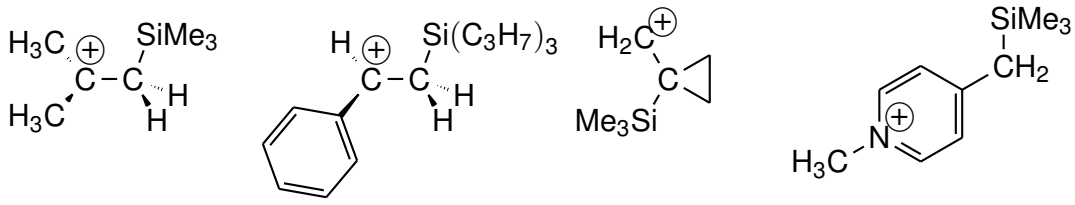


Abbildung 8.9.: Korrelation der CCSD/cc-pVTZ (**9** und **30**) und RI-MP2/def2-TZVP (**23** und **70**) berechneten C^1C^3-Bindungslängen mit den ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^1J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Carbokationen **9**, **23**, **30** und **70**.

$^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in den β-Trialkylsilyl substituierten Carbokationen (Schema 8.14) sind weniger distinktiv als die $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in γ-Trimethylsilyl substituierten Carbokationen (Schema 8.8).



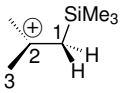
6 **7** **66** **69**

Schema 8.14: β-Trimethylsilyl substituierte Carbokationen **6**, **7** und **66** und das 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**.

Die mit der RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** sind in Tabelle 8.9 dargestellt.

Im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** ist die $^1J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante mit 33.1 Hz in der Größenordnung von Kopplungskonstanten einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindung (z. B. $^1J_{(C,C)}$ in Ethan **33** 34.5 Hz[254] und vgl. Tabelle 8.61, Seite 182). Die $^1J_{(C^1,C^2)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante ist

Tabelle 8.9.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey Beiträge zu den $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (C_S-Symmetrie).



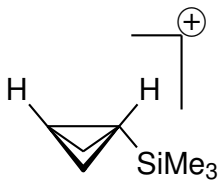
6

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	53.1397	1.0476	-8.9237	0.2471	45.5
C^2C^3	35.5257	0.5576	-3.1726	0.2289	33.1

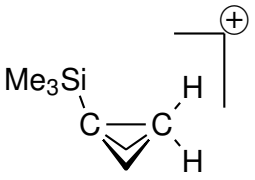
mit 45.5 Hz größer und liegt zwischen der Kopplungskonstante einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfach- und Doppelbindung (z. B. Ethan **33** 34.5 Hz[254], Ethen **32** 67.5 Hz[254] und vgl. Tabelle 8.61). Dies ist durch die Hyperkonjugation in diesem Carbokation zu erwarten, da diese die C^1C^2-Bindungslänge verkürzt und den Doppelbindungscharakter erhöht (vgl. VB- und MO-Beschreibung der Hyperkonjugation in Abschnitt 1.2.1, Seite 4).

8.2.5. Quantenmechanische Berechnung von $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in α-, β- und γ-trialkylsilyl substituierten Carbokationen

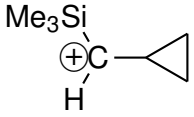
Die hyperkonjugative bzw. hyperkoordinative Wechselwirkung einer α-, β- und γ-Trialkylsilylgruppe in Carbokationen sollte sich auf die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten auswirken. Die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Carbokationen **30** und **62** – **64** und **66** (Schema 8.15) wurden mit der CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechnet.



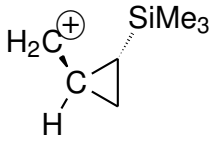
30



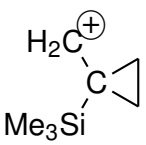
62



63



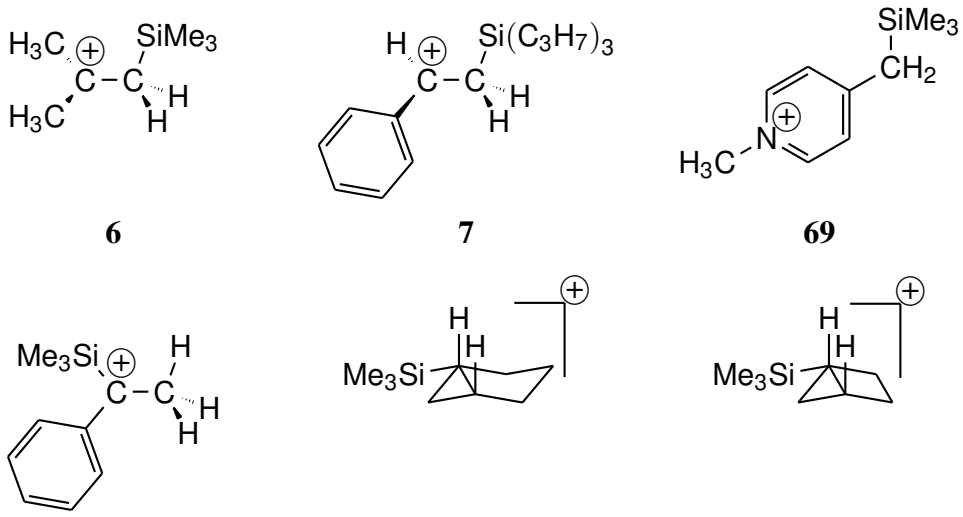
64



66

Schema 8.15: Trimethylsilyl substituierte Carbokationen **30**, **62** – **64** und **66**.

Die Carbokationen **6**, **7**, **23** und **68** – **70** (Schema 8.16 sowie die Verbindungen **67** und **55** – **57** (Schema 8.17) sind für die Anwendung der CCSD/cc-pVTZ Methode zur Strukturoptimierung zu groß. Daher wurden die $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnet.

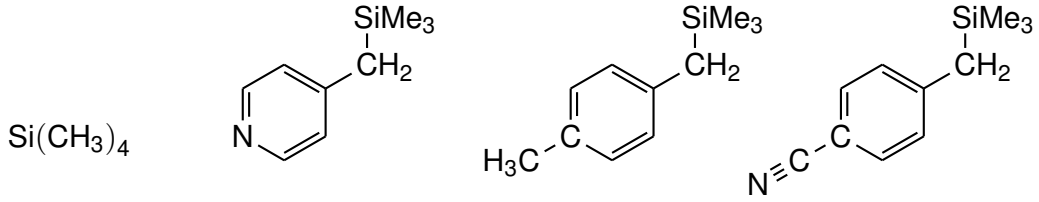


6 **7** **69**

68 **23** **70**

Schema 8.16: Trialkylsilyl substituierte Carbokationen **6**, **7**, **23** und **68** – **70**.

Die Verbindungen **55** – **57** wurden gewählt, da sie zu dem Trimethylsilyl substituierten Carbokation **69** strukturell sehr ähnlich sind und die $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten als experimentelle Werte verfügbar sind.[258, 259, 266, 267]



67 **55** **56** **57**

Schema 8.17: TMS **67** und die β-Trimethylsilyl substituierten, aromatische Verbindungen **55** – **57**.

Um den Einfluß der hyperkonjugativen oder hyperkoordinativen Stabilisierung in α-, β- und γ-trialkylsilyl substituierten Carbokationen auf die $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten zu untersuchen wurden die mit den CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 (Verbindungen **30** und **62** – **67**, Schema 8.15) bzw. mit RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 (Verbindungen **6**, **7**, **23**, **55** – **57** und **68** – **70**

Schema 8.16 und 8.17) Methoden berechneten $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten gegen die Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen aufgetragen (Abbildung 8.10).

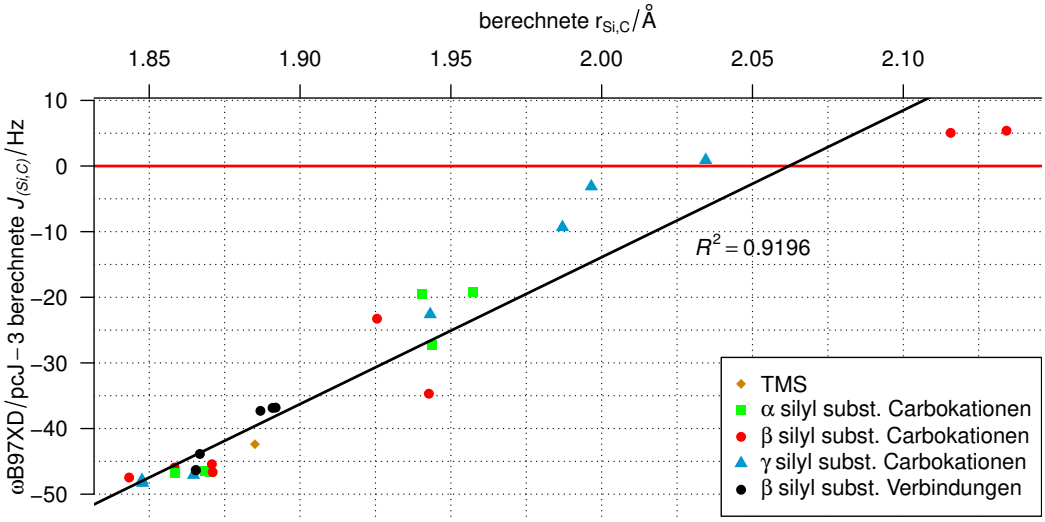
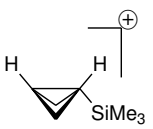
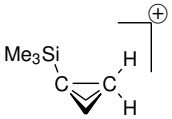


Abbildung 8.10.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 und RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit berechneten Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen der Verbindungen **6**, **7**, **23**, **30**, **55** – **57**, **62** – **70**.

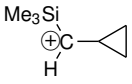
Die Korrelation (Abbildung 8.10) der berechneten $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den mit der CCSD/cc-pVTZ oder RI-MP2/def2-TZVP Methode berechneten Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen zeigt eine lineare Abhängigkeit (vgl. Tabelle 8.98, Seite 197).



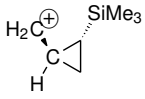
30



62



63



64



66

Die α-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **62** und **63** haben ähnliche Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen und auch ähnliche $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in der Größenordnung von $\sim$ -20 Hz (Tabelle 8.98, Seite 197). Die Silizium-Kohlenstoff Bindungslänge des 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkations **68** ist mit 1.9437 Å (RI-MP2/def2-TZVP Methode) zwischen den Carbokationen **62** (CCSD/cc-pVTZ Methode 1.9572 Å) und **63** (CCSD/cc-pVTZ Methode 1.8701 Å). Die $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante ist mit -27.3 Hz um ca. 7 Hz von den

beiden anderen α-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **62** (-19.2 Hz) und **63** (-19.5 Hz) verschieden. Der Grund für die Unterschiede in den $^1J_{(Si,C)}$ Spin Spin Kopplungskonstanten ist die zusätzliche Stabilisierung des 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkations **68** durch den mesomeren Effekt (+M) des Phenylrings.[268]

In den β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen weisen die Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen einen breiten Bereich zwischen ca. 1,85 Å und 2.15 Å auf. Die Variation der Silizium-Kohlenstoff Bindungslänge entsteht durch Unterschiede in der zu stabilisierenden Ladung. Je höher die Partialladung am zum Silizium in β-Stellung[f] stehenden Kohlenstoffatom ist, desto stärker ist die hyperkonjugative Stabilisierung durch die Silizium-Kohlenstoffbindung. Dies erfolgt durch die Ausbildung einer 3c2e-Bindung (Abbildung 1.1, Seite 6). Dabei wir die C^{α}-C^{β} Bindung verkürzt und die Si-C^{β} Bindung verlängert.

Bei den γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **23**, **30**, **64** und **70** variieren die Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen ebenfalls und auch die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten folgen einem linearen Trend. Die Unterschiede in den Bindungslängen entstehen durch eine unterschiedliche Ausprägung der Hyperkoordination. Im *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** kann der sp^3-Backlobe der Si-C^{γ} Bindung und das vakante p_z-Orbital am kationischen Zentrum nicht wechselwirken (LCAO). Es kommt zu keiner Hyperkoordination und das Carbokation wird nicht durch eine Hyperkoordination stabilisiert, sondern lediglich durch die Überlappung mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropylrings. Dadurch wird die Si-C^{γ} Bindung nicht so stark geschwächt (1.9432 Å), so dass die Kopplungskonstante -22.6 Hz beträgt. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** können die beiden Orbitale bereits besser überlappen, wodurch die Si-C^{γ} Bindung stärker als im *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** geschwächt wird. Die Silizium-Kohlenstoff-Bindung ist im *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64** mit 1.9432 Å länger als im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (1.987 Å). Dies resultiert in einer $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** von -9.3 Hz. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** ist die Wechselwirkung des sp^3-Backlobe der Si-C^{γ} Bindung mit dem vakanten p_z-Orbital bereits so groß, dass die Silizium-Kohlenstoff-Bindung soweit geschwächt ist (2.0345 Å), dass die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante 0.9 Hz beträgt.

[f] meist das kationische Zentrum, beim 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69** ein aromatischer Kohlenstoff

Die mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten korrelieren linear mit den CCSD/cc-pVTZ bzw. RI-MP2/def2-TZVP berechneten Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen (Abbildung 8.10) und sollten somit auch mit den CCSD/cc-pVTZ berechneten Wiberg-Bindungsindices korrelieren.

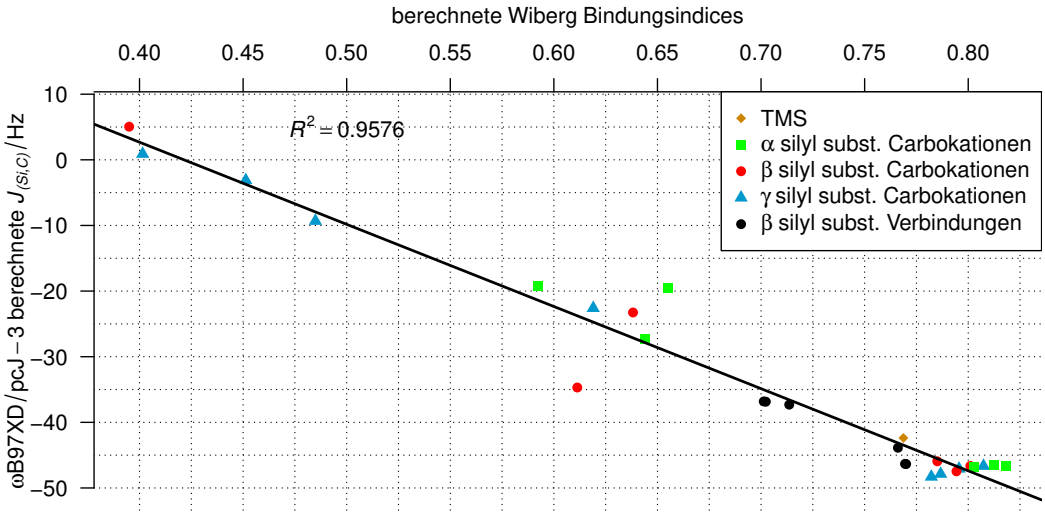


Abbildung 8.11.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 und RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit CCSD/cc-pVTZ berechneten Silizium-Kohlenstoff Wiberg Bindungsindices der Verbindungen **6**, **23**, **30**, **55** – **57**, **62** – **70**.

Die Korrelation der mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den CCSD/cc-pVTZ berechneten Wiberg-Bindungsindices ist für alle Verbindungen aus den Schemen 8.15 - 8.17 außer dem 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** in Abbildung 8.11 dargestellt, da die Berechnung der Wiberg-Bindungsindices mit der CCSD/cc-pVTZ Methode für dieses Carbokation zu rechenintensiv ist.

Die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten korrelieren mit den Wiberg-Bindungsindices ebenfalls linear, Die Übereinstimmung der Wiberg-Bindungsindices ist dabei etwas besser als mit den Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen (Abbildung 8.10). Vor allem im Bereich der niedrigen Bindungsindices von ca. 0.4 – 0.5 in dem sich die Silizium-Kohlenstoff Bindungen der hyperkoordinierten Carbokationen **23**, **30**, **70** und des hyperkonjugierten 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** befinden.

Der Bereich mit den mittleren Wiberg-Bindungsindices von ca. 0.60 – 0.65 weicht von der Korrelation ab. Die Abweichung des α-trimethylsilyl substituierten 1-Cyclo-

propyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** ist von der Korrelation mit den Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen zu erwarten (Abbildung 8.10). Die größte Abweichung von der Regressionsgeraden hat die $^1J_{(Si,C^2)}$ Kopplungskonstante des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (-34.7 Hz). Eine mögliche Begründung ist die im Vergleich zu anderen β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen ungewöhnliche Geometrie des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** mit einem Torsionswinkel von 90° zwischen dem vakanten p_z-Orbital und dem Siliziumatom, wodurch keine hyperkonjugative Wechselwirkung möglich ist (Abschnitt 8.2.2).

8.2.6. Coupling Electron Deformation Density (CDD) Berechnungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen

Analog zum Bicyclobutoniumion **9** (Abschnitt 7.2.5) wurden vom *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** die CDD des FC-Terms der $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumgerüst mit der CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/IGLO-II Methode berechnet.

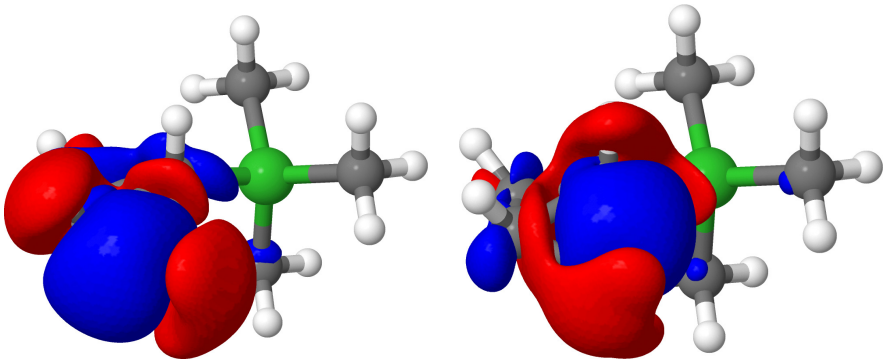


Abbildung 8.12.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.

Die CDD der $J_{(C^1,C^2)}$ und $J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** sind denen des Bicyclobutoniumions **9** (Abbildung 7.6, Seite 84) sehr ähnlich. Die höchste Dichte der Kopplungswechselwirkung befindet sich jeweils um die Kernverbindungsachse der beiden koppelnden Kerne, jedoch gibt es auch Beiträge der ^2J und ^3J Kopplungspfade.

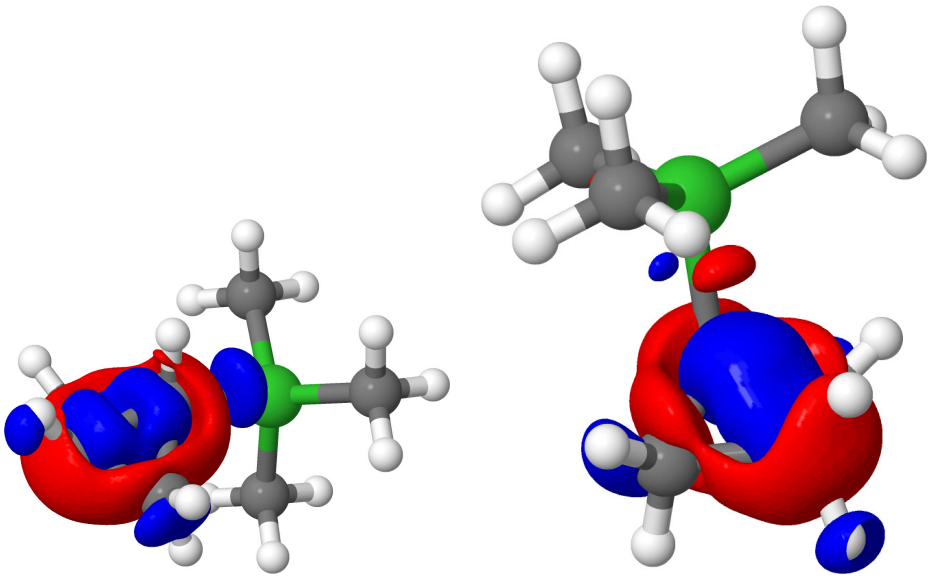


Abbildung 8.13.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (links) und 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62** (rechts).

Auch die CDD des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (Abbildung 8.13 links) ist ähnlich der des Bicyclobutoniumions **9** (Abbildung 7.7 (links), Seite 84). Die ^1J-Beiträge im Bicyclobutoniumion **9** und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** sind sehr ähnlich. Die CDD unterscheiden sich in der Größe der ^2J-Beiträge. Durch die stärkere Hyperkoordination (vgl. VB-Theorie) sind diese im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** größer und mit denen des Bicyclo[1.1.0]butans **44** (Abbildung 7.7 (rechts), Seite 84) vergleichbar.

Im α-trimethylsilyl substituierten 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62** ergibt sich für die CDD des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung wie zu erwarten eine mit den Bicyclobutoniumionen **9** und **30** vergleichbare Form. Lediglich das charakteristische „Loch“[g] für den Beitrag des ^1J Kopplungspfad befindet sich nicht wie bei den Bicyclobutoniumionen **9** und **30** und auch im Bicyclo[1.1.0]butan **44** auf der *exo*-Seite der Brückenbindung sondern auf der *endo*-Seite (vgl. Abbildung 7.7, Seite 84).

[g]Stelle zwischen den koppelnden Kernen C^1/C^3 an deren Stelle die Dichte der CDD Null ist.

Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** verändert sich der Wert der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante im Vergleich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (siehe Tabellen 8.7 und 8.8). Die mit der RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechnete $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungskonstante im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo-[2.1.0]pentoniumion **70** beträgt -5.1 Hz und ist größer als im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (-8.7 Hz).

Die CDD der FC-Terme der $J_{(C^1,C^2)}$ und $J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Carbokationen **70** und **23** (Abbildungen 8.66, Seite 198 und 8.67, Seite 199) sind diese sich grundsätzlich ähnlich. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (Abbildung 8.67, Seite 199) existieren keine (long-range) Beiträge des ^5J-Kopplungspfades des Cyclopentanrings, wohingegen kleine Beiträge des ^4J Kopplungspfades über den Cyclobutanring im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]-pentoniumion **70** zur Spin-Spin Kopplungs beitragen.

Ähnlich sind die CDD des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in den Carbokationen **70** und **23** (Abbildung 8.14). Der Beitrag des $^3J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungspfades ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** wie zu erwarten ausgeprägter als der ^4J Beitrag des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]-hexoniumions **23**. Der $^3J_{(C^1,C^3)}$ Beitrag zur $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** sollte wie $^3J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten positiv, aber relativ klein (0 – 8 Hz) sein. Da die Karplusbeziehung[269, 270] auch für $^3J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten gilt, und der Torsionswinkel fast 0° beträgt, ist der Beitrag nicht 0 Hz und könnte so den größeren Wert der Kopplungskonstante erklären.

Der $^1J_{(C^1,C^3)}$-Beitrag des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** ähnelt dem im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (Abbildung 8.13), wohingegen der $^1J_{(C^1,C^3)}$-Beitrag des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** unterschiedlich ist und das für die CDD charakteristische „Loch“[h] der hyperkoordinierten Bindung nicht aufweist. Die Beiträge der $^2J_{(C^1,C^2,C^3)}$ Kopplungspfade zu den $J_{(C^1,C^3)}$ Kopplungen in den Carbokationen **70** und **23** sind in der selben Größenordnung wie im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.

Die CDD des FC-Terms der $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in den β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen **6**, **7** und **69** sind wenig charakteristisch

[h] Stelle zwischen den koppelnden Kernen C^1/C^3 an deren Stelle die Dichte der CDD Null ist. Bisher keine Begründung bekannt.

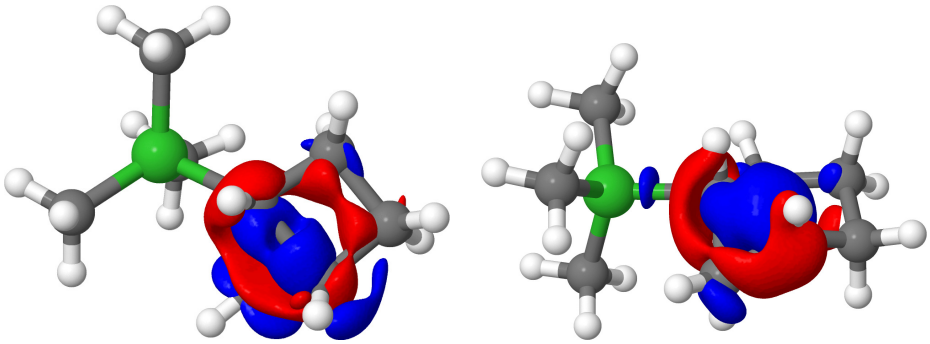


Abbildung 8.14.: RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (links) und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (rechts).

und entsprechen den CDD der Spin-Spin Kopplung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Einfachbindung (Abbildung 8.68, Seite 199 und 8.69, Seite 199).

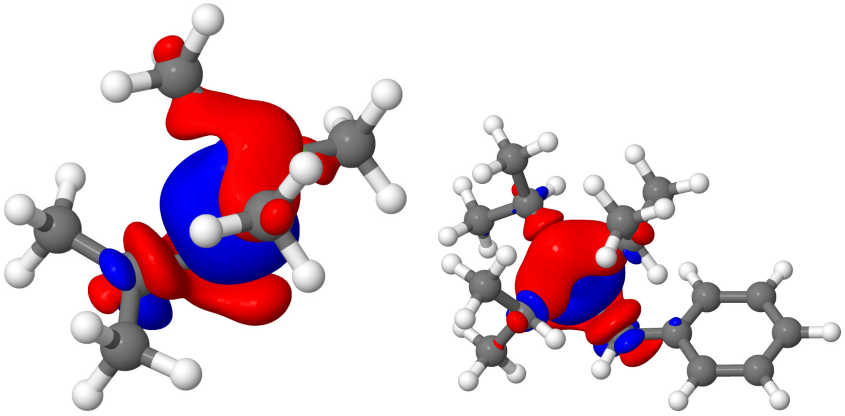


Abbildung 8.15.: RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDD des FC-Terms der $J_{(Si,C^1)}$ Spin-Spin Kopplung im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (links) und 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** (rechts).

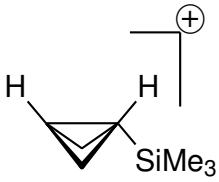
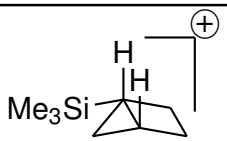
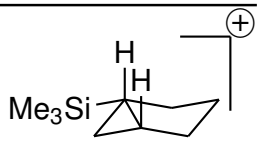
Die CDD der $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten entsprechen der Form einer 3c-2e-Bindung. Dabei ist die CDD von der β-Silizium-Kohlenstoff Verbindungsachse in Richtung der C^{α}-C^{β} Bindung deformiert (Abbildungen 8.15 und 8.69, Seite 199).

8.2.7. Natural Bond Orbital (NBO) Berechnungen von trialkylsilyl substituierten Carbokationen

In Tabelle 8.10 sind die mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD/cc-pVTZ (**30**) und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD/cc-pVTZ Methode berechneten (**23** und **70**) NBO-Ergebnisse der γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **23**, **30** und **70** für das Cyclopropangrundgerüst zusammengefasst.

Die NBO-Orbitalbesetzung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** ist wie erwartet. Die bindenden Orbitale der C^1C^2 und C^2C^3 Bindungen sind mit 1.98115 bzw. 1.82877 Elektronen besetzt.

Tabelle 8.10.: CCSD/cc-pVTZ berechnete Bestzung der bindenden, nichtbindenden, LP und LV-Orbitale der γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **23**, **30** und **70**.

NLMO			
	30	**70**	**23**
BD(C^1C^3)	1.66915		1.76214
BD*(C^1C^3)	0.21353		0.14183
BD(C^1C^2)	1.98115	1.98474	1.98106
BD*(C^1C^2)	0.00864	0.01809	0.01371
BD(C^2C^3)	1.82877	1.75435	1.78595
BD*(C^2C^3)	0.07258	0.03461	0.09576
LP*(C3)		1.39926	
LP*(Si)	0.34055		
LV*(C1)		0.57390	
LV*(Si)		0.36651	0.30775

Das bindende Orbital der Brückenbindung zwischen C^1 und C^3 ist mit 1.66915 Elektronen geringer besetzt und die Analyse der Hybridisierung der NLMOs in der NAO Basis ergibt einen ca. 10%-igen Beitrag des Silizium-Atoms zur Bindung zwischen den beiden Brückenkopfatomen im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.

9.974% Si 7 s(27.58%) p 2.58(71.26%) d 0.04(1.13%) f 0.00(0.03%)

Die Beschreibung der Hyperkoordination durch die Resonanzgrenzstrukturen der VB-Theorie lässt ein LP-Orbital am Silizium Atom erwarten, welches mit 0.34055 Elektronen besetzt ist und zusammen mit dem bindenden NLMO der C^1C^3 Bindung in Abbildung 8.16 dargestellt ist.

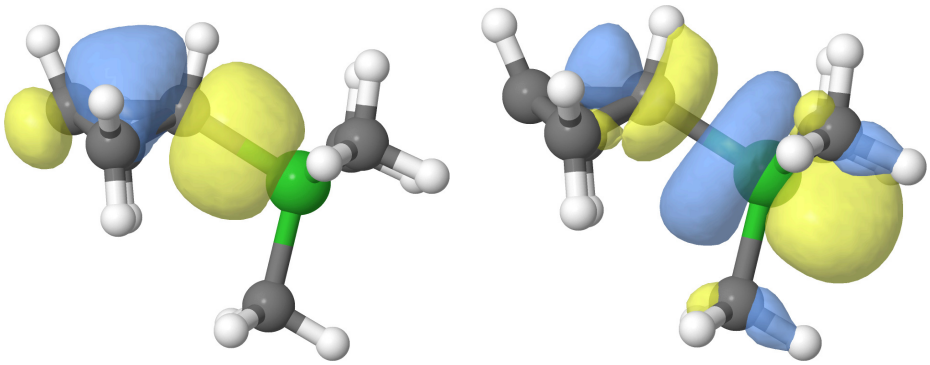


Abbildung 8.16.: CCSD/cc-pVTZ berechnete C^1C^3 (links) und Si LP (rechts) NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**.

Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** sind die NLMO-Orbitale unterschiedlich als vom *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** zu erwarten ist. Die Bindung zwischen den Brückenkopfatomen C^1 und C^3 ist mit 1.7361 Å deutlich länger als in den Carbokationen **30** (1.6089 Å) und **23** (1.7086 Å). Dennoch sind die Werte für die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen, die $^1J_{(Si,C)}$ und $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten sowie die CDD ähnlich zu denen der beiden anderen γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30** und **23** (vgl. Abbildungen 8.7, 8.9, 8.12, 8.13, 8.14 und Tabellen 8.5, 8.8).

Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** gibt es kein besetztes, bindendens NLMO Orbital zwischen den beiden Brückenkopfatomen. Das C^3-Atom hat jedoch ein Lone-Vacancy, nicht-bindendes Orbital (LV)[i] Orbital (Besetzung = 0.36651 Elektronen) und das Silizium-Atom ein LP. Beide sind in Abbildung 8.17 dargestellt.

Das LV Orbital sieht dem bindenden Orbital des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (vgl. Abbildung 8.16) recht ähnlich, hat jedoch vertauschte Phasen[j].

Die NLMO Orbitale des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** sind ähnlich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. Dabei ist das bindende NLMO Orbital zwischen den Brückenköpfen C^1 und C^3 mit 1.76214 Elektronen

[i] unbesetzte, nicht-bindende Valenzorbitale
[j] Vorzeichen der Wellenfunktion ist unterschiedlich

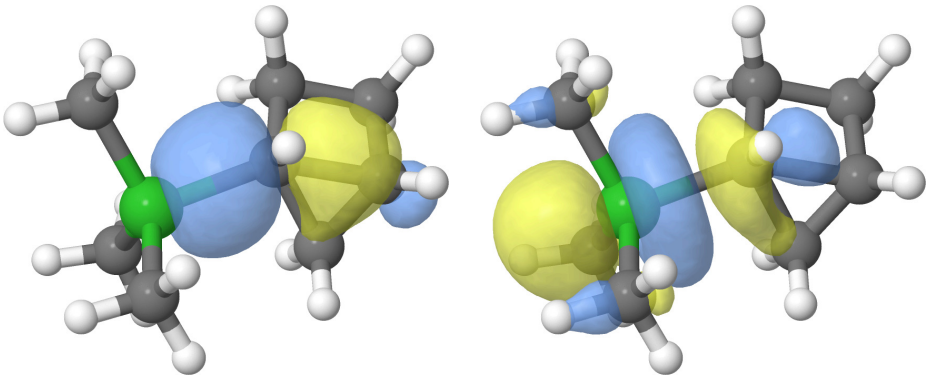


Abbildung 8.17.: CCSD/cc-pVTZ berechnete C^3 LV (links) und Si LV (rechts) NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70**.

besetzt, was durch die im Vergleich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (1.7086 Å) verkürzte Bindungslänge von 1.7086 Å zu erwarten ist.

Der Beitrag des Siliziums zur Brückenbindung ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** im Vergleich zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** mit ca. 6.6% geringer.

6.622% Si 17 s(30.64%)p 2.23(68.20%)d 0.04(1.12%)f 0.00(0.04%)

Die Darstellung der C^1C^3 und Si LP NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (Abbildung 8.18) ergeben Orbitale welche denen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (Abbildung 8.16) ähnlich sind.

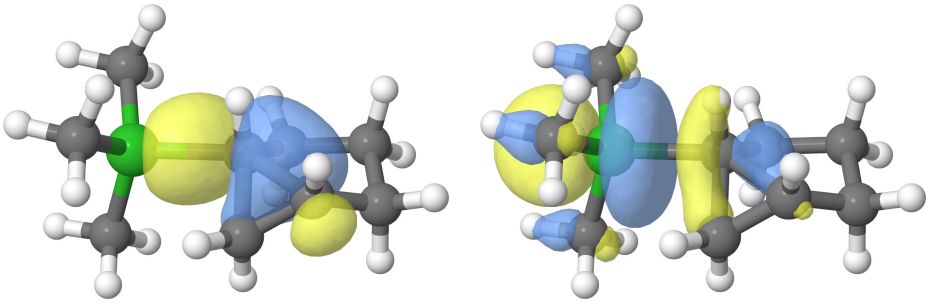


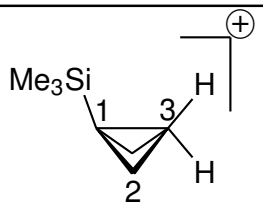
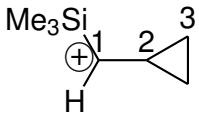
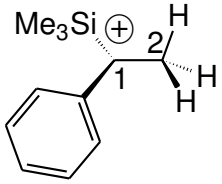
Abbildung 8.18.: CCSD/cc-pVTZ berechnete C^1C^3 (links) und Si LV (rechts) NLMOs des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23**.

8.3. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung von trialkylsilyl substituierten Carbokationen

8.3.1. α-Trimethylsilyl substituierte Carbokationen

Einige interessante quantenmechanisch berechneten Ergebnisse der α-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **62**, **63** und **68** sind in Tabelle 8.11 zusammengefasst.

Tabelle 8.11.: Zusammenfassung der Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen der Carbokationen **62**, **63** und **68**. Strukturoptmierung CCSD/cc-pVTZ bzw. RI-MP2/def2-TZVP **68**, SSCC mit ωB97XD/pcJ-3 und NMR mit CCSD(T)/qz2p.

			
	62	**63**	**68**
SiC / Å	1.9572	1.9404	1.9437
$Si(CH_3)_3$ / Å	1.8683	1.8701	1.8586
$J_{(C^1,C^3)}$ / Hz	-15.6		
$J_{(C^1,C^2)}$ / Hz	21.2	41.9	24.5
$J_{(C^2,C^3)}$ / Hz	1.5	-4.9	42.2
$J_{(Si,C^1)}$ / Hz	-19.2	-19.5	-27.3
C^1 / ppm	159.6	310.5	
C^2 / ppm	74.5	79.8	
C^3 / ppm	-12.4	74.2	
Si / ppm	15.8	15	

Die Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen der α-trimethylsilyl substituierten Carbokationen sind für alle untersuchten Carbokationen ähnlich, ebenso wie die entsprechenden $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten. Das 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkation **68**, ist jedoch eine Ausnahme mit einer $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von -27.3 Hz. Der zu den anderen α-trimethylsilyl substituierten

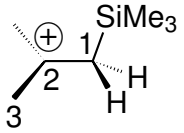
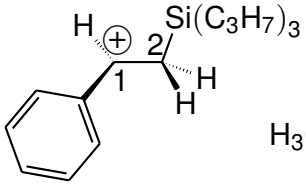
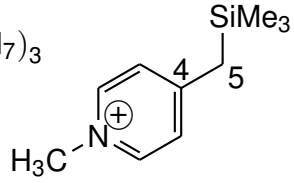
Carbokationen unterschiedliche Wert der $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante ist auf die zusätzliche mesomere Stabilisierung durch den Phenylring zurückzuführen.

Die Werte der $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in diesen Carbokationen sind dabei wie zu erwarten.

8.3.2. β-Trialkylsilyl substituierte Carbokationen

Die quantenmechanisch berechneten Ergebnisse der β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen **6**, **7** und **69** sind in Tabelle 8.12 zusammengefasst.

Tabelle 8.12.: Zusammenfassung der Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen der Carbokationen **6**, **7** und **69**. Strukturoptmierung RI-MP2/def2-TZVP, SSCC mit ωB97XD/pcJ-3 und NMR mit B3LYP/6-311+G(2d,p).

	 **6**	 **7**	 **69**
SiC / Å	2.1157	2.1342	1.9255
$Si(CH_3)_3$ / Å	1.8433	1.8708	1.8584
$^1J_{(Si,C^\beta)}$ / Hz	5.0	5.4	-23.3
$C^\oplus$ / ppm	244.7	199.9	
C^α / ppm	95.3	77	39.8
Si / ppm	70.3	66.9	12

Die Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen der Carbokationen sind dabei von der zu stabilisierenden Ladung und der hyperkonjugativen Wechselwirkung abhängig. Die Silizium-Kohlenstoff Bindung Si-C^5 im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69** ist am kürzesten von allen β-trimethylsilyl substituierten Carbokationen, da die positive Ladung am C^4-Atom am geringsten von den untersuchten Carbokationen (**6**, **7**, **66** und **69**) ist. Interessanterweise ist die Silizium-Kohlenstoff Bindungslänge im 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** trotz der mesomeren Stabilisierung des Phenylrings ähnlich wie im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation

6. Das könnte bedeutet, dass in β-silyl substituierten Carbokationen die hyperkonjugative Stabilisierung von zwei α-Methylgruppen ähnlich ist wie die mesomere Stabilisierung eines α-Phenylrings.

Die unterschiedliche hyperkonjugative Wechselwirkung der Silizium-Kohlenstoff Bindung mit der postiven Ladung in den Carbokationen **6**, **7** und **69** spiegelt sich in den ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebungen wieder. Die stärkere Entschirmung in den Carbokationen **6** und **7** entsteht durch die höhere positive Partialladung am Siliziumatom. Im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69** ist diese geringer und der ^{29}Si-Kern weniger entschirmt.

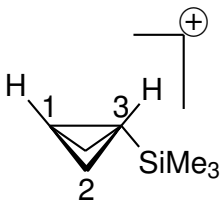
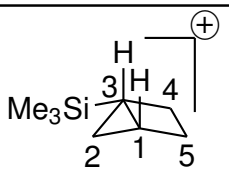
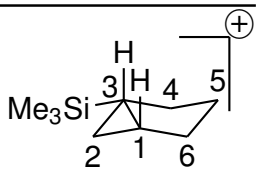
8.3.3. γ-Trimethylsilyl substituierte Carbokationen

Die Strukturen und kernmagnetischen Eigenschaften der hyperkoordinierten, trimethysilyl substituierten Carbokationen **23**, **30** und **70** wurden mit Coupled Cluster, MP2 und DFT-Methoden untersucht.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen der Brückenbindung zwischen C^1 und C^3 in den Carbokationen **23**, **30** und **70** ändert sich mit der Ringgröße. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** ist die Brückenbindung am längsten und nimmt im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** wieder ab. Die $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Brückenbindung korrelieren linear mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslänge der Brückenbindung (vgl. Abbildung 8.9) in den hyperkoordinierten γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-Kohlenstoff Brückenbindungen sind die Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen direkt von der Größe des bicyclischen Systems abhängig und nehmen vom *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** zu. Die lineare Korrelation der $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit der entsprechenden Silizium-Kohlenstoff Bindungslänge führt dazu, dass sich mit der Größe des bicyclischen Systems, der Wert der $^1J_{(Si,C)}$ in den Carbokationen **23**, **30** und **70** ändert.

Tabelle 8.13.: Zusammenfassung der Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen der Carbokationen **30**, **70** und **23**. Strukturoptmierung RI-MP2/def2-TZVP, SSCC mit ωB97XD/pcJ-3 und NMR mit B3LYP/6-311+G(2d,p).

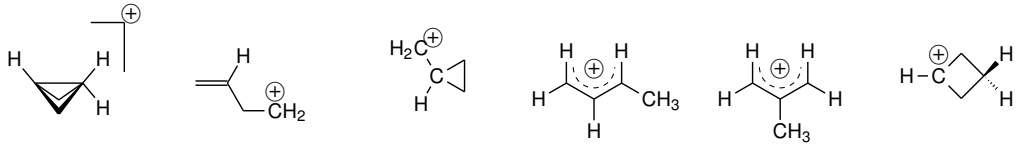
			
	30	**70**	**23**
C^1C^3 / Å	1.623	1.7361	1.7086
C^1C^2 / Å	1.4373	1.4166	1.4211
C^2C^3 / Å	1.5959	1.6027	1.6068
SiC^3 / Å	1.9771	1.9966	2.0345
$J_{(C^1,C^3)}$ / Hz	-15.2	-5.1	-8.7
$J_{(C^1,C^2)}$ / Hz	27.9	30.3	28
$J_{(C^2,C^3)}$ / Hz	2.4	2.2	0.4
$J_{(Si,C^3)}$ / Hz	-9.3	-3.1	0.9
C^1 / ppm	98.2	108.1	106.4
C^2 / ppm	68.1	63.6	78.8
C^3 / ppm	-18.1	-5.1	12.9
Si / ppm	54.5	62.9	62.6

Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen des hyperkoordinieren Kohlenstoffatoms C^3 verändern sich mit ebenfalls mit zunehmender Ringgröße. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** ist die mit der B3LYP/6-311+G(2d,p) Methode berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung negativ (-18.1 ppm), die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung der hyperkoordinierten Kohlenstoffatoms C^3 im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (12.9 ppm) ist positiv und fast im Größenordnungsbereich von aliphatischen Kohlenstoffatomen.

Teil IV.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen sowie α-, β- und γ-trialkylsilyl-substituierte Carbokationen quantenmechanisch untersucht. Neben thermodynamischen Eigenschaften und relativen Energien mit der CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Methode, wurden NMR Parameter wie Abschirmungstensoren (chemische Verschiebungen) und $J_{(C,C)}$ und $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten berechnet. Die Coupling Electron Deformation Density (CDD) bildet die Änderung der elektronischen Struktur durch die Spin-Spin Kopplung von zwei Atomkernen ab. Diese Visualisierung von Kopplungsenergiedichten (Kopplungspfaden) wurde erstmals für Bicyclobutoniumionen und trialkylsilyl-substituierten Carbokationen angewendet.



9 **25** **27** **28** **29** **58**

Schema 8.18: Isomere $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** - **29** und **58**.

Als weitere geeignete Methoden zur Strukturberechnung neben CCSD/wurde die RI-MP2/def2-TZVP Methode als ein guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Kosten eingesetzt. Optimierungen für kleinere Moleküle wurden mit der CCSD/cc-pVTZ Methode durchgeführt. Größere Moleküle wurden mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimiert. Für Carbokationen für die aufgrund der Größe keine Frequenz Rechnungen mit der CCSD/cc-pVTZ Methode möglich sind, wurde der Minimumcharakter der Struktur von MP2 Rechnungen extrapoliert.

Der Satz von Modellverbindungen[152] für die Evaluierung der Berechnung von $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten wurde um die Strukturen **43**, **48** – **53**, und die Methoden um die SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J und um LRC und Grimme's Dispersionskorrektur D2 erweitertes B97-Funktional (ωB97XD)/pcJ-3 Methode erweitert. Für die ωB97XD/pcJ-3 Methode wird die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht. Die SOPPA(CCSD) Methode führt zu ähnlichen Ergebnissen.

Die berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten für Dreifachbindung weichen um mehr als 10 Hz von den experimentellen Werten ab, die $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von Einfach- und Doppelbindungen werden von DFT und SOPPA(CCSD) Methoden akkurat beschrieben. DFT berechnete Zero-Point

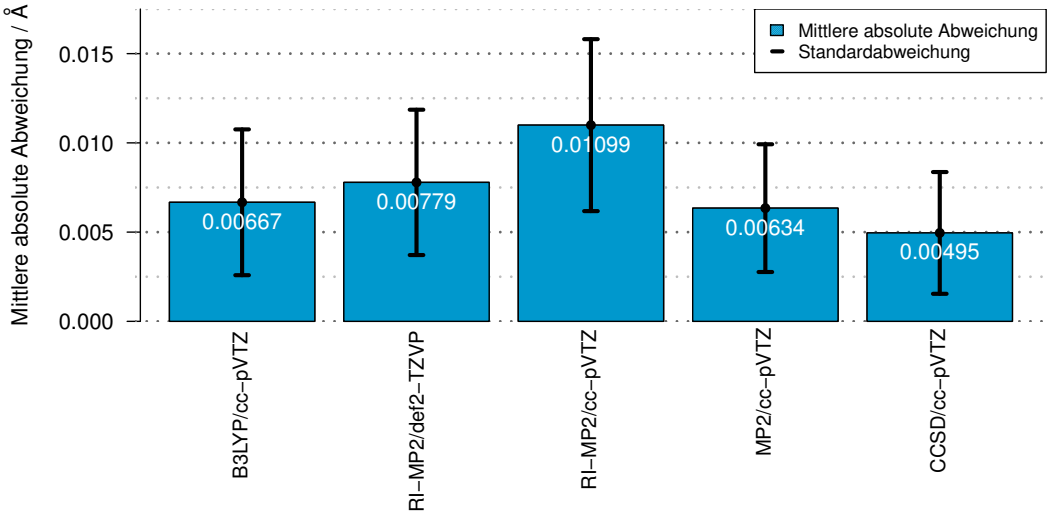
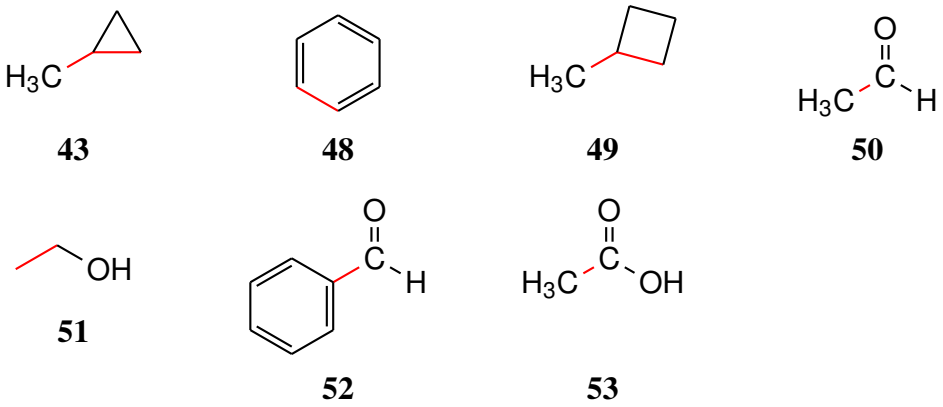


Abbildung 8.19.: MAA und Standardabweichung der berechneten Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen von den experimentellen Bindungslängen der Verbindungen **31** - **48**.



Schema 8.19: Zusätzliche Modell-Kohlenwasserstoffverbindungen **43** und **48** – **53** zur Evaluierung von Berechnungsmethoden von $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten.

Vibrational Corrections, Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC) von Dreifachbindungen sind ungefähr 10 Hz groß und somit ein Grund für die Diskrepanz zwischen quantenmechanisch berechneten und experimentell bestimmten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in Dreifachbindungen. Die Berechnung von ZPVC von Einfach- und Doppelbindungen verbessert zwar die Genauigkeit, jedoch ist die zusätzlich benötigte Rechenzeit groß und der Genauigkeitszuwachs gering. Daher wurden die ZPVC von Carbokationen nicht berechnet.

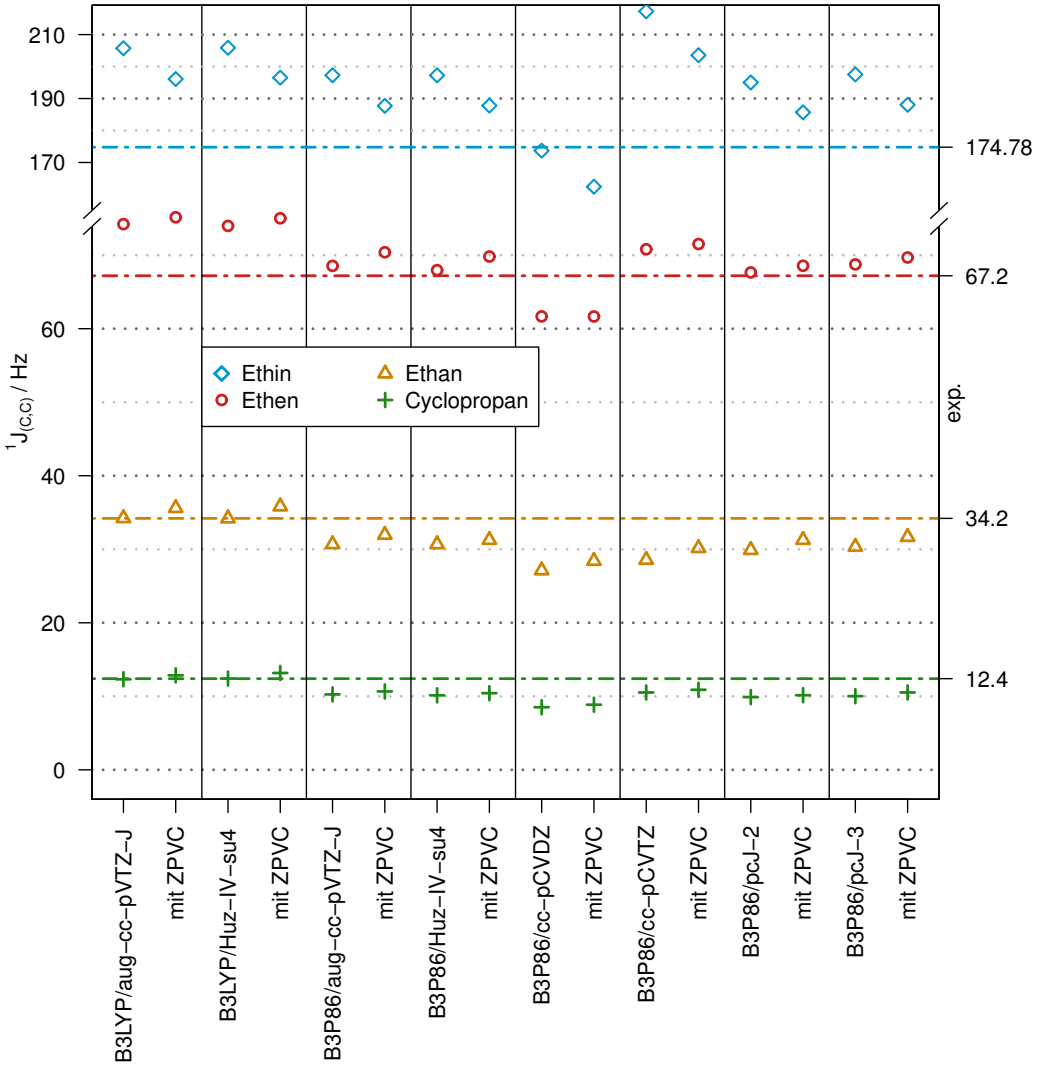
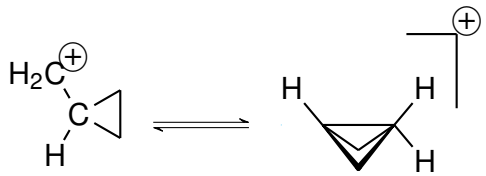


Abbildung 8.20.: Mit DFT-Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und Kopplungskonstanten mit ZPVC der Kohlenwasserstoffe **31** - **34**.

Mit der Gibbs-Helmholtzgleichung wurde die Freie Gibbs-Reaktionsenthalpie ΔG^0 für die dreifach entartete Gleichgewichtsreaktion zwischen dem Bicyclobutoniumion **9** und dem Cyclopropylmethylkation **27** in Abhängigkeit der Temperatur T berechnet (Schema 8.20 und Schema 8.24, Seite 200). Die MP2/cc-pVTZ berechnete Freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 ist bei Temperaturen < 147.7 K (-125 °C) negativ (exergonisch) und das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Produktes (Bicyclobutoniumion **9**). Bei Standardbedingungen (298.15 K = 25 °C) ist ΔG^0 mit ca. 1 kcal/mol positiv und die Reaktion damit endergonisch und das Gleichgewicht liegt auf der

Eduktseite (Cyclopropylmethylkation **27**). Der CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 (inkl. ZPE) Energieunterschied ΔH des Bicyclobutoniumions **9** zum Cyclopropylmethylkation **27** beträgt -0.5 kcal/mol (vgl. Tabelle 7.1, Seite 69) und bevorzugt bei Standardbedingungen das Cyclopropylmethylion **27**.

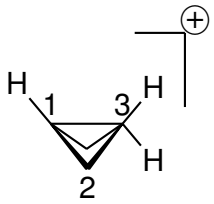


27 **9**

Schema 8.20: Gleichgewichtsreaktion für die Isomerisierung von **27** zu **9**.

^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclobutoniumions **9** und Cyclopropylmethylkations **27** wurden mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode berechnet und mit experimentellen[135, 136] und MP2/cc-pVQZ//CCSD(T)/qzp/tzp[141] berechneten chemischen Verschiebungen verglichen. Die mit der CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode berechneten und in Abhängigkeit des prozentualen Anteils der isomeren Strukturen **9** und **27** gemittelten ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen korrelieren recht gut mit den experimentell bestimmten Werten (Abbildung 7.4, Seite 78), weichen jedoch für die Methingruppen um ca. 20 ppm ab. Für die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des formal positiv geladenen C^1 Atoms im Bicyclobutoniumion **9** konnten die verwendeten Methoden die Ergebnisse von Olah nicht reproduzieren. Der Grund ist die hier verwendete Geometrie (CCSD/cc-pVTZ), die sich von der von Olah verwendeten (MP2/cc-pVTZ bzw. MP2/cc-pVQZ) unterscheidet (Tabelle 7.4, Seite 77).

Die CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 Methode berechnet die Spin-Spin Kopplungskonstante für die Brückenbindung zwischen C^1 und C^3 im Bicyclobutoniumion **9** mit -14.1 Hz (SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J = -13.2 Hz). Das negative Vorzeichen der Kopplungskonstante ist von Abschätzungen an Modellverbindungen zu erwarten (z. B. von 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan **61** -17.49 ± 0.02 Hz[251] und Tabelle 7.7, Seite 82). Die Kopplung zwischen C^1 und C^2 entspricht mit 22.5 Hz dem Wert für eine reguläre Einfachbindung (vgl. Tabelle 8.61, Seite 182). Die $J_{(C^2,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung ist mit 0.2 Hz unerwartet klein. Gründe hierfür könnten jedoch ein Zusammenspiel aus der Hybridisierung des C^3-Atoms, Bindungslänge und der Wechselwirkung über andere Kopplungswege (^2J Kopplungspfade über C^1 und ^3J Kopplungspfad über C^1 und C^4) sein.



9

Die Berechnung der Coupling Electron Deformation Density (CDD) für die Brückenbindung im Bicyclobutoniumion **9** und im Bicyclo[1.1.0]butan **44** zeigt für beide Verbindungen das die Kopplung sowohl über die Brückenbindung als auch über die ^{2}J Kopplungspfade erfolgt. Der Beitrag der $^{2}J_{(C^{1},C^{2},C^{3})}$ Kopplung ist im Bicyclo[1.1.0]butan **44** ausgeprägter.

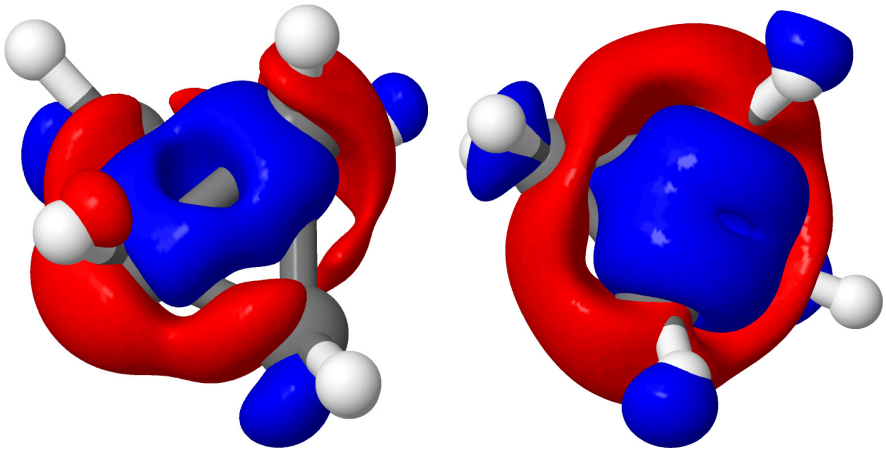
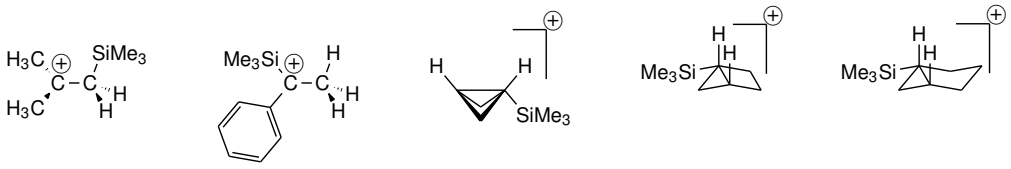


Abbildung 8.21.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^{1},C^{3})}$ Spin-Spin Kopplung im Bicyclobutoniumion **9** (links) und Bicyclo[1.1.0]butan **44** (rechts).

Substitution des $H^{3,endo}$ Atoms im Bicyclobutoniumion **9** mit einer Trimethylsilylgruppe führt formal zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**. Durch den γ-*endo*-Trimethylsilylsubstituenten wird die Verbindung um -22.9 kcal/mol stabilisiert (CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 Methode, vgl. Schema 8.5 und Tabelle 8.2, Seite 96).

Die experimentellen ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** wurden mit CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p GIAO Rechnungen bestätigt (siehe Abbildung 8.3, Seite 101) und stimmen bis auf $\pm$4 ppm mit den experimentellen Werten[151] überein. Die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der isomeren $[C_4H_6Si(CH_3)_3]^{\oplus}$ Carbokationen (Schema 8.1, Seite 90) sind

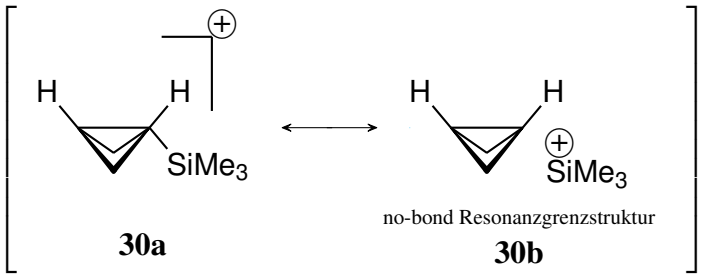


6 **68** **30** **70** **23**

Schema 8.21: Trialkylsilyl substituierte Carbokationen **6**, **68**, **30**, **70** und **23**.

deutlich unterschiedlich zu denen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (vgl. Abbildung 8.4, Seite 102).

Bei den ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der γ-Trimethylsilyl substituierten Carbokationen **23**, **30** und **70** ergeben sich durch die formale Insertion von zusätzlichen CH_2-Einheiten Änderungen für die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe C^1 und C^3. Das Kohlenstoffatom C^1 wird von 98.4 ppm (CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode) im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** auf 106.4 ppm (RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) Methode) im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** entschirmt. Die ^{13}C-NMR-chemische Verschiebung des hyperkoordinierten Kohlenstoffatoms C^3 im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** entspricht mit 12.9 ppm (RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) Methode) der ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebung des Brückenkopfatoms im Bicyclo[3.1.0]hexan **46** von 23.3 ppm (CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p Methode) (Tabelle 8.33, Seite 172) und entspricht damit eher einem vierfach-koordinierten Kohlenstoffatom einer no-bond Resonanzgrenzstruktur nach der VB-Theorie.



30a **30b**

Schema 8.22: VB-Resonanzgrenzstrukturen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**.

Die $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplungen in den hyperkoordinierten Carbokationen **23**, **30** und **70** verändern sich mit zunehmender Ringgröße. Anders als die ^{13}C-NMR-chemischen Verschiebungen der C^3 Atome ändern sich die $J_{(C^1,C^3)}$ Spin-

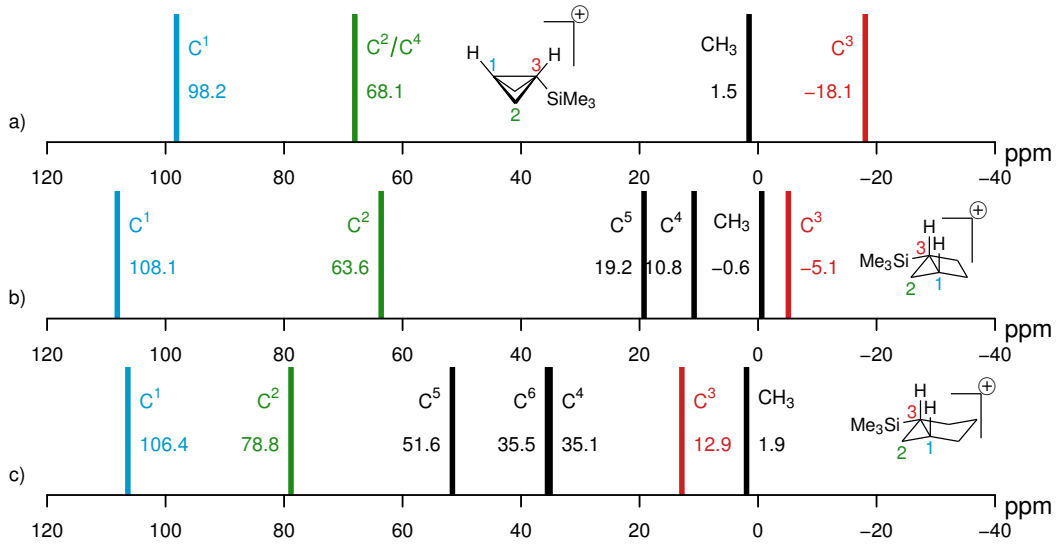


Abbildung 8.22.: RI-MP2/def2-TZVP//B3LYP/6-311+G(2d,p) berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen von **30** a), **70** b) und **23** c).

Spin Kopplungen nicht in Abhängigkeit der Ringgröße (Abbildung 8.22), sondern korrelieren linear mit der Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslänge (Abbildung 8.9, Seite 111). Diese lineare Korrelation ist bemerkenswert, da die $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in den Modellverbindungen **31** – **40**, **49** und **48** – **53** nicht mit den Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen linear korrelieren (Abbildung 8.64, Seite 186).

Die Coupling Electron Deformation Density (CDD) der γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30**, **70** und **23** (Abbildung 8.23) zeigen, das in allen drei Carbokationen der $^{2}J_{(C^{1},C^{2},C^{3})}$ Kopplungspfad zum FC-Term der $J_{(C^{1},C^{3})}$ Spin-Spin Kopplungskonstante beiträgt. Mit zunehmender Ringgröße nimmt der ^{2}J Beitrag ab und ist im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**, als ^{4}J Beitrag, nicht mehr vorhanden (Abbildung 8.23 rechts).

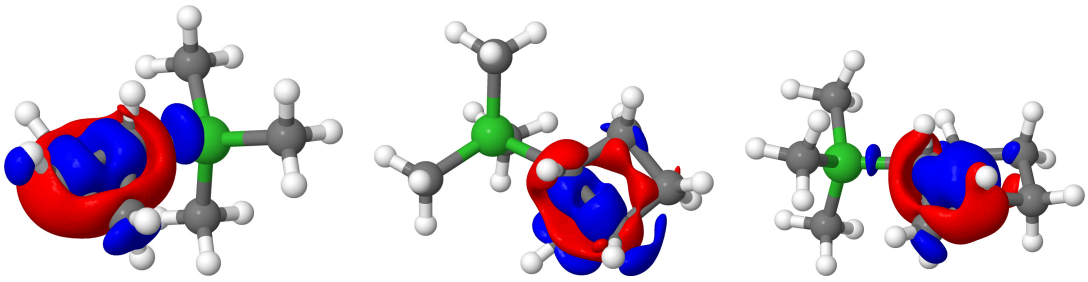


Abbildung 8.23.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO (**30**) und RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO (**70** und **23**) berechnete CDDs des FC-Terms der $^1J_{(C^1,C^3)}$ Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30** (links), *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70** (mitte) und *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23** (rechts).

Die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **30** - **23** (Schemen 8.15, 8.16 und 8.17) korrelieren gut mit der Silizium-Kohlenstoff Bindungslänge und den Wiberg-Bindungsindices (Abbildungen 8.10, 8.11 und 8.65).

Die mit der ωB97XD/pcJ-3 Methode berechneten $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der α-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **62** und **63** liegen im Bereich von -20 Hz. Das 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkation **68** weicht mit einer $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante von -27.3 Hz um 8 Hz ab. Der Grund ist die mesomere Stabilisierung durch den Phenylring.

Die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in den β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen **6**, **7**, **66** und **69** korrelieren ebenfalls mit der Länge der Silizium-Kohlenstoff Bindungen. Carbokationen wie das 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** und das 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** in denen die hyperkonjugative Stabilisierung besonders groß ist[k] haben die längsten Silizium-Kohlenstoff Bindungen von allen berechneten trialkylsilyl substituierten Carbokationen. In der Regel sind $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten negativ (vgl. CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 $^1J_{(Si,C)}$ Tetramethylsilan **67** = -42.4 Hz), in den β-trialkylsilyl substituierten Carbokationen **6** und **7** sind diese jedoch mit $\sim$ 5 Hz positiv (RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 Methode).

Für die hyperkoordinierten γ-trimethylsilyl substituierten Carbokationen **30**, **70** und **23** sind die $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten von der Bindungslänge und dem Ausmaß der Hyperkoordination abhängig. Im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobu-

[k] aufgrund Geometrie (vgl. **66**) oder der zu stabilisierenden Ladung (vgl. **69**)

toniumion **30** beträgt die CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstante -9.3 Hz. Diese steigt im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo-[2.1.0]pentoniumion **70** auf -3.1 Hz an und nimmt im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo-[3.1.0]hexoniumion **23** weiter zu auf 0.9 Hz.

Die Coupling Electron Deformation Density (CDD) sowie das NLMO zwischen Si und C^{1} im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** entsprechen der Form einer 3c2e-Bindung wie es in einem hyperkonjugierten Carbokation durch die MO-theoretische Beschreibung zu erwarten ist (Abbildung 8.24).

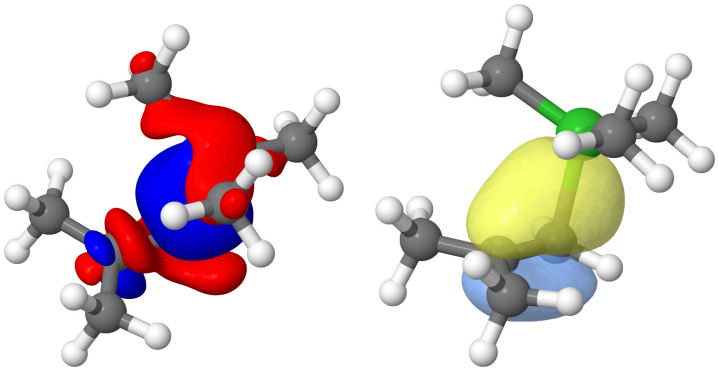


Abbildung 8.24.: RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDD des FC-Terms der $J_{(Si,C^{1})}$ Spin-Spin Kopplung im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (links) und entsprechendes CCSD/cc-pVTZ berechnetes NLMO.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass Spin-Spin Kopplungskonstanten, wie $J_{(C,C)}$ und $^{1}J_{(Si,C)}$ eine gute Möglichkeit zur Beschreibung von Hyperkonjugation und Hyperkoordination in Carbokationen sind. Die $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten hängen linear von der Silizium-Kohlenstoff Bindungslänge und auch den den Wiberg-Bindungsindices ab. Sie ermöglichen so direkte Rückschlüsse auf die Geometrie. $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten hängen in der Regel nicht direkt von der Bindungslänge ab. Die $J_{(C^{1},C^{3})}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten in hyperkoordinierten, bicyclischen Carbokationen korrelieren jedoch in den untersuchten Carbokationen (**9**, **30**, **70** und **23**) direkt mit der Bindungslänge (Abbildung 8.9, Seite 111).

In dieser Arbeit wurde exemplarisch für Carbokationen mit ungewöhnlichen Strukturen gezeigt, dass die Interpretation experimenteller NMR-spektroskopischer Ergebnisse durch mit geeigneten Methoden durchgeführte quantenmechanische Rechnungen überzeugend bestätigt werden können. Es konnte auch gezeigt werden,

dass experimentell nicht oder nur schwer zugängliche ^{13}C-^{13}C- und ^{29}Si-^{13}C Spin-Spin Kopplungskonstanten von reaktiven Carbokationen mit adäquaten Methoden quantenmechanisch genau berechnet werden können. Damit wurde eine neue Methode erschlossen, die tiefere Einblicke in die Bindungsverhältnisse und elektronische Stabilisierung dieser wichtigen reaktiven Zwischenstufen ermöglicht.

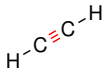
Teil V.

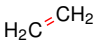
Anhang

8.4. Strukturdaten der optimierten Strukturen

8.4.1. Strukturdaten der berechneten neutralen Verbindungen

Tabelle 8.14.: Experimentelle und quantenchemisch berechnete Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungslängen der Verbindungen **31** – **48** in Å.


31


32

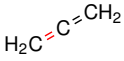

33


34


35

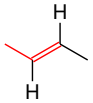

36


37


38

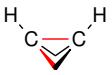

39


40


41


42


43


44

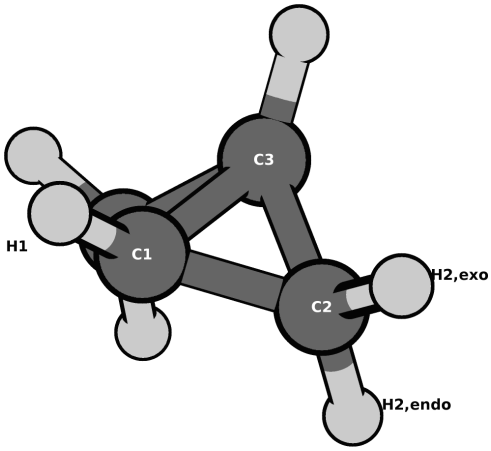

47


48

Verbindung	Bindung	exp.	Quelle	B3LYP/cc-pVTZ	RI-MP2/def2-TZVP	RI-MP2/cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ	CCSD/cc-pVTZ
31	C^1C^2	1.20257	[271]	1.19591	1.20928	1.20742	1.21140	1.20327
32	C^1C^2	1.33400	[272]	1.32421	1.32990	1.32795	1.33181	1.33105
33	C^1C^2	1.53510	[206]	1.52708	1.52180	1.51773	1.52357	1.52643
34	C^1C^2	1.51200	[273]	1.50390	1.50138	1.49835	1.50380	1.50524
35	C^1C^2	1.20730	[272]	1.19893	1.20430	1.20946	1.21382	1.20429
35	C^2C^3	1.45960	[272]	1.45478	1.46410	1.45239	1.45831	1.46411
36	C^1C^2	1.33600	[274]	1.32653	1.33178	1.32906	1.33392	1.33195
36	C^2C^3	1.50100	[274]	1.49655	1.49318	1.48895	1.49497	1.49994
37	C^1C^2	1.52600	[274]	1.52813	1.52101	1.51693	1.52307	1.52618
38	C^1C^2	1.30820	[275]	1.30009	1.30595	1.30313	1.30832	1.30800
39	C^1C^2	1.55200	[276]	1.55077	1.54270	1.53906	1.54538	1.54867
40	C^1C^2	1.34200	[277]	1.33001	1.33452	1.33109	1.33652	1.33380
40	C^2C^3	1.50800	[277]	1.50409	1.49746	1.49277	1.49942	1.50426
41	C^1C^2	1.50800	[278]	1.49771	1.49364	1.48919	1.49562	1.50051
41	C^2C^3	1.34700	[278]	1.32834	1.33351	1.32999	1.33557	1.33246
42	C^1C^2	1.49700	[279]	1.49868	1.49452	1.48982	1.49638	1.50154
42	C^2C^3	1.35000	[279]	1.33142	1.33664	1.33338	1.33863	1.33538
43	C^1C^2	1.50900	[280]	1.50399	1.50001	1.49631	1.50280	1.50411
43	C^1C^{Me}	1.51700	[280]	1.50906	1.50203	1.49787	1.50390	1.50820
44	C^1C^2	1.49800	[281]	1.49535	1.49211	1.48947	1.49460	1.49636
44	C^1C^3	1.49700	[281]	1.48500	1.49689	1.48606	1.50020	1.48901
46	C^1C^6	1.50900	[282]	1.50429	1.50132	1.49785	1.50397	1.50499
46	C^1C^5	1.51100	[282]	1.51343	1.51365	1.51033	1.51732	1.51429
46	C^1C^2	1.53100	[282]	1.52771	1.52007	1.51688	1.52267	1.52696
46	C^2C^3	1.55300	[282]	1.54611	1.53428	1.52995	1.53684	1.54090
47	C^1C^2	1.34000	[283]	1.33008	1.33641	1.33344	1.33855	1.33463
47	C^2C^3	1.51000	[283]	1.50480	1.49902	1.49480	1.50163	1.50705
47	C^3C^4	1.53000	[283]	1.53269	1.52280	1.51943	1.52542	1.52915
47	C^4C^5	1.53000	[283]	1.53054	1.52186	1.51814	1.52550	1.52814
48	C^1C^2	1.39020	[284]	1.39079	1.39142	1.38798	1.39364	1.39250

IR-Spektrum **31**, **32**, **35**, **48** Mikrowellen-Spektrum **33**, **36**, **37**, **42**, **44**, **45**, **47** Raman-Spektrum **34**

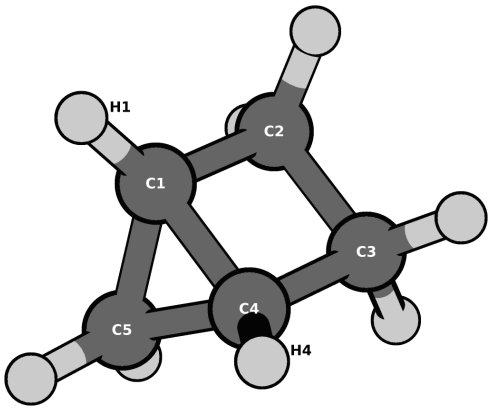
Elektronenbeugung **38**, **39**, **40**, **41**, **43**, **46**



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0739	$C^1C^2C^3$	59.7
$C^2H^{2,endo}$	1.0870	$C^2C^3C^1$	61.2
$C^2H^{2,exo}$	1.0831	$C^2C^1C^3$	98.2
C^1C^2	1.4964	$C^3C^1H^1$	129.3
C^1C^3	1.4890	$C^1C^2H^{2,endo}$	118.9
		$C^1C^2C^{2,exo}$	116.9

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 428.69, 698.73, 767.64, 878.72, 890.17, 939.71, 960.75, 1025.48, 1106.91, 1117.99, 1126.18, 1158.16, 1191.35, 1201.81, 1315.11, 1342.22, 1516.56, 1553.78, 3100.81, 3105.59, 3202.66, 3204.05, 3282.21, 3295.27

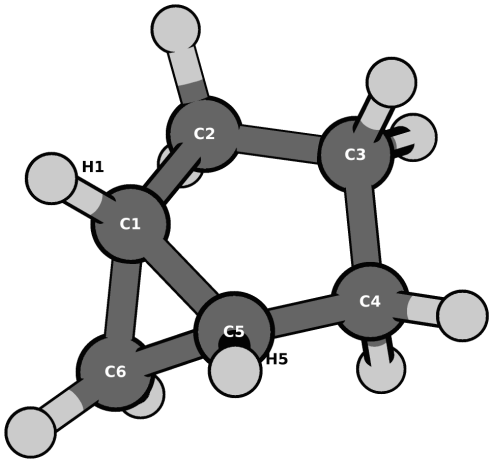
Abbildung 8.25.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Bicyclo[1.1.0]butan **44** (C_{2v}-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1C^5	1.5002	$C^1C^2C^3$	89.9
C^1C^2	1.5392	$C^1C^4C^3$	90.1
C^1C^4	1.5341	$C^1C^5C^4$	61.5
C^2C^3	1.5384	$C^1C^4H^4$	129.0

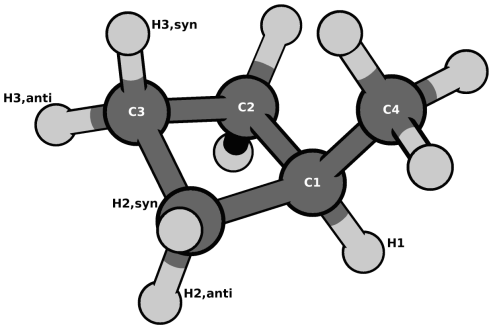
IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 257.09, 418.33, 693.81, 786.75, 801.85, 803.71, 931.29, 946.77, 961.92, 999.16, 1022.07, 1038.37, 1074.63, 1105.13, 1142.37, 1144.46, 1231.14, 1254.04, 1280.19, 1283.10, 1322.93, 1386.87, 1501.40, 1511.75, 1530.89, 3070.06, 3080.58, 3122.42, 3131.75, 3141.93, 3218.67, 3222.71, 3236.17

Abbildung 8.26.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Bicyclo[2.1.0]pentan **45** (C_S-Symmetrie).



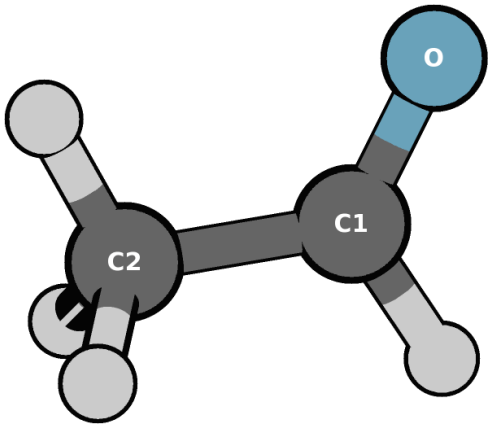
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1C^6	1.5050	$C^1C^2C^3$	104.7
C^1C^5	1.5143	$C^2C^3C^4$	105.4
C^1C^2	1.5270	$C^1C^5C^4$	107.9
C^2C^3	1.5409	$C^1C^6C^5$	60.4
		$C^1C^5H^5$	120.7

Abbildung 8.27.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Bicyclo[3.1.0]hexan **46** (*Punktgruppe C_1*).



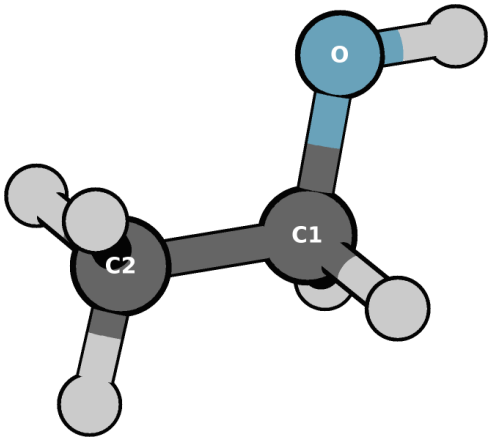
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
CH_3	1.0918	$C^1C^2C^3$	88.8
CH^1	1.0899	$C^2C^3C^4$	88.3
$CH^{2,syn}$	1.0899	$C^2C^1C^4$	88.2
$CH^{2,anti}$	1.0897	$C^4C^1C^3$	110.4
$CH^{3,syn}$	1.0891	$C^4C^1C^2$	113.2
$CH^{3,anti}$	1.0881	$C^4C^1H^1$	109.9
C^1C^2	1.5521	$C^2C^4H^{4,syn}$	143.1
C^1C^{Me}	1.5212	$C^2C^4H^{4,anti}$	108.0
C^2C^3	1.5497	$C^1C^3H^{3,syn}$	108.4
		$C^1C^3H^{3,anti}$	143.0

Abbildung 8.28.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Methylcyclobutan **49** (C_S-Symmetrie).



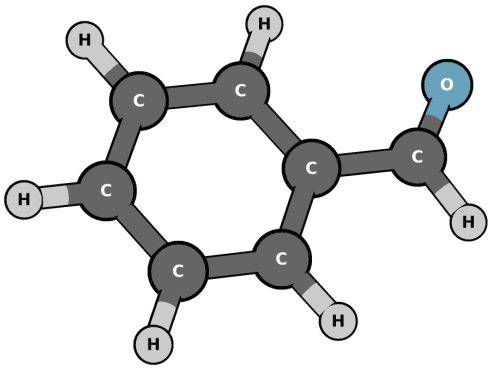
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1O	1.2049	OC^1H	120.3
C^1C^2	1.5037	OC^1C^2	124.4
C^1H	1.1052	$C^1C^2C_3$	109.8
C^2H_3	1.0900	C^2C^1H	115.3

Abbildung 8.29.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Ethanal **50** (C_S-Symmetrie).



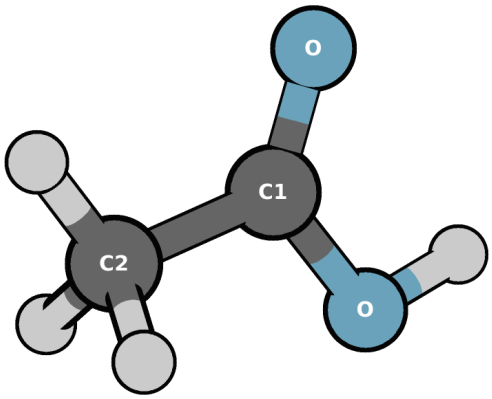
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1O	1.4213	C^1OH	108.1
C^1C^2	1.5204	OC^1H_2	110.7
OH	0.9573	OC^1C^2	107.7
C^2H_3	1.0952	$C^1C^2H_3$	110.4

Abbildung 8.30.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Ethanol **51** (C_S-Symmetrie).



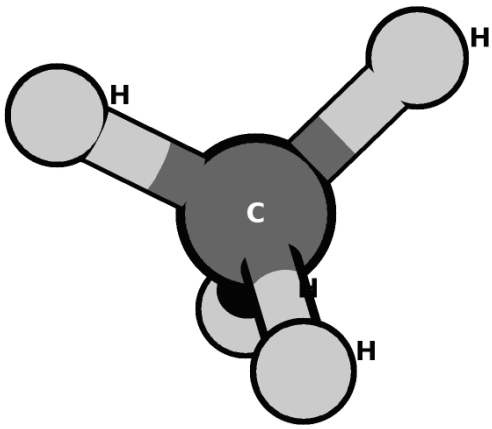
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1O	1.2073	OC^7H	120.7
C^1C^2	1.4841	OC^7C^1	124.5
C^1H	1.1046	C^1C^7H	114.8

Abbildung 8.31.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Benzaldehyd **52** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1O	1.2017	C^1O^2H	106.0
C^1OH	1.3536	$O^1C^1O^2$	122.5
OH	0.9638	$O^1C^1C^2$	126.0
C^1C^2	1.5095	$O^2C^1C^2$	111.5
C^2H_3	1.0928	$C^1C^2H_3$	109.6

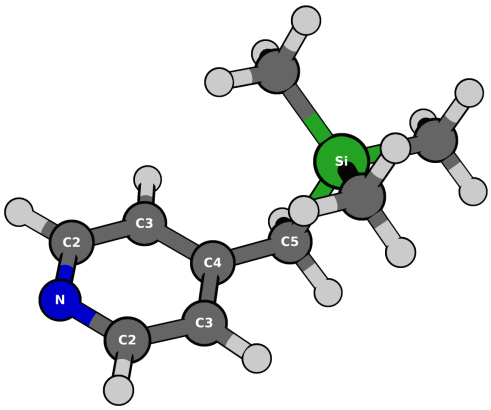
Abbildung 8.32.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Essigsäure **53** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
CH	1.0830	HCH	109.5

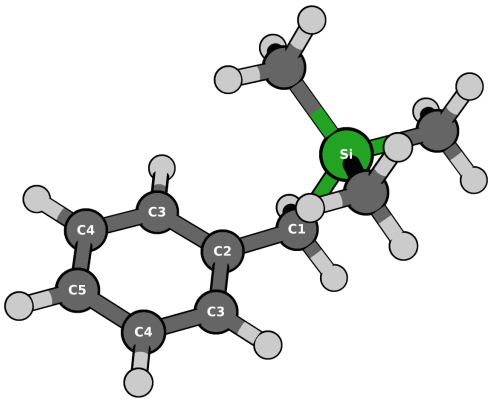
IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 1356.39, 1356.39, 1356.39, 1581.18, 1581.18, 3050.39, 3167.47, 3167.47, 3167.47

Abbildung 8.33.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Methan **54** (T_d-Symmetrie).



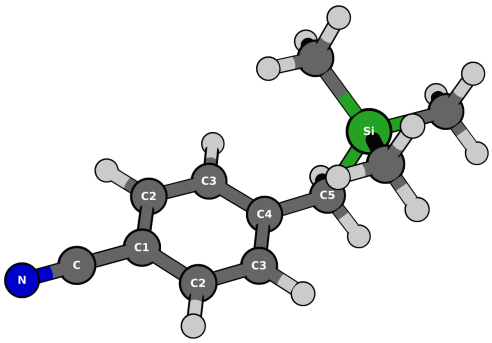
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
NC^2	1.3375	$C^2NC^{2'}$	116.3
C^2C^3	1.3890	$C^3C^4C^5$	121.8
C^3C^4	1.3950	C^4C^5Si	111.0
C^4C^5	1.4903		
SiC^5	1.8909		
C^2H^2	1.0855		
C^3H^3	1.0845		
C^5H^5	1.0942		
$SiCH_3$	1.8655		
CH_3	1.0921		

Abbildung 8.34.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur von 4-((Trimethylsilyl)methyl)pyridin **55** (C_S-Symmetrie).



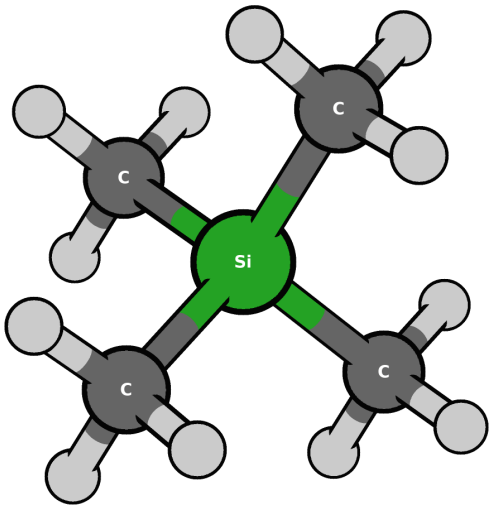
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
SiC^1	1.8869	C^2C^1Si	111.0
$SiCH_3$	1.8668		
C^1C^2	1.4956		
C^2C^3	1.3976		
C^3C^4	1.3906		
C^4C^5	1.3913		

Abbildung 8.35.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur von Trimethyl(4-methylbenzyl)silan **56** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
SiC^5	1.8919	C^2C^1Si	111.0
$SiCH_3$	1.8654		
C^1CN	1.4279		
C^1C^2	1.3970		
C^2C^3	1.3868		
C^3C^4	1.3986		
C^4C^5	1.4915		

Abbildung 8.36.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur von 4-[(Trimethylsilyl)methyl]benzonitril **57** (C_S-Symmetrie).

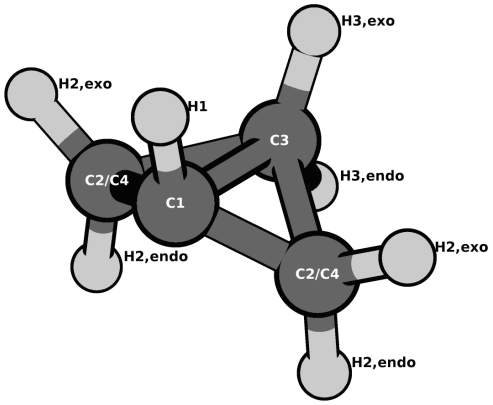


Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$SiCH_3$	1.8850	CSiC	109.5

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 132.21, 163.89, 163.89, 163.89, 179.47, 179.47, 227.83, 227.83, 227.83, 596.27, 684.03, 684.03, 684.03, 709.25, 709.25, 709.25, 833.04, 833.04, 890.15, 890.15, 890.15, 1304.14, 1304.14, 1304.14, 1315.05, 1472.89, 1472.89, 1472.89, 1475.97, 1475.97, 1490.83, 1490.83, 1490.83, 3042.04, 3042.04, 3042.04, 3043.06, 3120.12, 3120.12, 3120.27, 3120.27, 3120.27, 3122.58, 3122.58, 3122.58

Abbildung 8.37.: CCSD/cc-pVTZ optimierte Struktur von Tetramethylsilan **67** (T_d-Symmetrie).

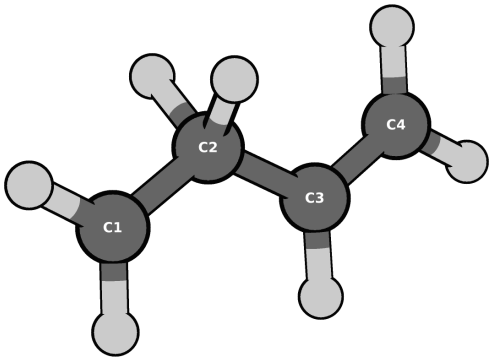
8.4.2. Strukturdaten der berechneten Carbokationen



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0838	$C^1C^2C^3$	64.6
$C^2H^{2,endo}$	1.0810	$C^2C^3C^1$	51.3
$C^2H^{2,exo}$	1.0799	$C^2C^1C^3$	64.1
$C^3H^{3,endo}$	1.0822	$C^1C^3H^{3,endo}$	132.1
$C^3H^{3,exo}$	1.0774	$C^1C^3H^{3,exo}$	110.8
C^1C^3	1.6520	$C^3C^1H^1$	110.5
C^1C^2	1.4282	$C^1C^2H^{2,endo}$	117.9
C^2C^3	1.6447	$C^1C^2H^{2,exo}$	115.1

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 89.34, 399.47, 581.83, 776.87, 871.64, 903.59, 948.87, 972.78, 1093.70, 1106.61, 1144.04, 1154.75, 1173.18, 1183.33, 1269.84, 1274.96, 1450.84, 1462.73, 1541.05, 1547.58, 3172.15, 3176.78, 3182.60, 3206.37, 3280.13, 3280.97, 3295.92

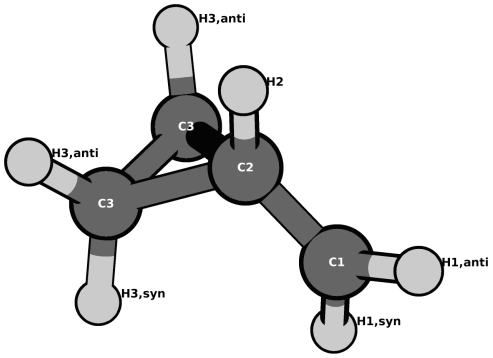
Abbildung 8.38.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Bicyclobutoniumions **9** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^1H^{1,syn}$	1.0883	$C^1C^2C^3$	122.5
$C^1H^{1,anti}$	1.0861	$C^2C^3C^4$	121.5
C^2H^2	1.1187		
C^3H^3	1.0825		
$C^4H^{3,syn}$	1.0827		
$C^4H^{3,anti}$	1.0797		
C^1C^2	1.4098		
C^2C^3	1.4902		
C^3C^4	1.3326		

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = -502.98, 39.89, 270.11, 483.20, 494.01, 739.71, 866.51, 976.66, 987.37, 1015.55, 1042.38, 1077.63, 1144.47, 1232.06, 1290.98, 1341.60, 1394.95, 1489.32, 1568.09, 1717.89, 2843.33, 2878.48, 3137.86, 3176.81, 3205.27, 3248.42, 3276.77

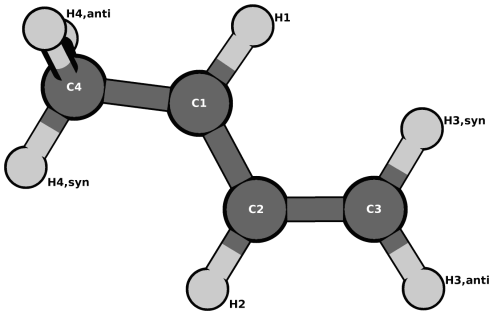
Abbildung 8.39.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *anti*-Homoallylkations **25** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^1H^{1,syn}$	1.0839	$C^1C^2C^3$	116.2
$C^1H^{1,anti}$	1.0837	$C^2C^3C^{3'}$	64.7
C^2H^2	1.0774	$C^3C^2C^{3'}$	50.6
$C^3H^{3,syn}$	1.0793	$C^1C^2H^2$	122.6
$C^3H^{3,anti}$	1.0810	$C^2C^1H^{1,syn}$	121.3
C^1C^2	1.3515	$C^2C^1H^{1,anti}$	121.3
C^2C^3	1.6540	$C^2C^3H^{3,syn}$	112.8
$C^3C^{3'}$	1.4130	$C^2C^3H^{3,anti}$	106.5

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 33.91, 384.15, 407.10, 599.92, 686.20, 808.62, 926.42, 1017.60, 1074.65, 1098.32, 1124.04, 1138.19, 1156.08, 1241.47, 1278.40, 1328.39, 1444.47, 1499.54, 1569.22, 1638.64, 3164.93, 3183.82, 3187.85, 3257.96, 3271.59, 3281.91, 3297.25

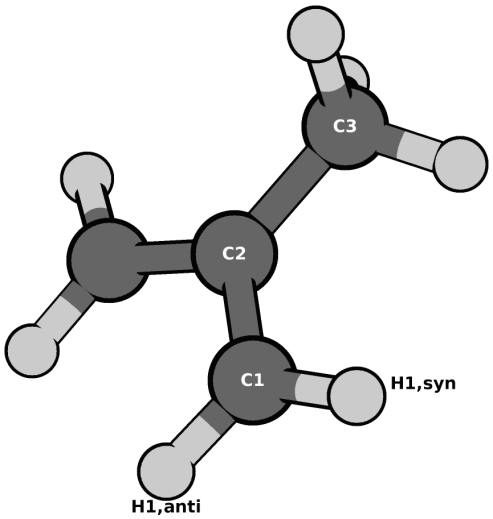
Abbildung 8.40.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Cyclopropylmethylkations **27** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^3H^{3,syn}$	1.0837	$C^1C^2C^3$	118.0
$C^3H^{3,anti}$	1.0829	$C^2C^1C^4$	125.5
C^2H^2	1.0807	$C^2C^1H^1$	117.2
C^1H^1	1.0873	$C^1C^2H^2$	120.4
$C^4H^{4,syn}$	1.0849	$C^2C^3H^{3,syn}$	120.9
$C^4H^{4,anti}$	1.0970	$C^2C^3H^{3,anti}$	121.7
C^1C^2	1.3961	$C^1C^4H^{4,syn}$	113.8
C^2C^3	1.3653	$C^1C^4H^{4,anti}$	108.2
C^1C^4	1.4595		

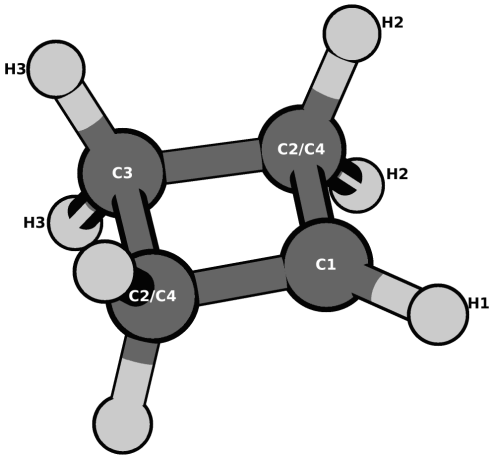
IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 118.18, 164.97, 298.35, 514.87, 556.53, 837.21, 890.12, 1008.11, 1039.04, 1100.23, 1147.93, 1214.57, 1293.58, 1338.82, 1364.83, 1387.15, 1460.62, 1476.82, 1565.26, 1650.87, 3024.11, 3070.01, 3170.43, 3176.93, 3195.89, 3234.89, 3274.72

Abbildung 8.41.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *(E)*-But-2-en-1-yliumkations **28** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^1H^{1,syn}$	1.0845	$C^1C^2C^3$	123.2
$C^1H^{1,anti}$	1.0834	$C^1C^2C^{1'}$	113.6
C^3H^3	1.0903	$C^2C^1H^{1,syn}$	121.8
$C^3H^{3'}$	1.0875	$C^2C^1H^{1,anti}$	120.9
C^1C^2	1.3841	$C^2C^3H^3$	109.8
C^2C^3	1.5037	$C^2C^3H^{3'}$	110.9

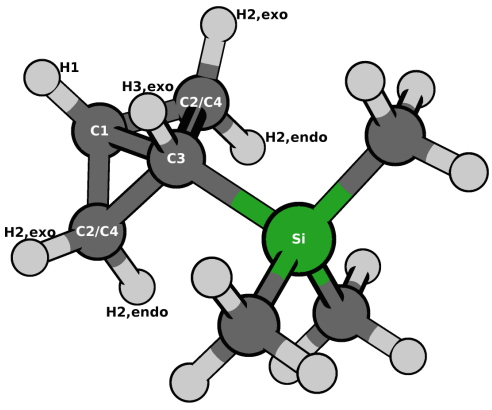
Abbildung 8.42.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 2-Methyl-propenyliumkations **29** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0880	$C^1C^2C^3$	89.1
C^2H^2	1.0989	$C^2C^3C^1$	43.6
C^3H^3	1.0846	$C^2C^1C^3$	47.3
C^1C^3	2.1163	$C^1C^3H^3$	125.0
C^1C^2	1.4597	$C^3C^1H^1$	180.0
C^2C^3	1.5565	$C^1C^2H^2$	112.2

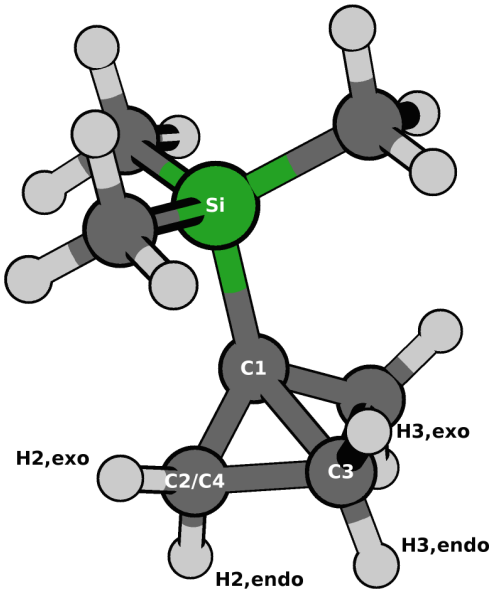
IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = -129.74, -123.65, 551.34, 743.93, 849.34, 885.69, 891.59, 911.97, 944.83, 1076.49, 1108.03, 1197.96, 1226.98, 1261.62, 1279.41, 1292.44, 1305.70, 1337.78, 1403.54, 1509.52, 3012.23, 3027.73, 3047.47, 3048.25, 3143.88, 3190.04, 3207.86

Abbildung 8.43.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Cyclobutylkations **58** (C_S-Symmetrie).



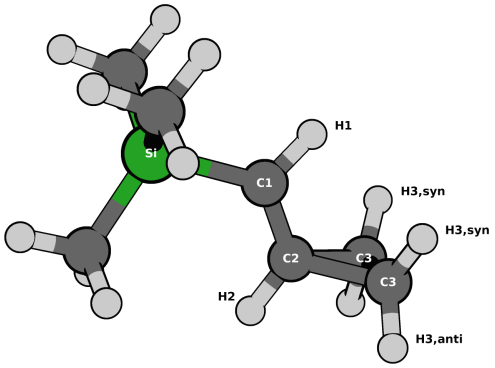
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H	1.0802	$C^1C^2C^3$	65.1
C^2H^{endo}	1.0814	$C^2C^3C^1$	52.4
C^2H^{exo}	1.0806	$C^2C^1C^3$	62.6
C^3H	1.0839	C^1C^3Si	148.5
C^1C^3	1.6438	C^3SiC^{endo}	108.8
C^1C^2	1.4356	C^3SiC^{exo}	103.2
C^2C^3	1.6089	$C^1C^3H^{3,exo}$	103.4
SiC^3	1.9870	$C^3C^1H^1$	114.2
$SiCH_3$	1.8647	$C^1C^2H^{2,endo}$	118.9
CH_3	1.0913	$C^1C^2H^{2,exo}$	118.1

Abbildung 8.44.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (C_S-Symmetrie).



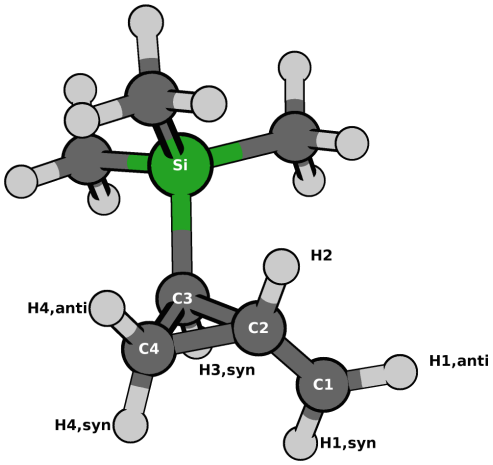
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^2H^{2,endo}$	1.0831	$C^1C^2C^3$	66.4
$C^2H^{2,exo}$	1.0804	$C^2C^3C^1$	51.0
$C^3H^{3,endo}$	1.0811	$C^2C^1C^3$	62.6
$C^3H^{3,exo}$	1.0784	C^3C^1Si	119.2
C^1C^3	1.6907	C^1SiC	105.0
C^1C^2	1.4349	$C^1C^3H^{3,endo}$	136.4
C^2C^3	1.6374	$C^1C^3H^{3,exo}$	108.5
SiC^1	1.9572	$C^1C^2H^{2,endo}$	120.4
$SiCH_3$	1.8683	$C^1C^2H^{2,exo}$	118.4

Abbildung 8.45.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** (C_S-Symmetrie).



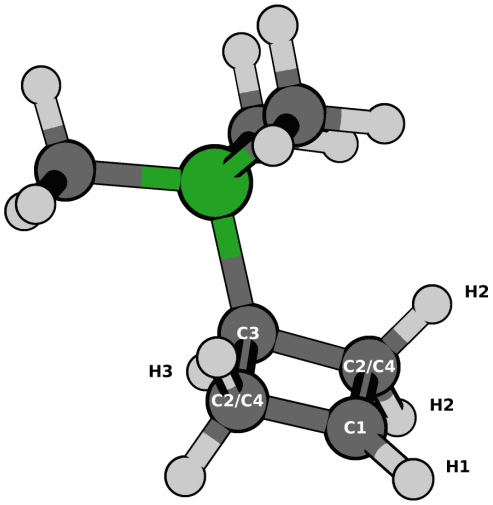
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^1H^{1,syn}$	1.0908	$C^1C^2C^3$	117.0
SiC^1	1.9404	$C^2C^3C^{3'}$	64.2
C^2H^2	1.0785	$C^3C^2C^{3'}$	51.6
$C^3H^{3,syn}$	1.0788	$C^1C^2H^2$	122.1
$C^3H^{3,anti}$	1.0803	$C^2C^1H^{1,syn}$	115.3
C^1C^2	1.3657	C^2C^1Si	126.6
C^2C^3	1.6316	$C^2C^3H^{3,syn}$	113.5
$C^3C^{3'}$	1.4211	$C^2C^3H^{3,anti}$	108.1
$SiCH_3$	1.8701	C^1SiC	105.0
CH_3	1.0912	SiCH	111.1

Abbildung 8.46.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** (C_S-Symmetrie).



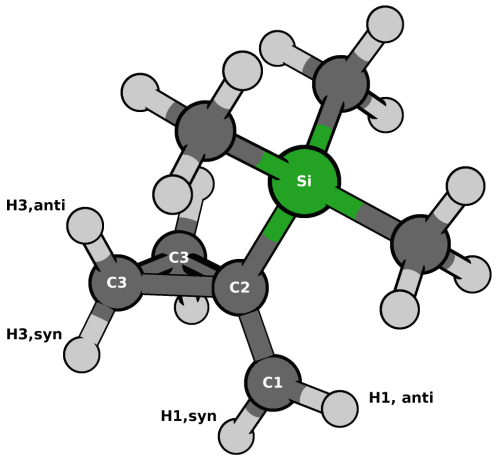
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^1H^{1,syn}$	1.0827	$C^1C^2C^3$	102.1
$C^1H^{1,anti}$	1.0830	$C^1C^2C^4$	120.8
C^2H^2	1.0783	$C^2C^3C^4$	56.9
$C^3H^{3,syn}$	1.0860	$C^3C^2C^4$	51.6
SiC^3	1.9432	$C^3C^4C^2$	71.5
$C^4H^{4,syn}$	1.0816	$C^1C^2H^2$	121.3
$C^4H^{4,anti}$	1.0820	$C^2C^1H^{1,syn}$	121.1
C^1C^2	1.3555	$C^2C^1H^{1,anti}$	121.4
C^2C^3	1.7492	C^2C^3Si	111.7
C^2C^4	1.5450	C^4C^3Si	127.3
C^3C^4	1.4467	$C^2C^3H^{3,syn}$	111.3
SiC	1.8695	$C^2C^4H^{4,syn}$	114.8
CH_3	1.0914	$C^2C^4H^{4,anti}$	109.8
		C^3SiC	105.3
		SiCH	111.2

Abbildung 8.47.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** (*Punktgruppe C_1*).



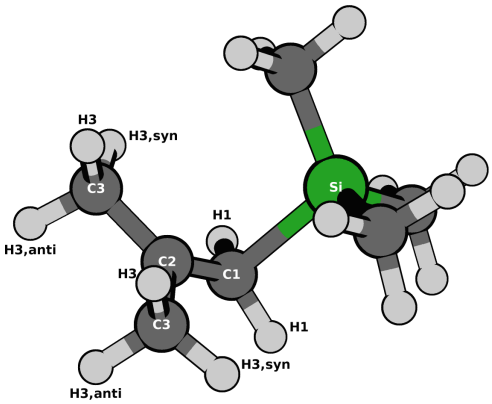
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H	1.0885	$C^1C^2C^3$	89.4
$C^2H^{2,syn}$	1.1006	$C^2C^3C^1$	43.2
$C^2H^{2,anti}$	1.0998	$C^2C^1C^3$	47.3
C^3H	1.0891	C^1C^3Si	129.7
C^1C^3	2.1262	C^3SiCH_3	106.8
C^1C^2	1.4565	$C^1C^3H^3$	120.2
C^2C^3	1.5635	$C^3C^1H^1$	180.0
SiC^3	1.9249	$C^1C^2H^{2,syn}$	111.6
$SiCH_3$	1.8751	$C^1C^2H^{2,anti}$	112.0
CH_3	1.0918		

Abbildung 8.48.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des 3-Trimethylsilylcyclobutylkations **65** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
$C^1H^{1,syn}$	1.0857	$C^1C^2C^3$	110.3
$C^1H^{1,anti}$	1.0842	$C^2C^3C^{3'}$	65.3
$C^1H^{3,syn}$	1.0792	$C^3C^2C^{3'}$	49.3
$C^1H^{3,anti}$	1.0803	C^1C^2Si	124.4
C^1C^2	1.3568	$C^2C^1H^{1,syn}$	122.4
C^2C^3	1.6859	$C^2C^1H^{1,anti}$	121.2
$C^3C^{3'}$	1.4064	$C^2C^3H^{3,syn}$	113.0
SiC^2	1.9427	$C^2C^3H^{3,anti}$	106.1
SiC	1.8710	C^2SiC	106.4
CH_3	1.0916	SiCH	111.3

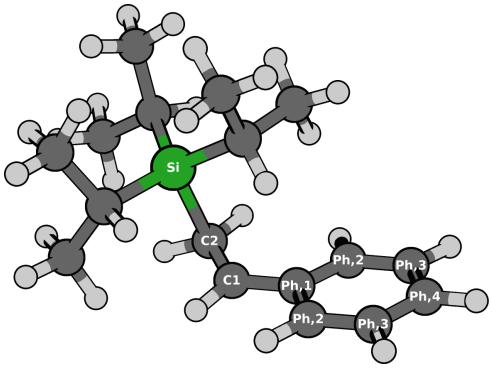
Abbildung 8.49.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1C^2	1.3727	$C^1C^2C^3$	121.4
C^2C^3	1.4812	$C^3C^2C^{3'}$	117.1
SiC^1	2.1157	C^2C^1Si	98.6
C^1H^1	1.0874	$C^2C^1H^1$	118.7
$C^3H^{3,syn}$	1.0868	$C^2C^3H^{3,syn}$	113.2
$C^3H^{3,anti}$	1.0959	$C^2C^3H^{3,anti}$	107.0
C^3H^3	1.0911	$C^2C^3H^{3'}$	111.4
$SiCH_3$	1.8433	C^1SiC	104.3
CH_3	1.0917	SiCH	111.0

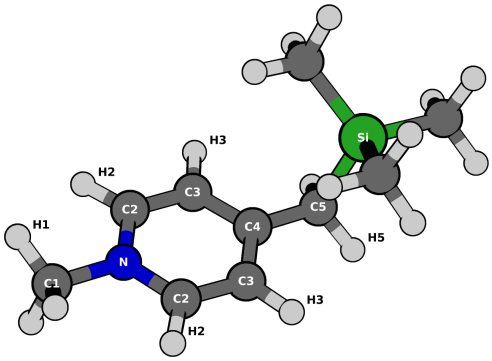
IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = -1.77, 134.01, 136.32, 162.86, 165.16, 171.64, 179.68, 205.24, 209.37, 219.51, 220.08, 232.07, 245.81, 381.77, 413.34, 444.33, 507.43, 637.95, 689.25, 693.85, 700.42, 775.94, 779.32, 819.51, 833.69, 839.87, 879.05, 885.35, 938.11, 984.45, 993.76, 1044.02, 1075.17, 1098.51, 1298.39, 1303.05, 1310.37, 1343.85, 1402.77, 1409.34, 1410.78, 1450.49, 1451.44, 1454.38, 1463.22, 1466.02, 1466.45, 1474.80, 1483.87, 1493.17, 1509.76, 1618.97, 3048.44, 3055.34, 3056.10, 3056.23, 3056.59, 3118.81, 3127.72, 3134.30, 3144.53, 3144.89, 3149.60, 3174.97, 3175.56, 3175.95, 3193.69, 3195.00, 3224.71

Abbildung 8.50.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** (C_S-Symmetrie).



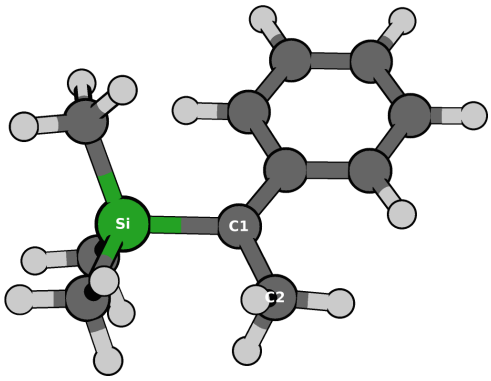
Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1C^2	1.3755	$C^2C^1C^{Ph,1}$	127.6
$C^1C^{Ph,1}$	1.4300	C^1C^2Si	95.8
$C^{Ph,1}C^{Ph,2}$	1.4057		
$C^{Ph,1}C^{Ph,2'}$	1.4064		
$C^{Ph,2}C^{Ph,3}$	1.3833		
$C^{Ph,2'}C^{Ph,3'}$	1.3854		
$C^{Ph,3}C^{Ph,4}$	1.3965		
$C^{Ph,3'}C^{Ph,4}$	1.3931		
SiC^2	2.1342		
$SiCH_1$	1.8708		

Abbildung 8.51.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkations **7** (*Punktgruppe C_1*).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
NC^1	1.4716	C^1NC^2	60.9
NC^2	1.3473	NC^2C^3	120.7
C^2C^3	1.3763	$C^2C^3C^4$	121.0
C^3C^4	1.4016	$C^3C^4C^5$	121.8
C^4C^5	1.4647	C^4C^5Si	110.7
SiC^5	1.9255	NC^1H_3	109.0
C^1H_3	1.0867	NC^2H^2	116.4
C^2H^2	1.0817	$C^4C^3H^3$	120.6
C^3H^3	1.0826	$C^4C^5H^5$	111.5
C^5H^5	1.0925	C^5SiC	107.2
$SiCH_3$	1.8584	$SiCH_3$	111.3
CH_3	1.0921		

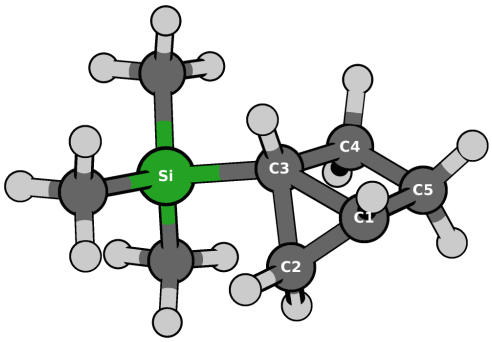
Abbildung 8.52.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkations **69** (C_S-Symmetrie).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1C^2	1.4744	C^2C^1Si	114.0
C^1C^3	1.4047	C^1SiCH_3	107.1
$C^3C^{4,anti}$	1.4241		
$C^3C^{4,syn}$	1.4236		
$C^{4,anti}C^{5,anti}$	1.3776		
$C^{4,syn}C^{5,syn}$	1.3778		
$C^{5,anti}C^6$	1.3983		
$C^{5,syn}C^6$	1.3966		
SiC^1	1.9437		
$SiCH_3$	1.8586		

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 21.10, 41.48, 96.06, 107.72, 137.76, 151.16, 165.74, 177.21, 189.93, 210.99, 217.32, 245.38, 255.50, 327.85, 352.13, 392.50, 405.73, 473.94, 521.27, 604.92, 621.09, 661.13, 662.58, 694.46, 710.63, 714.06, 766.69, 777.27, 786.02, 828.14, 830.27, 861.25, 869.08, 869.91, 956.15, 979.55, 989.68, 1006.57, 1006.76, 1038.13, 1054.31, 1116.05, 1195.48, 1205.68, 1227.40, 1296.20, 1302.88, 1310.68, 1340.94, 1354.32, 1416.67, 1452.27, 1458.28, 1459.54, 1460.60, 1462.52, 1472.29, 1476.64, 1479.24, 1487.22, 1529.05, 1561.85, 1597.22, 1663.46, 3030.65, 3054.49, 3058.16, 3058.66, 3086.29, 3145.93, 3147.25, 3148.28, 3161.83, 3166.10, 3167.34, 3201.18, 3211.49, 3230.10, 3233.62

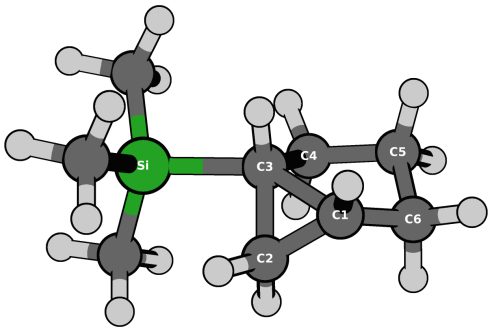
Abbildung 8.53.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkations **68** (*Punktgruppe C_1*).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0835	$C^1C^2C^3$	69.9
$C^2H^{2,syn}$	1.8394	$C^2C^3C^1$	50.0
$C^2H^{2,anti}$	1.0826	$C^2C^1C^3$	60.1
C^3H^3	1.0913	C^1C^3Si	149.6
C^1C^2	1.4165	C^3SiC^{endo}	108.1
C^2C^3	1.6027	$C^3SiC^{exo,1}$	107.2
C^3C^4	1.5557	$C^3SiC^{exo,2}$	99.8
C^4C^5	1.5379	$C^1C^3H^{3,exo}$	97.6
C^1C^5	1.5080	$C^3C^1H^1$	114.1
C^1C^3	1.7361	$C^1C^2H^{2,endo}$	118.9
SiC^3	1.9966	$C^1C^2H^{2,exo}$	118.0
$SiCH_3$	1.8476		

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 59.02, 90.48, 137.71, 162.16, 177.13, 180.21, 195.63, 200.15, 216.44, 220.34, 255.44, 282.46, 363.19, 433.37, 579.01, 632.58, 651.41, 677.35, 690.06, 700.69, 704.18, 774.04, 779.79, 794.34, 847.46, 871.56, 877.28, 899.65, 932.45, 961.64, 991.73, 1008.74, 1035.93, 1079.38, 1139.44, 1156.15, 1194.95, 1253.75, 1269.79, 1277.68, 1297.49, 1299.57, 1304.73, 1310.95, 1319.76, 1426.20, 1454.83, 1457.09, 1457.74, 1470.64, 1470.87, 1477.24, 1486.91, 1507.92, 1522.85, 3055.80, 3056.24, 3057.26, 3109.81, 3118.00, 3126.69, 3143.74, 3146.59, 3147.52, 3158.34, 3165.47, 3166.07, 3167.15, 3183.70, 3198.05, 3218.79, 3268.08

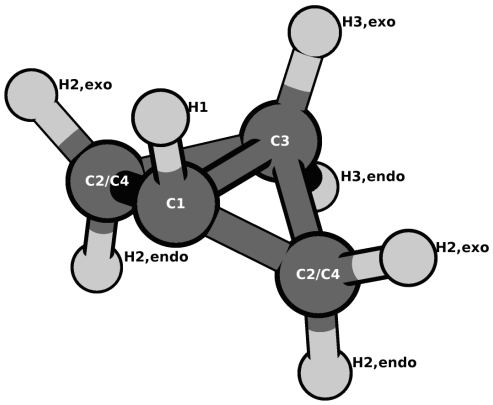
Abbildung 8.54.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** (*Punktgruppe C_1*).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0834	$C^1C^2C^3$	68.4
$C^2H^{2,syn}$	1.0837	$C^2C^3C^1$	50.6
$C^2H^{2,anti}$	1.0828	$C^2C^1C^3$	61.0
C^3H^3	1.0927	C^1C^3Si	141.6
C^1C^2	1.4211	C^3SiC^{endo}	108.3
C^2C^3	1.6068	$C^3SiC^{exo,1}$	106.6
C^3C^4	1.5258	$C^3SiC^{exo,2}$	102.1
C^4C^5	1.5258	$C^1C^3H^{3,exo}$	95.2
C^5C^6	1.5298	$C^3C^1H^1$	110.7
C^1C^6	1.5035	$C^1C^2H^{2,endo}$	118.2
C^1C^3	1.7086	$C^1C^2H^{2,exo}$	119.6
SiC^3	2.0345		
$SiCH_3$	1.8478		

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 54.77, 87.52, 129.47, 152.87, 177.57, 183.54, 193.74, 209.64, 216.69, 218.90, 246.15, 257.16, 295.18, 370.25, 447.82, 464.21, 579.56, 630.51, 639.10, 692.51, 693.62, 702.79, 704.32, 779.57, 784.67, 847.47, 861.90, 873.65, 878.00, 885.28, 917.80, 924.51, 956.66, 980.21, 1011.47, 1046.91, 1069.18, 1102.55, 1158.49, 1165.98, 1218.39, 1234.27, 1267.68, 1292.71, 1299.89, 1303.09, 1307.72, 1314.98, 1330.51, 1357.02, 1366.27, 1430.64, 1454.59, 1457.27, 1459.77, 1470.46, 1472.46, 1478.00, 1493.97, 1503.20, 1518.74, 1520.32, 3055.57, 3056.04, 3057.06, 3075.52, 3085.23, 3089.81, 3113.45, 3143.37, 3144.18, 3145.70, 3151.19, 3157.66, 3158.25, 3164.06, 3168.82, 3169.69, 3171.84, 3210.12, 3264.14

Abbildung 8.55.: Mit der RI-MP2/def2-TZVP Methode optimierte Struktur des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (*Punktgruppe C_1*).



Bindung	Bindungslänge / Å	Winkel	Bindungswinkel / °
C^1H^1	1.0835	$C^1C^2C^3$	65.0
$C^2H^{2,endo}$	1.0808	$C^2C^3C^1$	50.8
$C^2H^{2,exo}$	1.0799	$C^2C^1C^3$	64.2
$C^3H^{3,endo}$	1.0801	$C^1C^3H^{3,endo}$	133.2
$C^3H^{3,exo}$	1.0777	$C^1C^3H^{3,exo}$	110.0
C^1C^3	1.6652	$C^3C^1H^1$	111.0
C^1C^2	1.4238	$C^1C^2H^{2,endo}$	120.1
C^2C^3	1.6550	$C^1C^2H^{2,exo}$	118.0

IR (calc.): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = -97.90, 404.18, 582.64, 776.19, 889.73, 909.82, 937.88, 968.14, 1085.55, 1115.06, 1149.05, 1154.37, 1164.47, 1179.31, 1271.70, 1272.80, 1453.12, 1461.20, 1554.01, 1555.10, 3179.25, 3183.43, 3190.95, 3212.79, 3284.10, 3285.30, 3302.74

Abbildung 8.56.: Mit der CCSD/cc-pVTZ Methode optimierte Struktur des Bicyclobutoniumions **60**.

8.5. Berechnete Energien E_0

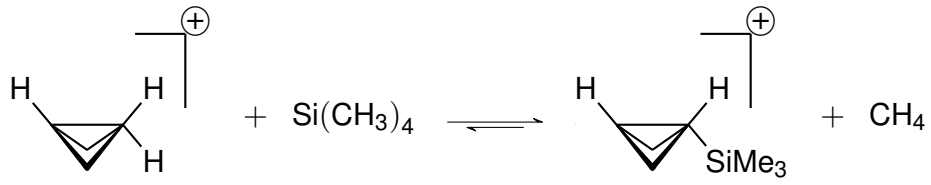
8.5.1. Energien von Carbokationen

Tabelle 8.15.: Berechnete relative Energien der MP2/cc-pVTZ optimierten $[C_4H_7]^{\oplus}$ Carbokationen **9**, **25**, **27** – **29** und **58** in kcal/mol, sowie die Nullpunktsenergien (ZPE).

Verbindung	MP2/cc-pVTZ / kcal/mol	ZPE MP2/cc-pVTZ / kcal/mol	inkl. ZPE MP2/cc-pVTZ / kcal/mol
9	62.2	0.00	0.00
25	58.4	31.78	28.02
27	61.6	1.06	0.47
28	60.9	-5.15	-6.44
29	60.9	4.82	3.55
58	59.1	21.25	18.16

8.5.2. Isodesmische Reaktionen

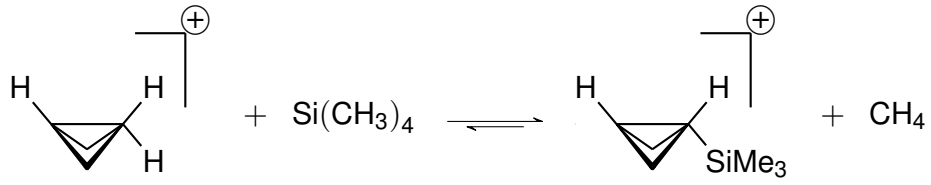
Tabelle 8.16.: CCSD/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit TMS **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutonium ion **30** in kcal/mol.



9 **67** **30** **54**

Verbindung	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
9	-97866.9	-97898.2	62.15
67	-281389.2	-281433.5	93.16
30	-353907.6	-353974.2	126.93
54	-25371.4	-25380.2	28.49
ΔH^0	-22.9	-22.7	0.11

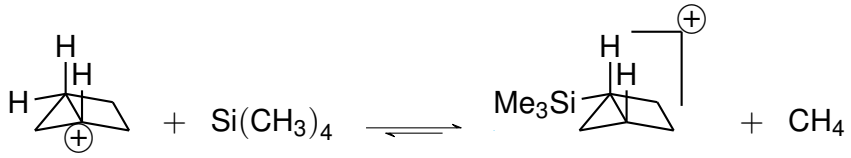
Tabelle 8.17.: RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutonium ion **30** in kcal/mol.



9 **67** **30** **54**

Verbindung	RI-MP2/def2-TZVP / kcal/-mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol
9	-97438.6	-97899.4
67	-281436.4	-281433.5
30	-353034.1	-353974.1
54	-25234.1	-25380.2
ΔH^0	606.8	-22.7

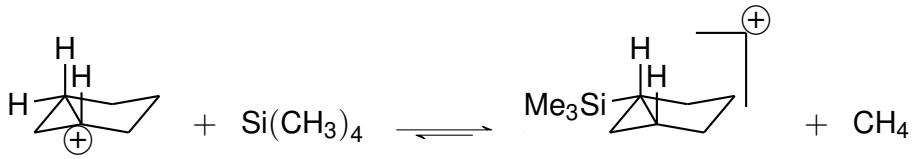
Tabelle 8.18.: RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentonium ion **70** in kcal/mol.



71 **67** **70** **54**

Verbindung	RI-MP2/def2-TZVP / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
71	-121962.6	-122543.0	79.33
67	-281436.4	-281433.5	93.13
70	-377534.1	-378601.2	145.04
54	-25234.1	-25380.2	28.50
ΔH^0	630.8	-4.9	1.09

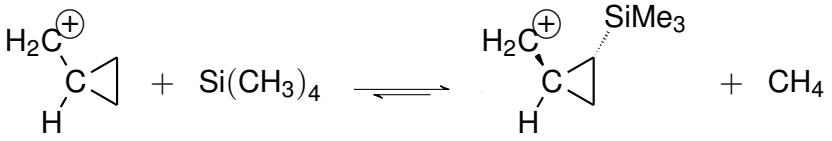
Tabelle 8.19.: RI-MP2/def2-TZVP und RI-MP2/def2-TZVP//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **9** mit Tetramethylsilan **67** zum *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexonium ion **23** in kcal/mol.



72 **67** **23** **54**

Verbindung	RI-MP2/def2-TZVP / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
72	-146469.5	99.26
67	-281436.4	93.13
23	-402050.2	163.93
54	-25234.1	28.50
ΔH^0	621.6	0.04

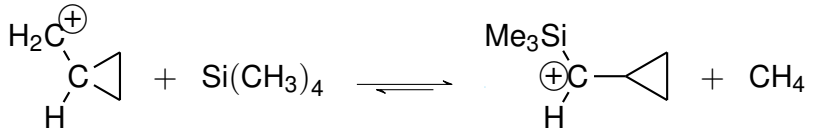
Tabelle 8.20.: CCSD/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **27** mit Tetramethylsilan **67** zum *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methyl ion **64** in kcal/mol.



27 **67** **64** **54**

Verbindung	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
27	-97867.3	-97898.1	61.57
67	-281389.2	-281433.5	93.16
64	-353898.5	-353964.7	126.13
54	-25371.4	-25380.2	28.49
ΔH^0	-13.4	-13.3	-0.10

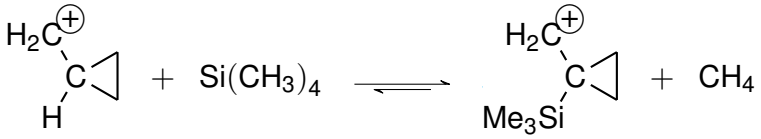
Tabelle 8.21.: CCSD/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **27** mit Tetramethylsilan **67** zum 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethyl ion **63** in kcal/mol.



27 **67** **63** **54**

Verbindung	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
27	-97867.3	-97898.1	61.57
67	-281389.2	-281433.5	93.16
63	-353899.0	-353965.2	125.88
54	-25371.4	-25380.2	28.49
ΔH^0	-13.9	-13.8	-0.35

Tabelle 8.22.: CCSD/cc-pVTZ und CCSD/cc-pVTZ//CCSD-F12/aug-cc-pVTZ berechnete Energien und Stabilisierungsenergie der isodesmischen Reaktion von **27** mit Tetramethylsilan **67** zum (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methyl ion **66** in kcal/mol.

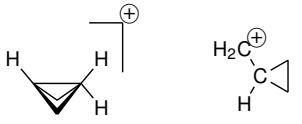


27 **67** **66** **54**

Verbindung	CCSD/cc-pVTZ / kcal/mol	CCSD-F12/aug-cc-pVTZ-F12 / kcal/mol	MP2/cc-pVTZ ZPE / kcal/mol
27	-97867.3	-97898.1	61.57
67	-281389.2	-281433.5	93.16
66	-353895.3	-353961.6	125.59
54	-25371.4	-25380.2	28.49
ΔH^0	-10.2	-10.2	-0.64

8.5.3. Thermochemische Werte

Tabelle 8.23.: CCSD/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des Bicyclobutoniumions **9** und Cyclopropylmethylkations **27** in a.u. bei T=298,15 K.



9 **27**

ε_0	-155.96073	-155.96128
ε_0 und ZPE	-155.86154	-155.86309
ε_0 und E_{tot}	-155.85701	-155.85816
ε_0 und H_{corr}	-155.85607	-155.85721
ε_0 und G_{corr}	-155.88814	-155.89084
ε_{ZPE}	0.09920	0.09819
E_{tot}	0.10372	0.10313
H_{corr}	0.10466	0.10407
G_{corr}	0.07259	0.07045

Tabelle 8.24.: MP2/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des Bicyclobutoniumions **9** und Cyclopropylmethylkations **27** in a.u. bei T=298,15 K.

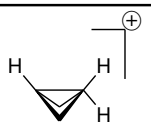
	 **9**	 **27**
ε_0	-155.92699	-155.92530
ε_0 und ZPE	-155.82794	-155.82716
ε_0 und E_{tot}	-155.82343	-155.82219
ε_0 und H_{corr}	-155.82249	-155.82124
ε_0 und G_{corr}	-155.85447	-155.85574
ε_{ZPE}	0.09905	0.09814
E_{tot}	0.10355	0.10312
H_{corr}	0.10450	0.10406
G_{corr}	0.07251	0.06956

Tabelle 8.25.: MP2/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **9** und 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** in a.u. bei T=298,15 K.

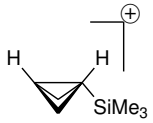
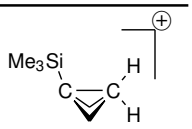
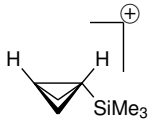
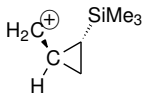
	 **30**	 **62**
ε_0	-563.91266	-563.89745
ε_0 und ZPE	-563.71039	-563.69643
ε_0 und E_{tot}	-563.69877	-563.68445
ε_0 und H_{corr}	-563.69783	-563.68351
ε_0 und G_{corr}	-563.74726	-563.73329
ε_{ZPE}	0.20227	0.20102
E_{tot}	0.21389	0.21300
H_{corr}	0.21483	0.21394
G_{corr}	0.16540	0.16416

Tabelle 8.26.: MP2/cc-pVTZ berechnete thermochemische Eigenschaften des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **9** und *((2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** in a.u. bei T=298,15 K.

		
	30	**64**
ε_0	-563.91266	-563.89566
ε_0 und ZPE	-563.71039	-563.69466
ε_0 und E_{tot}	-563.69877	-563.68267
ε_0 und H_{corr}	-563.69783	-563.68173
ε_0 und G_{corr}	-563.74726	-563.73185
ε_{ZPE}	0.20227	0.20100
E_{tot}	0.21389	0.21299
H_{corr}	0.21483	0.21393
G_{corr}	0.16540	0.16381

8.6. NMR-chemische Verschiebungen

8.6.1. CCSD(T)/dzp - Ergebnisse

Tabelle 8.27.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/dzp berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden $[C_4H_7{\equiv}]$ Carbokationen **9** und **27**.

T / °C	% Anteil		experimentell / ppm		berechnet/ ppm	
	27	**9**	CH	CH_2	CH	CH_2
-61	16	84	106.8	59.0	117.0	55.3
-70	14	86	107.6	57.5	117.9	53.8
-76	14	86	107.6	57.5	117.9	53.8
-80	13	87	108.0	56.6	118.4	53.0
-88	12	88	108.5	55.6	118.8	52.2
-99	10	90	109.2	54.3	119.7	50.6
-101	10	90	109.4	54.0	119.7	50.6
-107	9	91	109.7	53.5	120.2	49.8
-112	9	91	110.0	53.0	120.2	49.8
-115	8	92	110.3	52.6	120.6	49.0
-127	7	93	111.0	51.4	121.1	48.2
-132	6	94	111.3	50.9	121.6	47.4

8.6.2. CCSD(T)/tzp - Ergebnisse

Tabelle 8.28.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/tzp berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**.

T / °C	% Anteil		experimentell / ppm		berechnet/ ppm	
	27	**9**	CH	CH_2	CH	CH_2
-61	16	84	106.8	59.0	121.2	58.5
-70	14	86	107.6	57.5	122.2	56.8
-76	14	86	107.6	57.5	122.2	56.8
-80	13	87	108.0	56.6	122.7	56.0
-88	12	88	108.5	55.6	123.1	55.2
-99	10	90	109.2	54.3	124.1	53.5
-101	10	90	109.4	54.0	124.1	53.5
-107	9	91	109.7	53.5	124.6	52.7
-112	9	91	110.0	53.0	124.6	52.7
-115	8	92	110.3	52.6	125.0	51.8
-127	7	93	111.0	51.4	125.5	51.0
-132	6	94	111.3	50.9	126.0	50.2

8.6.3. CCSD(T)/qz2p - Ergebnisse

Tabelle 8.29.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**.

T / °C	% Anteil		experimentell / ppm		berechnet/ ppm	
	27	**9**	CH	CH_2	CH	CH_2
-61	16	84	106.8	59.0	124.3	60.2
-70	14	86	107.6	57.5	125.2	58.5
-76	14	86	107.6	57.5	125.2	58.5
-80	13	87	108.0	56.6	125.7	57.6
-88	12	88	108.5	55.6	126.2	56.8
-99	10	90	109.2	54.3	127.1	55.1
-101	10	90	109.4	54.0	127.1	55.1
-107	9	91	109.7	53.5	127.6	54.2
-112	9	91	110.0	53.0	127.6	54.2
-115	8	92	110.3	52.6	128.1	53.4
-127	7	93	111.0	51.4	128.6	52.5
-132	6	94	111.3	50.9	129.0	51.7

Tabelle 8.30.: MP2/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete und experimentelle ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen der beiden [$C_4H_7\equiv$] Carbokationen **9** und **27**.

T / °C	% Anteil		experimentell / ppm		berechnet/ ppm	
	27	**9**	CH	CH_2	CH	CH_2
-61	16	84	106.8	59.0	112.7	59.4
-70	14	86	107.6	57.5	113.4	57.7
-76	14	86	107.6	57.5	113.4	57.7
-80	13	87	108.0	56.6	113.7	56.9
-88	12	88	108.5	55.6	114.0	56.0
-99	10	90	109.2	54.3	114.7	54.3
-101	10	90	109.4	54.0	114.7	54.3
-107	9	91	109.7	53.5	115.1	53.4
-112	9	91	110.0	53.0	115.1	53.4
-115	8	92	110.3	52.6	115.4	52.6
-127	7	93	111.0	51.4	115.7	51.7
-132	6	94	111.3	50.9	116.1	50.9

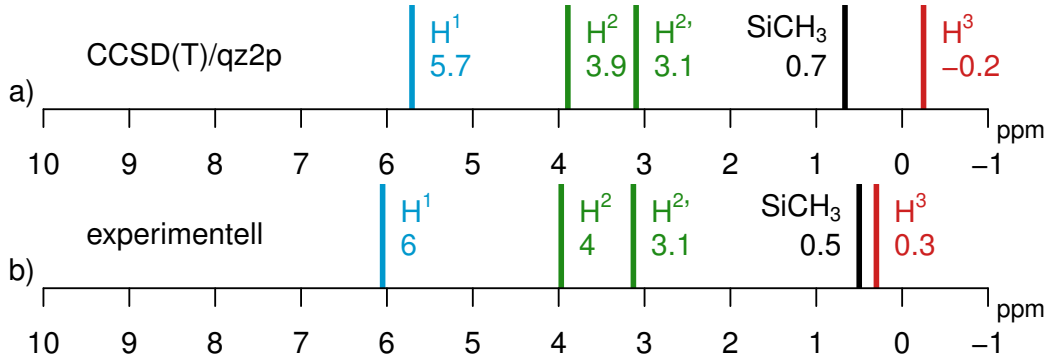


Abbildung 8.57.: Experimentell ermittelte und mittels CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30**.

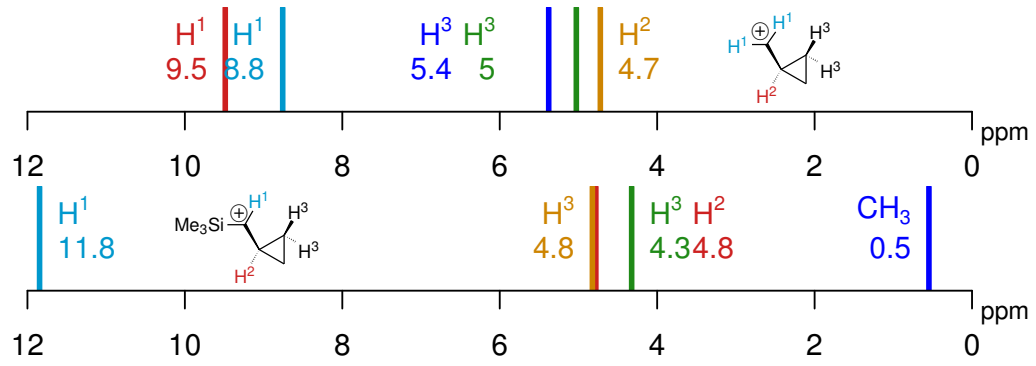
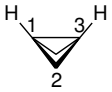


Abbildung 8.58.: CCSD/cc-pVTZ//CCSD(T)/qz2p berechnete ^{1}H-NMR-chemische Verschiebungen von **27** a) und **63** b).

8.6.4. NMR – Zusammenfassung der Ergebnisse

8.6.4.1. ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen

Tabelle 8.31.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclo[1.1.0]butans **44** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



44

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1/C^3	-6.1	-7.0	-6.4	-2.2	-6.6	-3.0	-5.6	-3.3	-3.8	-3.1
C^2/C^4	26.9	27.4	28.5	31.2	25.8	30.6	28.9	27.9	28.5	30.1

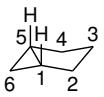
Tabelle 8.32.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclo[2.1.0]pentans **45** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



45

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1/C^4	12.4	13.0	14.0	17.3	13.7	19.1	17.1	15.6	16.8	18.0
C^2/C^3	37.8	38.7	40.2	25.8	38.3	44.2	42.5	40.1	41.7	43.4
C^5	20.4	20.7	21.6	17.9	19.9	24.7	22.7	22.4	22.9	24.2

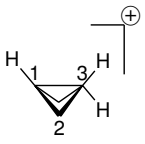
Tabelle 8.33.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclo[3.1.0]hexans **46** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



46

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1/C^5	18.2	17.5	18.8	27.1	19.3	23.7	22.4	21.2	21.3	23.3
C^2/C^4	29.5	29.8	31.2	35.0	29.4	34.8	32.9	31.5	32.6	34.1
C^3	34.2	33.8	35.5	38.8	33.3	38.0	36.5	35.4	35.8	37.6
C^6	21.0	20.8	21.9	26.1	21.7	25.6	23.9	23.8	23.5	25.1

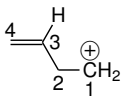
Tabelle 8.34.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Bicyclobutoniumions **9** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



9

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	135.3	136.1	138.6	135.0	118.3	127.9	127.6	124.3	128.8	131.9
C^2/C^4	68.8	71.5	72.7	78.9	69.3	77.9	76.6	70.7	74.9	76.9
C^3	-18.8	-19.9	-19.5	-14.3	-18.7	-15.6	-18.6	-13.3	-14.3	-14.0

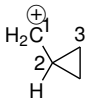
Tabelle 8.35.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *anti*-Homoallylkations **25** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



25

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1		327.5	331.2	298.4			317.0		304.0	308.5
C^2		68.6	70.4	87.9			86.4		86.3	89.4
C^3		124.7	127.4	145.1			126.2		126.1	130.1
C^4		146.3	148.8	150.0			136.1		132.9	137.3

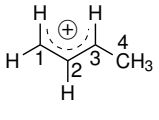
Tabelle 8.36.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Cyclopropylmethylkations **27** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



27

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	239.0	245.8	248.7	240.6	208.4	224.5	226.4	211.0	221.7	226.8
C^2	69.5	71.3	72.9	85.4	73.6	82.3	81.7	78.5	81.4	84.1
$C^3/C^{3'}$	70.5	71.4	73.2	85.2	75.2	82.2	81.1	77.2	81.5	83.7

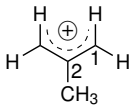
Tabelle 8.37.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *(E)*-But-2-en-1-yliumkations **28** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



28

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	262.0	265.6	269.8	261.1	241.0	255.5	258.0	245.7	255.0	260.5
C^2	139.7	143.4	145.3	152.4	138.8	150.8	150.7	143.5	150.7	153.7
C^3	213.1	218.0	221.1	214.0	189.9	203.2	204.7	191.2	199.4	204.1
C^4	30.2	32.3	33.0	42.1	31.1	38.1	35.8	34.6	37.5	38.7

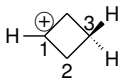
Tabelle 8.38.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 2-Methyl-propenyliumkations **29** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



29

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	233.1	238.3	241.8	236.3	210.4	224.4	226.5	211.8	240.2	226.0
C^2	157.2	158.8	162.1	172.1	156.8	167.6	168.8	165.0	160.6	175.1
C^3	16.1	17.1	17.8	20.6	15.1	20.6	18.0	19.0	19.0	21.1

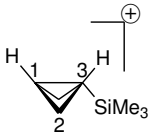
Tabelle 8.39.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des Cyclobutylkations **58** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



58

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	408.3	413.9	418.6	408.7	392.8	414.4	418.5	390.5	406.5	412.8
C^2	59.5	62.0	63.0	80.3	67.5	76.6	75.1	70.5	75.5	77.4
C^3	25.2	25.3	26.3	35.0	26.1	31.3	28.8	30.5	31.7	32.7

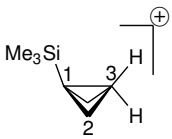
Tabelle 8.40.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



30

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	103.3	104.1	106.1	103.2	85.8	94.6	93.6	92.0	95.7	98.4
C^3	-26.0	-26.6	-26.8	-17.5	-23.7	-19.7	-22.7	-18.4	-18.6	-18.4
C^2/C^4	60.5	63.1	64.4	68.8	60.2	68.2	66.8	61.5	65.2	67.1
$SiMe_3$	-0.7	-0.5	-0.7	1.6	-3.7	0.9	-2.6	0.5	0.9	0.7

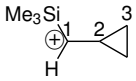
Tabelle 8.41.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



62

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	165.6	165.1	168.4	165.1	144.7	154.0	153.9	152.1	156.2	159.6
C^3	-17.8	-19.1	-18.4	-12.2	-17.1	-14.4	-17.2	-11.6	-13.0	-12.4
C^2/C^4	66.0	68.5	69.8	75.4	67.6	75.8	74.6	68.7	72.5	74.5
$SiMe_3$	-4.7	-4.6	-4.8	-4.0	-8.5	-4.3	-7.8	-4.1	-4.1	-4.3

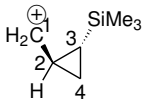
Tabelle 8.42.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



63

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	329.8	335.9	340.7	327.8	287.7	305.9	309.3	291.7	304.1	310.5
C^2	65.1	66.3	67.4	78.7	72.9	80.9	80.3	73.9	77.5	79.8
$C^3/C^{3'}$	61.6	61.9	63.5	74.4	68.3	74.6	73.5	69.9	72.1	74.2
$SiMe_3$	-4.4	-4.1	-4.3	-2.9		-3.6	-7.2	-3.6	-3.3	-3.6

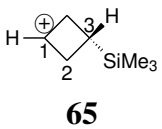
Tabelle 8.43.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



64

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	206.4	212.5	214.8	205.6	180.7	195.4	196.6	182.2	191.7	
C^2	76.6	78.3	80.3	89.2	76.2	84.8	84.4	80.4	84.5	
C^3	117.1	118.4	120.7	137.4	118.7	127.7	126.4	123.9	128.6	
C^4	45.0	46.0	47.0	56.2	49.0	55.3	53.4	52.1	54.3	
$SiMe_3$	-3.5	-3.3	-3.5	-2.1	-7.3	-2.9	-6.5	-2.9	-2.7	

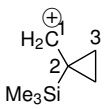
Tabelle 8.44.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 3-Trimethylsilylcyclobutylkations **65** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



65

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	410.3	416.5	421.1	412.3	396.0	418.3	422.2	392.6	409.4	415.5
C^2/C^4	60.7	63.4	64.6	86.0	71.3	80.3	79.1	74.9	80.1	82.4
C^3	26.0	26.7	27.2	48.0	30.1	36.5	34.0	37.3	39.8	41.0
$SiMe_3$	-4.7	-4.7	-5.0	-4.5	-8.9	-4.9	-8.6	-4.4	-4.5	-4.9

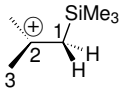
Tabelle 8.45.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



66

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	238.1	245.2	248.4	240.2	207.7	223.5	225.7	210.9	221.4	226.9
C^2	87.1	89.5	91.5	111.5	94.3	104.1	104.0	98.1	103.5	106.5
$C^3/C^{3'}$	76.0	77.2	79.3	89.6	79.8	87.0	86.3	82.7	85.8	88.4
$SiMe_3$	-1.9	-1.7	-1.8	-0.8	-5.9	-1.4	-4.9	-1.6	-1.3	-1.4

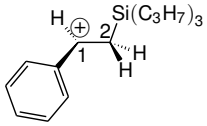
Tabelle 8.46.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).



6

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	251.7	254.4	258.2	244.7	224.9	235.5	241.2	224.6	233.3	238.8
C^2	84.4	86.5	87.9	95.3	91.4	96.5	99.1	88.4	93.1	95.5
C^3	30.4	31.7	32.6	35.3	32.8	34.5	35.9	31.3	32.9	34.3
$SiMe_3$	-0.5	-0.2	-0.2	2.4	1.1	1.5	1.4	1.3	1.7	1.5

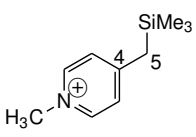
Tabelle 8.47.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkations **7** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).



7

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1	210.1			199.9	540.7					
C^2	67.6			77.0	217.2					
C^{ipso}	131.4			138.9	420.7					

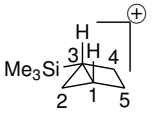
Tabelle 8.48.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkations **69** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).



69

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Me	44.2	44.9	46.5	48.9	49.5	50.3	52.3	46.5	47.2	
C^2	150.9	155.3	158.0	146.5	130.7	138.2	142.0	132.8	139.5	
C^3	125.7	129.3	131.3	133.8	127.0	134.0	137.7	121.1	127.3	
C^4	183.4	186.1	190.2	176.1	157.8	165.3	169.8	161.5	168.0	
C^5	29.4	30.2	31.5	39.8	33.5	35.5	37.6	32.3	34.1	
$SiCH_3$	-3.0	-2.9	-3.0	-2.6	-3.0	-3.0	-3.1	-2.8	-2.8	

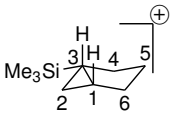
Tabelle 8.49.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).



70

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1			111.8	108.1			172.3			
C^2			62.0	63.6			110.5			
C^3			-16.4	-5.1			22.2			
C^4			8.3	10.8			7.6			
C^5			16.9	19.2			-4.5			
$SiCH_3$			-2.5	-0.6			35.5			

Tabelle 8.50.: Quantenmechanisch berechnete ^{13}C-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).

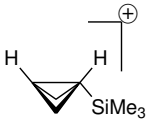


23

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
C^1			102.0	106.4			162.1			
C^2			75.5	78.8			135.0			
C^3			-1.3	12.9			72.2			
C^4			30.7	35.1			64.8			
C^5			45.0	51.6			70.2			
C^6			31.2	35.5			12.8			
$SiCH_3$			-0.2	1.9			46.5			

8.6.4.2. ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen

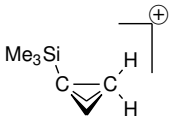
Tabelle 8.51.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **30** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



30

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	41.5	40.0	37.9	53.9	68.0	52.3	68.7	53.6	51.6	49.4

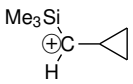
Tabelle 8.52.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumions **62** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



62

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	17.8	16.2	14.2	16.8	32.9	17.6	34.1	19.5	17.8	15.8

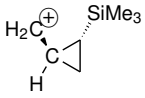
Tabelle 8.53.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkations **63** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



63

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	16.0	14.3	12.3	18.9	31.2	15.9	32.5	18.4	16.8	15.0

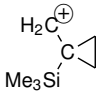
Tabelle 8.54.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **64** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



64

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	14.3	13.0	11.5	17.6	31.6	16.4	33.1	19.1	17.6	

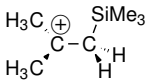
Tabelle 8.55.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkations **66** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



66

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	12.7	11.6	10.5	16.3	30.8	15.7	33.0	17.0	15.6	14.5

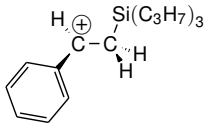
Tabelle 8.56.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkations **6** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



6

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	53.4	51.2	48.5	70.3	71.2	68.7	65.3	73.2	70.7	67.1

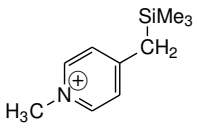
Tabelle 8.57.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkations **7** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



7

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	56.2			66.9	549.0					

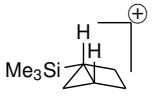
Tabelle 8.58.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkations **69** (CCSD/cc-pVTZ Struktur).



69

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si	7.0	5.9	5.3	12.0	10.4	9.2	8.6	10.1	9.0	

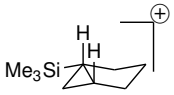
Tabelle 8.59.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumions **70** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).



70

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si			43.1	62.9			296.1			

Tabelle 8.60.: Quantenmechanisch berechnete ^{29}Si-NMR-chemische Verschiebungen des *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumions **23** (RI-MP2/def2-TZVP Struktur).



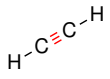
23

Atom	HF/dzp	HF/tzp	HF/qz2p	B3LYP/6-311+G(2d,p)	MP2/dzp	MP2/tzp	MP2/qz2p	CCSD(T)/dzp	CCSD(T)/tzp	CCSD(T)/qz2p
Si			47.9	62.6			304.5			

8.7. Spin-Spin Kopplungskonstanten

8.7.1. $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten

Tabelle 8.61.: Experimentell bestimmte und mit DFT/SOPPA(CCSD)-Methoden berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **48** (CCSD/cc-pVTZ optimierte Strukturen).


31


32

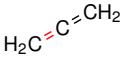

33


34


35

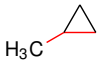

36

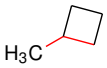

37

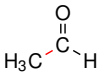

38


39

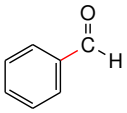

40

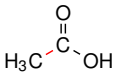

43


49


50


51


52


53


48

Verbindung	Bindung	exp.	Quelle	B3LYP/pcJ-3	B3LYP/cc-pVTZ-su	B3LYP/cc-pVQZ	ωB97XD/pcJ-2	ωB97XD/pcJ-3	ωB97XD/pcJ-4	ωB97XD/uG-w	ωB97XD/uTZ-w	SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J
31	C^1C^2	174.8	[232]	205.5	191.7	197.8	191.3	196.0	196.5	188.8	190.8	190.0
32	C^1C^2	67.5	[254]	73.3	68.4	67.6	65.1	67.1	67.4	65.3	65.6	71.3
33	C^1C^2	34.5	[254]	34.0	31.9	31.0	30.4	32.2	32.3	32.0	31.7	35.2
34	C^1C^2	12.4	[285]	12.2	11.5	10.1	10.7	11.7	11.7	11.7	11.4	13.3
35	C^1C^2	175.0	[286]	206.3	192.3	198.4	192.2	190.2	196.8	189.1	191.0	190.1
35	C^2C^3	67.4	[286]	71.1	66.3	67.2	64.9	67.3	67.5	66.1	66.2	71.3
36	C^1C^2	70.0	[286]	75.6	70.5	70.0	67.4	69.5	69.8	67.6	67.8	73.6
36	C^2C^3	41.9	[286]	42.2	39.4	38.9	38.4	40.2	40.3	39.7	39.5	43.9
37	C^1C^2	34.6	[287]	34.0	31.9	31.1	30.4	32.3	32.4	32.0	31.7	35.5
38	C^1C^2	98.7	[286]	107.8	100.3	101.8	97.9	100.5	100.8	98.0	98.4	103.9
39	C^1C^2	28.4	[285]	27.5	25.8	24.3	24.3	26.2	26.3	26.1	25.9	29.0
40	C^1C^2	72.6	[288]	78.4	73.0	72.9	70.2	72.2	72.6	70.4	70.5	76.0
40	C^2C^3	42.8	[288]	41.4	38.8	38.4	37.7	39.7	39.8	39.1	38.9	43.1
43	C^1C^2	13.5	[289]	13.1	12.4	11.0	11.7	12.7	12.7	12.7	12.3	14.4
43	C^2C^2		[]	11.2	10.6	9.1	9.8	10.6	10.7	10.7	10.4	12.3
43	C^1CH_3	44.1	[289]	44.3	41.4	41.1	40.5	42.6	42.7	42.1	41.8	45.5
49	C^1C^2	29.1	[290]	28.3	26.5	25.2	25.1	27.1	27.1	26.9	26.7	29.9
49	C^2C^3	28.4	[290]	27.5	25.8	24.4	24.3	26.2	26.3	26.1	25.9	29.0
49	C^1CH_3	36.1	[290]	35.0	32.8	32.0	28.8	31.7	32.1	31.3	31.0	36.5
50	CC	39.4	[291]	39.2	36.7	36.2	36.2	38.0	38.0	37.3	37.3	41.5
51	CC	37.7	[292]	38.8	36.8	35.8	34.9	36.6	36.7	36.5	36.0	40.3
52	CC	53.2	[293]	54.5	50.7	51.6	51.3	53.3	53.3	52.1	52.1	
53	CC	56.7	[291]	58.9	55.3	55.8	54.2	56.2	56.3	55.2	55.2	57.5
48	C^1C^2	56.0	[294]	59.4	55.5	55.6	53.5	55.2	55.4	54.2	53.9	59.5

Tabelle 8.62.: Experimentell bestimmte $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und mit CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **48**.

Verbindung	Bindung	exp.	Quelle	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
31	C^1C^2	174.8	[232]	175.7010	11.3570	8.8975	0.0061	196.0
32	C^1C^2	67.5	[254]	73.5357	3.7731	-10.2789	0.0665	67.1
33	C^1C^2	34.5	[254]	30.8356	1.1495	0.1112	0.1137	32.2
34	C^1C^2	12.4	[285]	12.4270	-0.1480	-0.7584	0.1464	11.7
35	C^1C^2	175.0	[286]	170.5300	10.9518	8.6783	0.0640	190.2
35	C^2C^3	67.4	[286]	68.2634	0.4599	-1.5301	0.1543	67.3
36	C^1C^2	70.0	[286]	75.6769	3.7350	-10.0782	0.1174	69.5
36	C^2C^3	41.9	[286]	40.4459	0.8050	-1.1714	0.1544	40.2
37	C^1C^2	34.6	[287]	31.1549	1.1489	-0.1507	0.1552	32.3
38	C^1C^2	98.7	[286]	104.6180	3.7719	-8.0161	0.1092	100.5
39	C^1C^2	28.4	[285]	23.8757	1.3105	0.8572	0.1892	26.2
40	C^1C^2	72.6	[288]	78.2448	3.7074	-9.8850	0.1685	72.2
40	C^2C^3	42.8	[288]	39.8677	0.8660	-1.2542	0.1983	39.7
43	C^1C^2	13.5	[289]	13.6020	-0.1680	-0.9689	0.1895	12.7
43	C^2C^2		[]	11.1618	-0.1242	-0.5757	0.1631	10.6
43	C^1CH_3	44.1	[289]	41.8096	0.9827	-0.4323	0.1990	42.6
49	C^1C^2	29.1	[290]	24.6322	1.3916	0.8436	0.2299	27.1
49	C^2C^3	28.4	[290]	23.7456	1.3462	0.9438	0.2025	26.2
49	C^1CH_3	36.1	[290]	30.9526	1.0858	-0.4971	0.2084	31.7
50	CC	39.4	[291]	39.2235	0.6701	-2.0865	0.1909	38.0
51	CC	37.7	[292]	35.9073	1.1392	-0.5818	0.1778	36.6
52	CC	53.2	[293]	54.5892	0.8538	-2.4735	0.3071	53.3
53	CC	56.7	[291]	56.9218	0.7108	-1.7017	0.2752	56.2
48	C^1C^2	56.0	[294]	60.7961	1.4260	-7.2119	0.2170	55.2

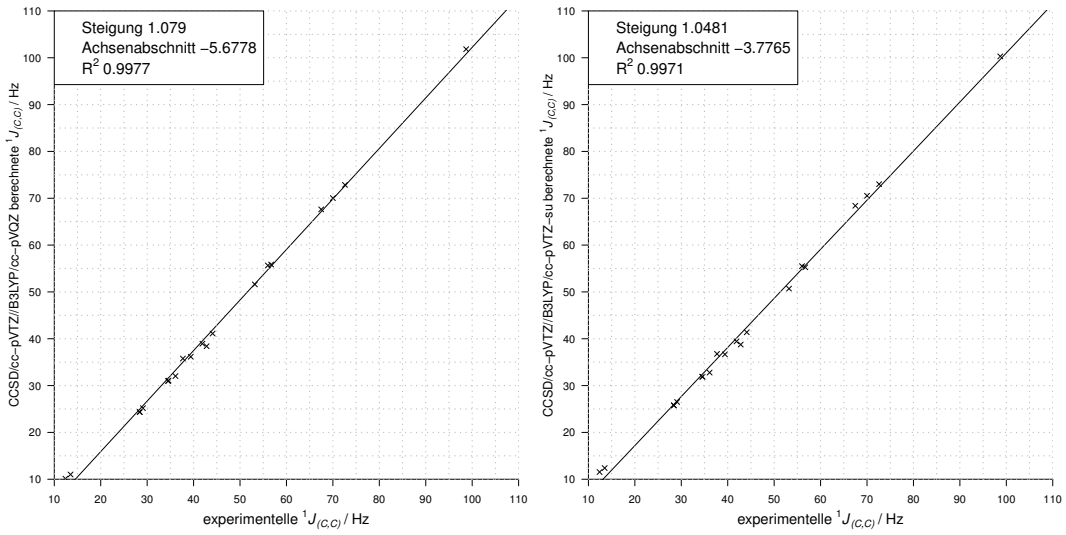


Abbildung 8.59.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVQZ (links) und CCSD/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVTZ-su (rechts) berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**.

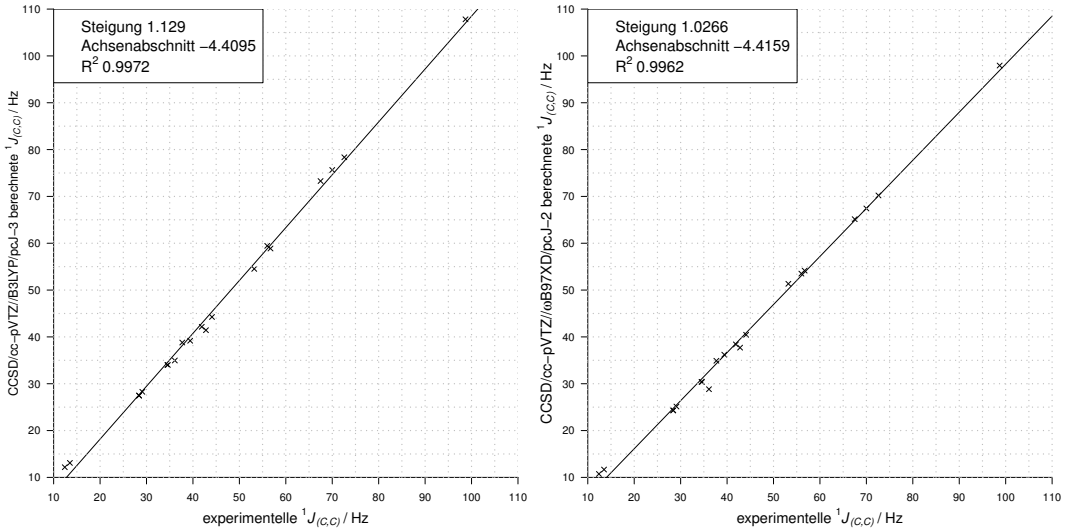


Abbildung 8.60.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//B3LYP/pcJ-3 (links) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-2 (rechts) berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**.

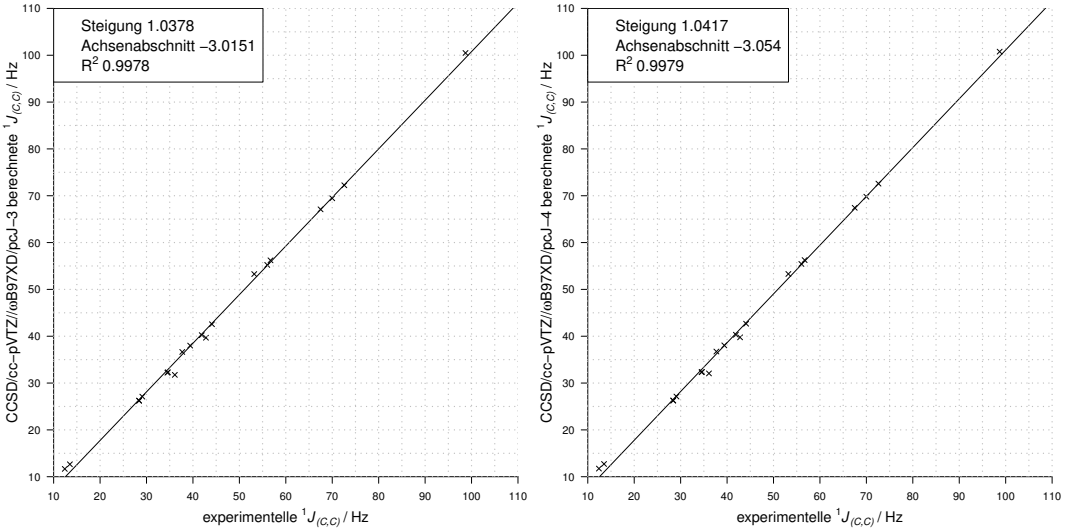


Abbildung 8.61.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 (links) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-4 (rechts) berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**.

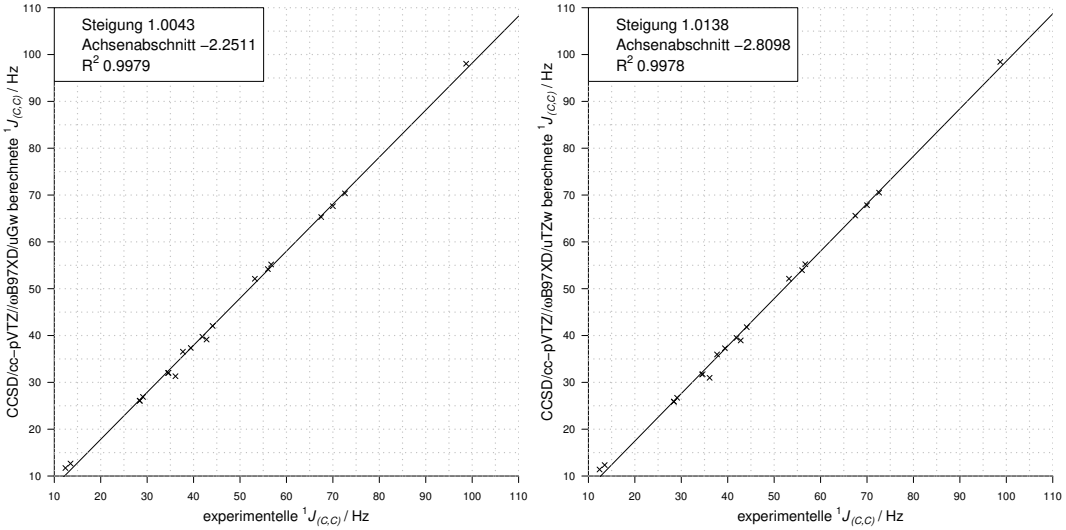


Abbildung 8.62.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/uG-w (links) und CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/uTZ-w (rechts) berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**.

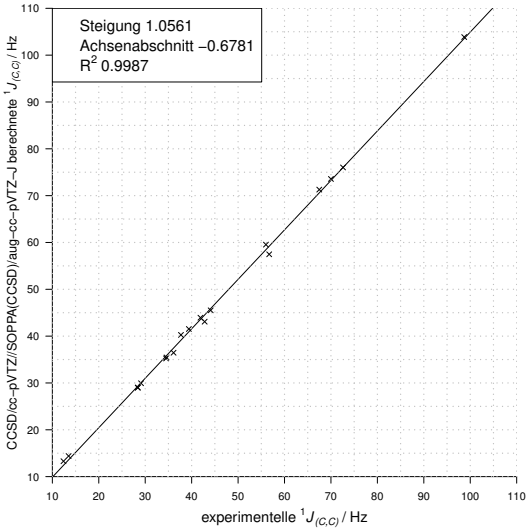


Abbildung 8.63.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechneten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten mit den experimentell bestimmten $^{1}J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Kohlenwasserstoffe **31** – **40**, **43** und **48** – **53**.

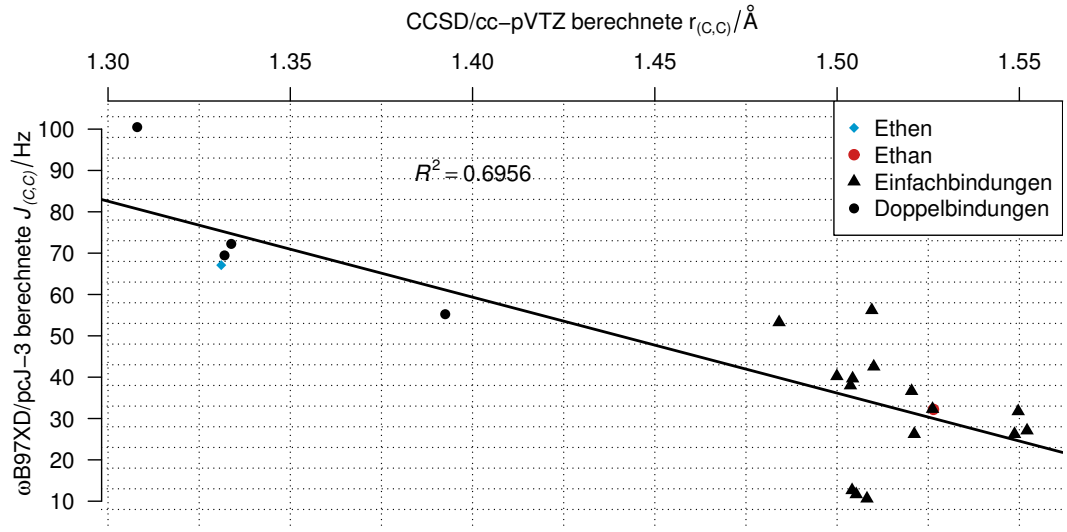
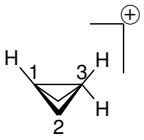


Abbildung 8.64.: Korrelation der CCSD/cc-pVTZ berechneten $r_{(C,C)}$-Bindungslängen mit den ωB97XD/pcJ-3 berechneten $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten der Verbindungen **31** – **48**.

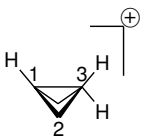
Tabelle 8.63.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumion **9**.



9

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-15.2924	0.1035	0.9840	0.1506	-14.1
C^1C^2	29.0315	-0.5181	-6.2044	0.1752	22.5
C^2C^3	-0.7996	0.4163	0.3969	0.1596	0.2

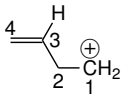
Tabelle 8.64.: CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Bicyclobutoniumion **9**.



9

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-15.3716	0.6763	1.3418	0.1536	-13.2
C^1C^2	31.7540	-0.2377	-5.2400	0.1801	26.5
C^2C^3	2.4536	0.3761	-0.1584	0.1604	2.8

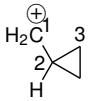
Tabelle 8.65.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *anti*-Homoallylkation **25**.



25

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	39.6681	1.0614	-9.4151	0.1173	31.4
C^2C^3	47.6272	0.7011	-1.8236	0.2036	46.7
C^3C^4	75.2222	3.7258	-9.9619	0.1233	69.1

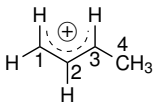
Tabelle 8.66.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im Cyclopropylmethylkation **27**.



27

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	65.3284	2.5150	-10.0968	0.1367	57.9
C^2C^3	-6.4805	0.9905	0.0679	0.1762	-5.2
$C^3C^{3'}$	34.9216	-0.2982	-6.2646	0.1456	28.5

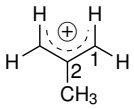
Tabelle 8.67.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *(E)*-But-2-en-1-yliumkation **28**.



28

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	51.7446	-0.1884	-7.2192	0.1666	44.5
C^2C^3	59.8479	1.7240	-9.1903	0.1215	52.5
$C^3C^{3'}$	34.3773	-0.0128	-5.4967	0.1411	29.0

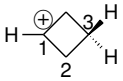
Tabelle 8.68.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-propenyliumkation **29**.



29

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	53.8871	0.5323	-8.4401	0.1573	46.1
C^2C^3	39.1987	0.7850	-1.2746	0.1987	38.9

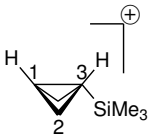
Tabelle 8.69.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *planaren*-Cyclobutylkation **58**.



58

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-7.9827	-0.1785	-1.0571	-0.0024	-9.2
C^1C^2	22.7334	-0.2390	-7.9945	0.1598	14.7
C^2C^3	24.8290	1.3489	0.8810	0.1823	27.2

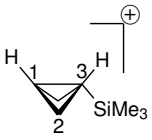
Tabelle 8.70.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.



30

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-17.1736	0.7476	0.9842	0.2029	-15.2
C^1C^2	32.7398	-0.1640	-4.8618	0.2138	27.9
C^2C^3	2.5665	0.1858	-0.6157	0.2334	2.4

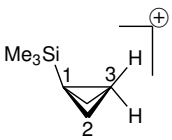
Tabelle 8.71.: CCSD/cc-pVTZ//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.



30

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-16.1412	0.5920	1.0767	0.2048	-14.3
C^1C^2	33.9946	-0.1779	-4.4225	0.2147	29.6
C^2C^3	3.5997	0.1569	-0.4644	0.2341	3.5

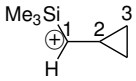
Tabelle 8.72.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62**.



62

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-17.4691	0.6331	1.0353	0.2066	-15.6
C^1C^2	27.3551	-0.3940	-5.9640	0.2445	21.2
C^2C^3	0.8037	0.5460	-0.0199	0.1957	1.5

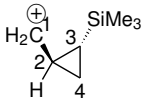
Tabelle 8.73.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63**.



63

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	50.3724	1.4128	-10.1294	0.2086	41.9
C^2C^3	-5.8502	0.8356	-0.0809	0.1994	-4.9
$C^3C^{3'}$	34.4660	-0.2988	-5.6853	0.1604	28.6

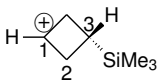
Tabelle 8.74.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64**.



64

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	63.3363	2.2027	-9.5454	0.1683	56.2
C^2C^3	-12.2626	1.1863	0.8090	0.2138	-10.1
C^2C^4	11.2605	0.3816	-1.0708	0.2285	10.8
C^3C^4	21.0311	-0.3331	-5.9092	0.2131	15.0

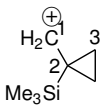
Tabelle 8.75.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 3-Trimethylsilylcyclobutylkation **65**.



65

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^3	-5.7392	-0.1399	-1.3534	0.0421	-7.2
C^1C^2	22.9616	-0.2404	-8.1948	0.1879	14.7
C^2C^3	21.5806	1.1231	0.5266	0.2486	23.5

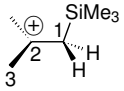
Tabelle 8.76.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66**.



66

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	55.4756	2.3650	-10.7692	0.2003	47.3
C^2C^3	-10.3593	1.0450	0.0250	0.2301	-9.1
$C^3C^{3'}$	38.2640	-0.1404	-6.3753	0.1782	31.9

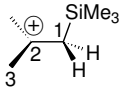
Tabelle 8.77.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6**.



6

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	53.1397	1.0476	-8.9237	0.2471	45.5
C^2C^3	35.5257	0.5576	-3.1726	0.2289	33.1

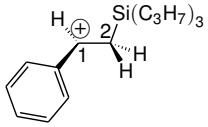
Tabelle 8.78.: RI-MP2/def2-TZVP//SOPPA(CCSD)/aug-cc-pVTZ-J berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylion **6**.



6

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	53.2368	0.6902	-8.2955	0.2466	45.9
C^2C^3	29.7441	0.5661	-2.5844	0.2270	28.0

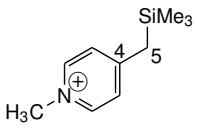
Tabelle 8.79.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7**.



7

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	54.9846	0.9724	-8.5383	0.2575	47.7
$C^1C^{Ph,1}$	55.1241	0.4158	-4.7345	0.3177	51.1
$C^{Ph,1}C^{Ph,2}$	61.9694	1.1066	-6.4139	0.3158	57.0
$C^{Ph,1}C^{Ph,2'}$	60.6565	1.0871	-6.5586	0.3074	55.5
$C^{Ph,2}C^{Ph,3}$	61.6779	1.6633	-7.8312	0.2473	55.8
$C^{Ph,2'}C^{Ph,3'}$	60.5518	1.5475	-7.5945	0.2406	54.7
$C^{Ph,3}C^{Ph,4}$	58.6467	1.4335	-7.0998	0.2297	53.2
$C^{Ph,3'}C^{Ph,4}$	58.9197	1.5194	-7.3506	0.2273	53.3

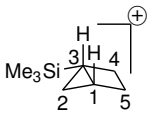
Tabelle 8.80.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**.



69

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^2C^3	55.1769	0.9786	-7.6593	0.2838	48.8
C^3C^4	62.5005	1.1363	-7.2602	0.3055	56.7
C^4C^5	42.4729	0.3841	-2.7909	0.3036	40.4

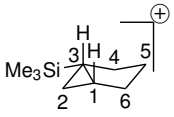
Tabelle 8.81.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**.



70

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	35.8110	-0.0464	-5.7467	0.2336	30.3
C^2C^3	1.7923	0.2913	-0.1320	0.2748	2.2
C^3C^4	25.2749	1.5282	1.2839	0.2839	28.4
C^4C^5	25.7735	1.4129	0.8969	0.2280	28.3
C^1C^5	32.9617	1.0230	-0.2354	0.2377	34.0
C^1C^3	-8.5856	1.3274	1.9250	0.2322	-5.1

Tabelle 8.82.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**.

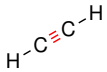


23

Kopplung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	$J_{(C,C)}$ / Hz
C^1C^2	33.5161	-0.1782	-5.5599	0.2483	28.0
C^2C^3	-0.2560	0.3280	0.0349	0.2873	0.4
C^3C^4	35.1153	0.9423	-0.7788	0.3089	35.6
C^4C^5	29.1244	1.1892	-0.3136	0.2463	30.2
C^5C^6	27.4314	1.1459	-0.3090	0.2347	28.5
C^1C^6	38.0093	0.8175	-1.5559	0.2612	37.5
C^1C^3	-9.9742	0.7879	0.1769	0.2631	-8.7

8.7.1.1. Zero-Point Vibrational Corrections, Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPVC)

Tabelle 8.83.: CCSD/cc-pvTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ-J und CCSD/cc-pvTZ// B3LYP/Huz-IV-su4 berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**.



31



32



33



34



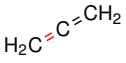
35



36



37



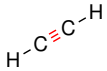
38



40

Verbindung	B3LYP/aug-cc-pVTZ-J	mit ZPVC	ΔZPVC	B3LYP/Huz-IV-su4	mit ZPVC	ΔZPVC
31	205.73	196.11	-9.63	205.88	196.53	-9.36
32	74.22	75.15	0.93	73.98	75.02	1.04
33	34.22	35.60	1.38	34.19	35.82	1.63
34	12.31	12.85	0.54	12.41	13.17	0.76
35	71.92	72.65	0.73	72.73	72.47	-0.26
35	206.75	199.80	-6.95	206.76	199.96	-6.80
36	42.84	43.52	0.68	42.87	43.56	0.69
36	75.54	77.37	1.83	75.30	77.16	1.86
37	34.25	35.44	1.19	34.44	35.56	1.12
38	109.05	108.72	-0.32	108.62	108.04	-0.58
40	41.85	43.01	1.16	41.86	43.04	1.18
40	79.31	80.14	0.83	79.05	79.96	0.91

Tabelle 8.84.: CCSD/cc-pvTZ//B3P86/aug-cc-pVTZ-J und CCSD/cc-pvTZ// B3P86/Huz-IV-su4 berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**.



31



32



33



34



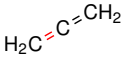
35



36



37



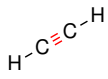
38



40

Verbindung	B3P86/aug-cc-pVTZ-J	mit ZPVC	ΔZPVC	B3P86/Huz-IV-su4	mit ZPVC	ΔZPVC
31	197.28	187.70	-9.58	197.26	187.79	-9.46
32	68.54	70.40	1.86	67.96	69.81	1.85
33	30.68	31.96	1.27	30.67	31.26	0.59
34	10.26	10.66	0.40	10.14	10.43	0.29
35	66.81	67.49	0.68	66.23	66.90	0.67
35	199.17	192.27	-6.90	198.86	192.07	-6.79
36	39.20	39.84	0.65	38.92	39.57	0.65
36	71.12	72.97	1.85	70.53	72.37	1.84
37	30.98	32.11	1.13	30.81	31.87	1.06
38	103.37	102.85	-0.52	102.56	102.19	-0.37
40	38.50	39.64	1.15	38.22	39.35	1.13
40	75.13	75.98	0.85	74.52	75.42	0.90

Tabelle 8.85.: CCSD/cc-pvTZ//B3P86/cc-pCVDZ und CCSD/cc-pvTZ//B3P86/cc-pCVTZ berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**.



31



32



33



34



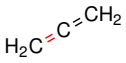
35



36



37



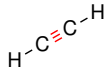
38



40

Verbindung	B3P86/cc-pCVDZ	mit ZPVC	ΔZPVC	B3P86/cc-pCVTZ	mit ZPVC	ΔZPVC
31	173.70	162.42	-11.28	217.27	203.55	-13.72
32	61.67	61.66	-0.01	70.81	71.52	0.71
33	27.12	28.41	1.29	28.55	30.15	1.60
34	8.51	8.86	0.34	10.52	10.89	0.37
35	61.27	61.27	-0.00	64.79	65.34	0.55
35	174.95	167.12	-7.83	220.52	209.69	-10.83
36	34.78	35.43	0.64	36.93	37.83	0.90
36	63.72	63.75	0.03	72.04	74.00	1.96
37	27.23	28.05	0.82	29.09	30.37	1.28
38	91.94	90.90	-1.05	105.53	105.57	0.04
40	34.24	35.10	0.85	36.51	37.75	1.25
40	66.16	66.44	0.28	76.44	77.42	0.99

Tabelle 8.86.: CCSD/cc-pvTZ//B3P86/pcJ-2 und CCSD/cc-pvTZ//B3P86/pcJ-3 berechnete $^1J_{(C,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und ZPVC der Verbindungen **31** – **40**.



31



32



33



34



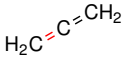
35



36



37



38

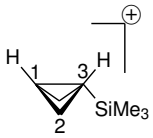


40

Verbindung	B3P86/pcJ-2	mit ZPVC	ΔZPVC	B3P86/pcJ-3	mit ZPVC	ΔZPVC
31	195.02	185.68	-9.34	197.55	188.05	-9.50
32	67.65	68.56	0.91	68.75	69.69	0.94
33	29.89	31.27	1.38	30.33	31.67	1.34
34	9.89	10.15	0.26	10.02	10.52	0.50
35	65.12	65.76	0.64	66.10	66.75	0.66
35	196.63	189.97	-6.66	199.13	192.33	-6.80
36	37.98	38.89	0.92	37.98	38.89	0.92
36	70.29	71.08	0.79	70.29	71.08	0.79
37	30.32	31.41	1.09	30.77	31.89	1.13
38	100.81	100.51	-0.30	102.38	102.05	-0.33
40	37.57	38.68	1.11	38.13	39.27	1.14
40	73.22	74.12	0.90	74.37	75.28	0.91

8.7.2. $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten

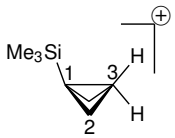
Tabelle 8.87.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **30**.



30

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^3	pcJ-3	-9.6773	-0.4112	0.9246	-9.3
$SiMe_3$	pcJ-3	-48.8967	-1.0609	2.9861	-47.1

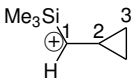
Tabelle 8.88.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Trimethylsilylbicyclobutoniumion **62**.



62

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^1	pcJ-3	-19.5708	-1.1333	1.7107	-19.2
$SiMe_3$	pcJ-3	-47.8090	-1.1852	2.5683	-46.5

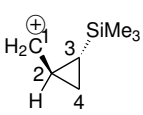
Tabelle 8.89.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Cyclopropyl-1-Trimethylsilylmethylkation **63**.



63

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^1	pcJ-3	-21.7042	-0.8571	3.2100	-19.5
$SiMe_3$	pcJ-3	-47.6905	-1.2008	2.3771	-46.6

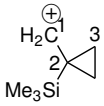
Tabelle 8.90.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (*(2R,3R)*-3-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **64**.



64

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^3	pcJ-3	-23.5663	-0.9040	2.0134	-22.6
$SiMe_3$	pcJ-3	-47.8717	-1.1874	2.5092	-46.7

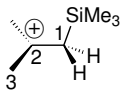
Tabelle 8.91.: CCSD/cc-pVTZ//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im (2-(Trimethylsilyl)cyclopropyl)methylkation **66**.



66

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^2	pcJ-3	-34.5814	-1.1271	1.1706	-34.7
$SiMe_3$	pcJ-3	-47.7940	-1.2115	2.4643	-46.6

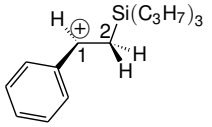
Tabelle 8.92.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6**.



6

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^1	pcJ-3	5.0170	-0.3340	0.4907	5.0
$SiMe_3$	pcJ-3	-49.7274	-0.9391	3.3066	-47.5

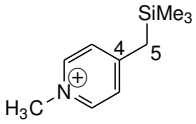
Tabelle 8.93.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7**.



7

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^2	pcJ-3	5.1114	-0.2307	0.6539	5.4
$SiMe_3$	pcJ-3	-47.2397	-1.2075	3.1907	-45.4

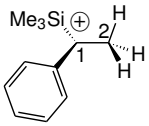
Tabelle 8.94.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**.



69

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^5	pcJ-3	-23.1959	-1.2500	1.3219	-23.3
$SiMe_3$	pcJ-3	-46.9215	-1.2031	2.3007	-45.9

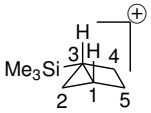
Tabelle 8.95.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^1J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im 1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethyliumkation **68**.



68

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^1	pcJ-3	-28.5569	-1.2092	2.5915	-27.3
$SiMe_3$	pcJ-3	-47.7184	-1.2095	2.3070	-46.7

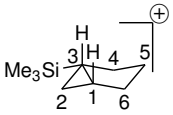
Tabelle 8.96.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**.



70

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^{3}	pcJ-3	-3.5705	-0.4089	1.0245	-3.1
$SiCH_3$	pcJ-3	-49.7603	-1.0227	3.0305	-47.9

Tabelle 8.97.: RI-MP2/def2-TZVP//ωB97XD/pcJ-3 berechnete Ramsey-Beiträge und gesamte $^{1}J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**.



23

Bindung	FC / Hz	SD / Hz	PSO / Hz	DSO / Hz	J_{SiC} / Hz
SiC^{3}	pcJ-3	0.8407	-0.6355	0.8517	0.9
$SiCH_3$	pcJ-3	-50.2081	-1.0048	3.0257	-48.3

Tabelle 8.98.: CCSD/cc-pVTZ oder RI-MP2/def2-TZVP berechnete Silizum-Kohlenstoff Bindungslängen, ωB97XD/pcJ-3 berechnete $J_{(Si,C)}$ Spin-Spin Kopplungskonstanten und CCSD/cc-pVTZ berechnete Wiberg Bindungsindices der Verbindungen **67** – **23**.

Verbindung	Bindung	Bindungslänge / Å	Wiberg Bond Indices	$^1J_{(Si,C)}$ / Hz
6	$SiCH_3$	1.8433	0.794	-47.5
70	$SiCH_3$	1.8476	0.787	-47.9
23	$SiCH_3$	1.8478	0.782	-48.3
69	$SiCH_3$	1.8584	0.785	-45.9
68	$SiCH_3$	1.8586	0.803	-46.7
30	$SiCH_3$	1.8647	0.796	-47.1
57	$SiCH_3$	1.8654	0.770	-46.4
55	$SiCH_3$	1.8655	0.769	-46.3
56	$SiCH_3$	1.8668	0.766	-43.9
62	$SiCH_3$	1.8683	0.813	-46.5
64	SiC	1.8695	0.807	-46.7
63	$SiCH_3$	1.8701	0.818	-46.6
7	$SiCH_1$	1.8708		-45.4
66	SiC	1.8710	0.801	-46.6
67	$SiCH_3$	1.8850	0.769	-42.4
56	SiC^1	1.8869	0.714	-37.3
55	SiC^5	1.8909	0.702	-36.9
57	SiC^5	1.8919	0.701	-36.8
69	SiC^5	1.9255	0.638	-23.3
63	SiC^1	1.9404	0.655	-19.5
66	SiC^2	1.9427	0.611	-34.7
64	SiC^3	1.9432	0.619	-22.6
68	SiC^1	1.9437	0.644	-27.3
62	SiC^1	1.9572	0.593	-19.2
30	SiC^3	1.9870	0.485	-9.3
70	SiC^3	1.9966	0.451	-3.1
23	SiC^3	2.0345	0.402	0.9
6	SiC^1	2.1157	0.395	5.0
7	SiC^2	2.1342		5.4

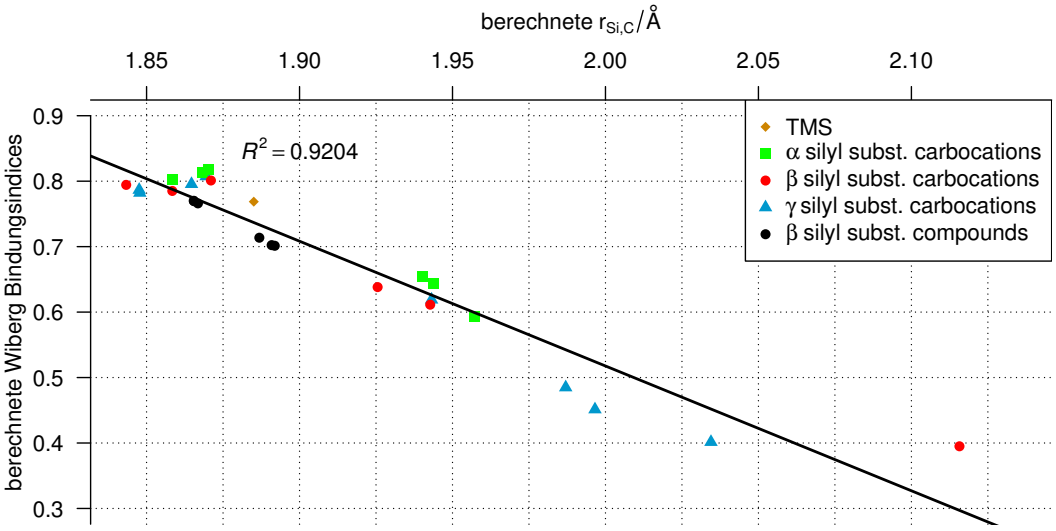


Abbildung 8.65.: Korrelation von CCSD/cc-pVTZ bzw. RI-MP2/def2-TZVP berechneten Silizium-Kohlenstoff Bindungslängen mit CCSD/cc-pVTZ berechneten Silizium-Kohlenstoff Wiberg-Bindungsindices der Verbindungen **67** – **57** ohne **7**.

8.7.3. Coupling Electron Deformation Density (CDD)

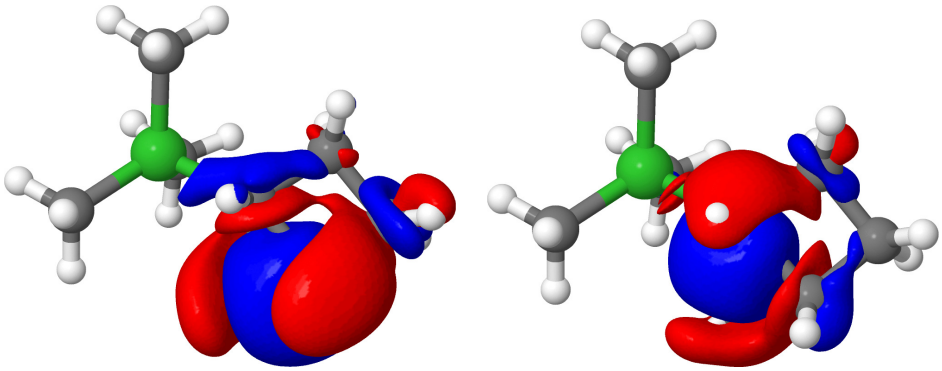


Abbildung 8.66.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[2.1.0]pentoniumion **70**.

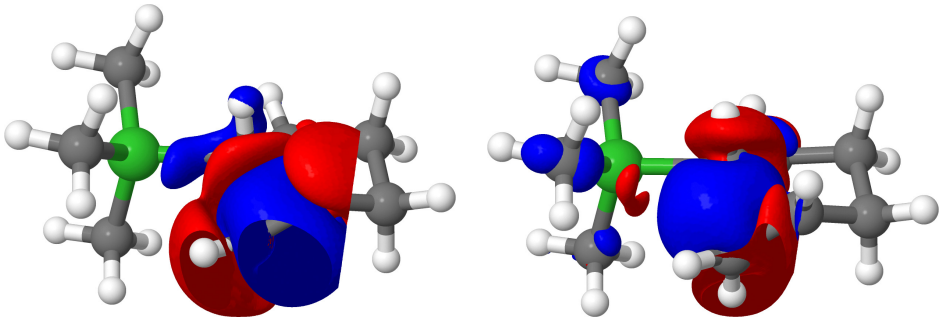


Abbildung 8.67.: CCSD/cc-pVTZ//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ (links) und $J_{(C^2,C^3)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im *endo*-3-Trimethylsilylbicyclo[3.1.0]hexoniumion **23**.

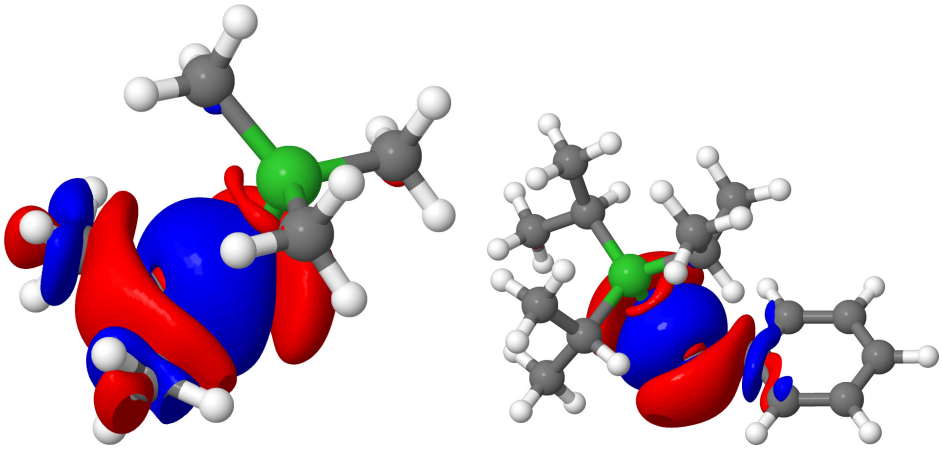


Abbildung 8.68.: RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^1,C^2)}$ Spin-Spin Kopplung im 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)prop-2-ylkation **6** (links) und 1-Phenyl-2-(triisopropyl)-ethylkation **7** (rechts).

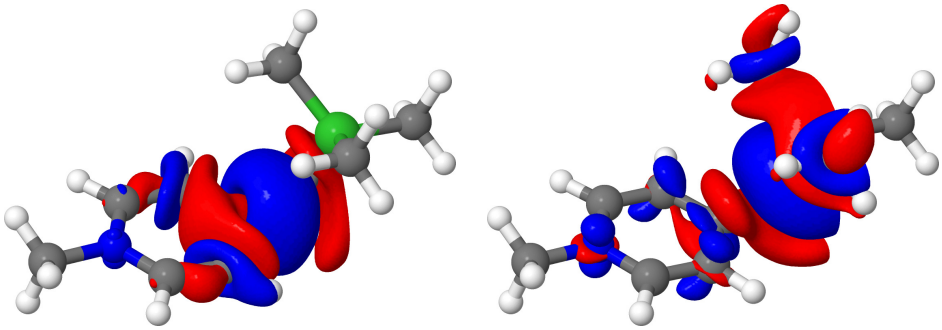
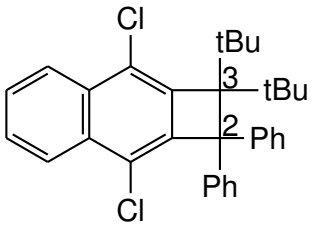


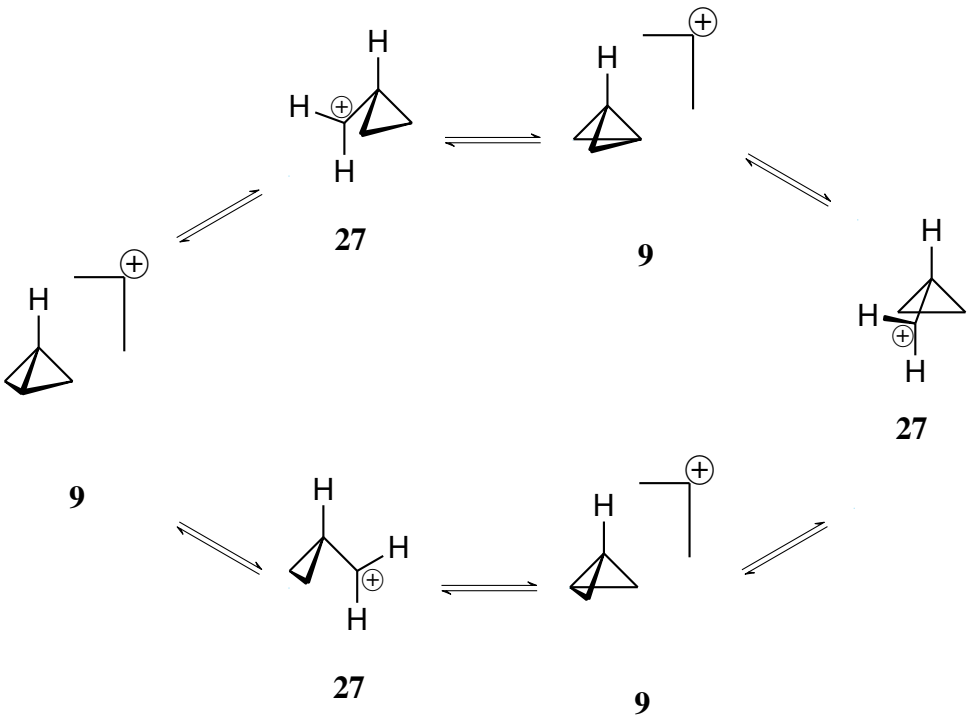
Abbildung 8.69.: RI-MP2/def2-TZVP//PERDEW/II-IGLO berechnete CDDs des FC-Terms der $J_{(C^4,C^5)}$ (links) und $^1J_{(Si,C^5)}$ (rechts) Spin-Spin Kopplung im 1-Methyl-4-[(trimethylsilyl)methyl]pyridiniumkation **69**.

8.8. Strukturen und Reaktionschemen



59

Schema 8.23: Strukturformel von 1,1-Di-*tert*-butyl-2,2-diphenyl-3,8-dichloro-cyclobuta[b]naphthalin **59**.



Schema 8.24: Dreifach entartetes Umlagerungsgleichgewicht der flachen Energiehyperfläche zwischen dem Bicyclobutoniumion **9** und dem Cyclopropylmethylkation **27**.

Teil VI.

File Informations and How-Tos

8.9. Methods and folder structure of calculated data

Every structure has its own consecutive number and the association can be obtained from a seperate spreadsheet. Furthermore every calculation has its own seperate consecutive number which can also be obtained from the spreadsheet. These numbers help to identify and find the corresponding folder in the directory tree.

The root directory which contains the calculations is divided into four subdirectories which contain different types of compounds.

```
calc/
├── 01-29hydrocarbons ..... Hydrocarbons
├── 30-70Carbocations ..... First set of carbocations
│   └── 30-bicyclobutoniumion
│       ├── 506-CCSD-ccpVTZ ..... Structure optimised with CCSD/cc-pVTZ
│       │   ├── CDD
│       │   ├── NBO
│       │   ├── NMR
│       │   ├── SPE
│       │   └── SSCC
│       │       └── 647-wB97XD-pcJ-3
│       └── 2591-riMP2-def2TZVP
│           ├── OPT
│           └── FREQ
├── 80-120organic-compounds ..... Uncharged organic compounds
└── 150-200Carbocations ..... More carbocations
```

In each subfolder is one dedicated subfolder for each compound, which is named with the number of the compound and the structure name (*lat. exempli gratia* = for example (e.g.) 30-bicyclobutonium). Every structure optimisation has a further subdirectory with the consecutive number for the calculation and the n-electron-method as well as the basis set applied in this calculation (e.g. 506-CCSD-ccpVTZ). The directories with the structure optimisations contain directories for each single-point derivative calculation performed with the optimised structure (e.g. CDD, NBO ..., Spin-Spin Coupling Constants (SSCC)) which contain further subdirectories with the consecutive number and the n-electron-method as well as the basis set. Optimisation calculations performed with turbomole[161, 162] contain the two additional directories OPT and FREQ for the optimisation and frequency calculations.

8.10. Gaussian 09

8.10.1. Extracting NMR/SSCC Results from Gaussian Logfiles

The NMR chemichal shifts and indirect nuclear spin-spin coupling constants are printed in the relatively long gaussian log file. A bash script[1] was used to extract the data from these calculations. The script extractes and writes all of the four contributions to the nuclear spin-spin coupling constants and their sum into a seperate file. Further the chemical shielding tensors are written into a seperate file as well.

```
#!/bin/bash

############################################################
# Gaussian *.log-File extraction script for the extraction of the NMR-Results (SSCC, shielding-tensors) and the
# SCF-Energy.
#
# This Script was written by Martin Holzschuh (martin.holzschuh@uni-ulm.de)
#
# Version und Change-Log
############################################################
# v.0.1 03 April 2012   - First simple version of the script
# v.0.2 04 April 2012   - fixed a bug in the confirmation of the SCF Energy values
#                       - fixed a bug reading the wrong SCF Energy value from the tmp-file
#                       - changes the layout of the output files
#                       - fixed a problem creating tmp files due to script start by alias
#                       - if there is no $2 specified use $1.txt
# v.0.3 23 July 2014    - warning if the provided *.log-file contains imaginary frequencies
#                       - fixed some systematic output errors due to use of sed and tr
# v.0.4 tba             - added the ability to detect whether there are nmr results or not
#                       - extraction of Distance, CAngel, CDihedral if the opt geom=(distance,cangle, cdihedral)
#                         was set in the route section
#
############################################################

#global variables

eV=27.2117                      # Transformation factor eV
kcal=627.509                    # Transformation factor kcal/mol
USAGE="Usage = $0 *.log *.txt" # Usage information
```

[1] realative long source code, hence not printed here.

```
# if you want a confirmation on the provided input please uncomment the desired lines

#echo "\$# = $#"
#echo "\$0 = $0"
#echo "\$1 = ${1}"
#echo "\$2 = ${2}"
#echo "\$FC = ${FC}"
#echo "\$SD = ${SD}"
#echo "\$PSO = ${PSO}"
#echo "\$DSO = ${DSO}"
#echo "Please change the following values to the desired ones"
#echo "\$eV = ${eV}"
#echo "\$kcal/mol = ${kcal}"

# definition of functions
# function for the extraction of NMR results

function extract {
        # set file names
        FC="${txt%\.txt}.fc.txt"
        SD="${txt%\.txt}.sd.txt"
        PSO="${txt%\.txt}.pso.txt"
        DSO="${txt%\.txt}.dso.txt"
        # display number of imaginary frequencies.
                grep -o -e NImag=1 -e NImag=0 -e NImag=2 $log | sed -n '/0/,$p' > $tmp3
                        for i in `cat $tmp3`; do
                                declare NImag=$i
                        done
                echo "$NImag"
                if [[ "$NImag" -eq "0" ]] ; then
                        echo "Nimag=0 - No imaginary frequencies calculated - local or
                            global minimum structure found"
                else
                        echo "Nimag>0 - Transition-state found"
                fi
        echo "Performing extraction of the results provided in $log"
        # Transformation of Total SSCC (Hz) from g09 logfiles in excel friendly *txt
            format.
        sed -n '/Total nuclear spin-spin coupling J /,/ End/p' $log | sed '$d' | sed 's/D/E
            /g' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' > $txt
        echo "End-of-SSCC" >> $txt
        echo "
            ----------------------------------------------------------------------"
            >> $txt
```

```
71      # nuclear shielding tensors ( isotropic and anisotropic )
        echo "" >> $txt
73      echo "SCF-GIAO␣Magnetic␣shielding␣tensors" >> $txt
        sed -n '/SCF GIAO Magnetic shielding tensor /,/ Max diff/p' $log | sed -n '/
            Isotropic /p' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' >> $txt
75      echo "End-of-magnetic-shielding-tensors" >> $txt
        echo "
            ----------------------------------------"
            >> $txt
77
        # energy: SCF Done
79      # converting SCF Done values into a variable
        awk '/SCF Done/ { print $5 }' $log > $tmp
81      sed -n '1p' $tmp > $tmp2
                for i in `cat $tmp2`; do
83                      declare A1=$i
                done
85      echo "" >> $txt
        echo "Single-Point␣Energies" >> $txt
87      echo "␣$A1␣A.U." | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' | sed 's/A,U,/A.U./
            g' >> $txt      # writing a.u. into file

89      # calculating energy values with different units
        MULTIPLICATION="$(echo␣"$A1*$eV"␣|␣bc)"
91      echo "${A1}␣*␣$eV␣=" $MULTIPLICATION
        echo "␣$MULTIPLICATION␣eV" | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' >> $txt
                        # Writing eV into file
93
        MULTIPLICATION2="$(echo␣"$A1*$kcal"␣|␣bc)"
95      echo "${A1}␣*␣$kcal␣=" $MULTIPLICATION2
        echo "␣$MULTIPLICATION2␣kcal/mol" | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' >>
            $txt        # Writing kcal/mol into file
97
        # printing Ramsey-contributions in *.rt.txt file
99      #Fermi contract
        sed -n '/Fermi Contact (FC) contribution to J /,/ Spin-dipolar/p' $log | sed '$d' |
            sed 's/D/E/g' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' > $FC
101     #Spin Dipole
        sed -n '/Spin-dipolar (SD) contribution to J /,/ Paramagnetic/p' $log | sed '$d' |
            sed 's/D/E/g' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' > $SD
103     #Paramagnetic Spin Orbital
        sed -n '/Paramagnetic spin-orbit (PSO) contribution to J /,/ Diamagnetic/p' $log |
            sed '$d' | sed 's/D/E/g' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' > $PSO
105     #Diamagnetic Spin Orbital
```

```
        sed -n '/Diamagnetic spin-orbit (DSO) contribution to J /,/ Total/p' $log | sed '$d
            ' | sed 's/D/E/g' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' | sed 's/
            Eiamagnetic/Diamagnetic/g' > $DSO
}


# Now check the input
case "$1" in

        *.log)
                case "$2" in

                *.txt)
                        txt="$2"
                        log="$1"
                        tmp="/tmp/$txt"
                        tmp2="/tmp/$log"
                        tmp3="/tmp/$log.3"
                        extract
                ;;

                *)
                        if [ -z "$2" ]; then
                                log="$1"
                                echo "No output file specified using ${log%\.log}.txt"
                                txt="${log%\.log}.txt"
                                tmp="/tmp/${log%\.log}.txt"
                                tmp2="/tmp/$log"
                                tmp3="/tmp/$log.3"
                                extract
                                exit
                        fi
                                log="$1"
                                echo "No correct output file specified using ${2}.txt"
                                txt="${2}.txt"
                                tmp="/tmp/${log%\.log}.txt"
                                tmp2="/tmp/$log"
                                tmp3="/tmp/$log.3"
                                extract
                                exit
                esac
        ;;
        *)
                # no input - print usage
                echo "$USAGE"
                exit 1
```

```
esac

# Delete tempfiles bevor exit 0
rm $tmp
rm $tmp2
rm $tmp3

# exit
exit 0
```

The script is called via the command line by the following command:

```
glo.sh input.log
```

For the extraction the standard linux tools sed and tr are used with piping. The extraction works similar for all the four contributions, i.e. for the FC the command looks like the following.

Listing 8.1: Extracting FC.

```
sed -n '/Fermi Contact (FC) contribution to J /,/ Spin-dipolar/p' $log | sed '$d' | sed 's/D/E/g' | tr '.' ',' | sed 's/^[ \t]*//; s/[ \t]*$//' > $FC
```

8.11. Turbomole

The following instructions on how to use the turbomole program were taken from the master thesis of Philipp Huber.[260]

The easiest way to prepare a Turbomole calculation is to use the TmoleX GUI. Other possibilities are the use of the define input file generator and the manual preparation with a text editor.

To run Turbomole with a queue system the use of a submit script is mandatory.

8.11.1. Preparing the input files with TmoleX

The use of TmoleX[295] is straightforward. It is recommended to start a new project for each structure.

The best file format for the import of structures obtained from other programmes is the xyz format.

If the input structure is of higher symmetry than C_1, the controls in the 'Symmetry' frame of the 'Geometry' column should be borne in mind. The molecular charge can be set in the 'Molecular Attributes' tab, which must be done before the generation of the guess orbitals. As long as nothing different is stated, standard settings have been chosen throughout this work. The memory demand can be set in the 'Use resources'

frame of the ‘Start job’ column. Eventually, when all frames are green the ‘Save‘ button in the ‘Save and Run’ frame should be clicked and TmoleX can be closed.

8.11.2. Running geometry optimisations and frequency calculations

The jobex script is used for geometry optimisations. After input preparation with TmoleX, the directory containing the control file and its dependencies should be moved to the compute node. In the compute directory, the jobex script has to be called. A typical jobex call for a RI-MP2 calculation using 8 CPUs is:

Listing 8.2: Using the jobex script for RI-MP2 calculations.

```
1 jobex -ri -level cc2 -c 100 -energy 7 -gcart 4 -np 8
```

And for DFT or HF calculations:

Listing 8.3: Using the jobex script for DFT or HF calculations.

```
1 jobex -ri -level scf -c 100 -energy 7 -gcart 4 -np 8
```

The detailed meaning of the different parameters can be retrieved from jobex -h . For successful parallelisation, the $PARA_ARCH (parallelisation method, should be set to SMP on shared-memory systems) and $PARNODES (numberof threads) environment variables have to be set correctly.

The progress of a running geometry optimisation can be checked with:[296]

```
1 grep cyc gradient
```

It can be halted with:[296]

```
1 touch stop
```

For RI-MP2, analytical second derivatives are not available in Turbomole. The Hessian matrix must be calculated numerically using the NumForce module.[296] NumForce runs a large number of separate single-point energy calculations and is thus trivially parallelisable: The hostname of the compute node has to be written into a ‘hosts file’ as many times as the desired number of threads, each occurrence of the hostname on its own line. Then, NumForce can be started:

```
1 nohup NumForce -ri -level cc2 -c -central -mfile HOSTS_FILE &>\ NumForce.out &
```

For DFT (and HF) calculations, analytical second derivatives are available and frequency calculations are straightforward: On the command line, one has to enter

```
1 nohup aoforce &> aoforce.out &
```

in the directory containing the geometry optimisation files.

In both cases (numerical or analytical second derivatives), the results are finally located in the aoforce.out file. With NumForce , this file can be found below the ./numforce/ subdirectory.

8.12. Molpro

The calculation of Single-Point Energie (SPE) at the CCSD-F12 level of theory can be done with molpro. The following input file calculates the SPE of Ethine **31**.

```
1  ***,C2H2 with CCSD-f12 from CCSD/cc-pVTZ geometry
   MEMORY,850000000
3  geomtype=xyz
   geometry={4       ! Number of Atoms
5  The CCSD/cc-pVTZ optimised geometry is used for the CCSD-F12 SPE calculations
    H                  0.00000000     0.00000000     1.66366100
7   C                  0.00000000     0.00000000     0.60163500
    C                  0.00000000     0.00000000    -0.60163500
9   H                  0.00000000     0.00000000    -1.66366100
   }
11 basis=AVTZ       !use Dunnings cc-pVTZ-f12 Basis Set
   hf
13 ccsd-f12         !CCSD-f12
```

The first line is a commentary line which can be used to describe the calculation and the second contains the size of the memory in words. $geomtype = xyz$ specifies the input geometry to be in cartesian coordinates.

The basis directive is used to specify the basis set which should be used followed by the directives for the n-electron methods. First HF then CCSD-F12.

Before a parallel calculation can be started some required modules need to be loaded first.

```
1  module load numlib/mkl && module load mpi/openmpi
```

With the *molpro* command the actual calculation can be started, where the option -n specifies the amount of Central Processing Unit (CPU) cores for the parallelisation.

```
1  molpro -n 8 input.com &
```

8.13. cfour

`http://www.cfour.de`

8.13.1. Installing cfour

For the compilation and installation of the cfour program a bash script was written to simplify the process.

```
#!/bin/bash
# Script for the compilation (single threaded) of cfour v 2.0 on the pauling-cluster
    using MPI parallelisation

# first define some variables: (for the installation of cfour v 1.0 change the variable
    VERSION to 1.0)

VERSION="2.0"
PAR="mpi"
LOG=cfour_${VERSION}-${PAR}_compil-install_$(date +%Y-%m-%d_%H%M%S).log
TARGET_DIR=/opt/soft/chem/cfour/${VERSION}/parallel


# 1) prereq:

module load compiler/intel/11.1
module load numlib/mkl
module load mpi/openmpi/1.4.4-intel64
module load cmake/2.8.12.1-gcc64

module list

# 2) Run configure

FC=ifort CC=icc MPIFC=mpif90 FCFLAGS="-I${MKLROOT}/include/em64t/ilp64 -I${
    MKLROOT}/include -I${MKLROOT}/include/32" ./configure --with-blas="${
    MKLROOT}/lib/em64t/libmkl_scalapack_ilp64.a  -Wl,--start-group ${MKLROOT}/
    lib/em64t/libmkl_intel_ilp64.a ${MKLROOT}/lib/em64t/libmkl_sequential.a ${MKLROOT
    }/lib/em64t/libmkl_core.a ${MKLROOT}/lib/em64t/libmkl_blacs_openmpi_ilp64.a -Wl
    ,--end-group -lpthread -lm" --enable-mpi=openmpi --with-mpirun="mpirun -np
    \$CFOUR_NUM_CORES" --with-exenodes="mpirun -np \$CFOUR_NUM_CORES"
    --prefix=${TARGET_DIR}

# config.log may contain some gnu fortran errors which can be ignore

make realclean

# 3) Run compile then install and put output into log-file
echo -e "C F O U R - setup\n########################" > $LOG
    module list >> $LOG 2>&1
    echo -e "########################\nC F O U R - compilation\n
        ########################" >> $LOG
```

```
33      make 2>&1 | tee -a $LOG
         # -> takes about 30 min
35      echo -e "########################\nC F O U R - installation\n
            ########################" >> $LOG
        make install 2>&1 | tee -a $LOG
37
    # 4) cleanup and transfer config log files
39      cp -p make.rules make.config config.status config.log Makefile config.h $LOG
            $TARGET_DIR

41  # 5) Set permissions
        chgrp -R -h -c $GID $TARGET_DIR; chmod 755 $TARGET_DIR
43
    # 6) Cleanup $BUILD_DIR/cfour_v1
45      make realclean
        rm -f *.log
47
    exit 0
```

The script extracts the source code, calls the configure command, builds the binaries and installs the binaries in the specified directory.

8.13.2. Running cfour

The following example ZMAT input file calculates the NMR chemical shifts of Ethine **31** at the CCSD(T)/qz2p level of theory.

```
1  C2H2 CCSD/dzp SSCC calculation on SSCC
   H                 0.00000000    0.00000000    1.66366100
3  C                 0.00000000    0.00000000    0.60163500
   C                 0.00000000    0.00000000   -0.60163500
5  H                 0.00000000    0.00000000   -1.66366100

7  *ACES2(CALC=CCSD(T),BASIS=qz2p,PROP=NMR
   TREAT_PERTUBATION=SEQUENTIAL
9  COORDINATES=CARTESIAN
   MEM_UNIT=GB
11 MEMORY_SIZE=60
   SCF_CONV=10
13 CC_CONV=10
   LINEQ_CONV=10
15 ABCDTYPE=AOBASIS
   CC_PROG=ECC)
```

To start a calculation with cfour the input file and the GENBAS file (containing the basis sets) must be copied to the compute node an the calculation can then be started with the following command.

```
xcfour < ZMAT > output.log &
```

If cfour has been compiled with the Message Passing Interface (MPI) the CC calculations can be performed in parallel. Therefore the environemental variable CFOUR_NUM_CORES has to be set to the desired count,

```
CFOUR_NUM_CORES=4
```

and the necessary modules have to be loaded.

```
module load numlib/mkl/10.2.5 && module load compiler/intel/11.1 && module load mpi/openmpi/1.4.4-intel64
```

8.14. Dalton2011 Dalton2013 and Dalton2015

`http://www.daltonprogram.org`

8.14.1. Installing Dalton

`http://dalton-installation.readthedocs.org/en/latest`

For the compilation and installation of the dalton program suite a bash script was written to simplify the process.

```
#!/bin/bash

# compile script for dalton2015 on pauling cluster.
# v1 mholzschuh 02.20.2015
# usage: ./dalton-compile.sh $VERSION
# VERSION = 2015.0 2015.1 and so on.
# can be installed in the user home or in the global software folder. please change the SOFTROOT variable accordingly
# it needs the dalton sourcecode as the provided tar.gz archive

if [ -z $1 ]
then
        echo "usage: dalton-compile.sh VERSION"
        echo "VERSION = 2015.0 2015.1 and so on"
        exit 1
fi

# first the variables:
```

```
19 VERSION=$1

21 # Programm will be installed in the global executable directory
   #SOFTROOT="/opt/soft"
23 # Programm will be installed in the user home directory
   SOFTROOT="/home/$(whoami)"
25 echo "Dalton␣${VERSION}␣will␣be␣installed␣in␣the␣following␣directory:"
   echo $SOFTROOT
27
   PAR="mpi"
29 LOG=dalton_${VERSION}-${PAR}_compil-install_$(date +%Y-%m-%d_%H%M%S).log
   TARGET_DIR=${SOFTROOT}/chem/DALTON/${VERSION}-mpi-gcc
31 mkdir -p $TARGET_DIR

33 # 1) prereq:

35 module load compiler/ intel /11.1
   module load numlib/mkl
37 module load mpi/openmpi/1.4.4-intel64
   module load cmake/3.3.0-gcc64
39 module load gnu/gcc /5.2.0

41 module list

43 export MATH_ROOT='/opt/soft/modules/numlib/mkl/10.2.5.035/'

45 # 2) Extract source and change to the new directory

47 tar -xvzf DALTON-${VERSION}-Source.tar.gz

49 #cd DALTON-${VERSION}-Source
   cd DALTON-Source
51
   # 3) Run setup and change to build dir
53
   #./ setup --mpi --prefix $TARGET_DIR --int64
55 #./ setup --fc=ifort --cc=icc --cxx=icpc --mkl=parallel --prefix $TARGET_DIR --int64
   #./ setup --mpi --mkl=parallel --prefix $TARGET_DIR --int64
57 #export PATH=/home/mholzschuh/mpi/openmpi/1.8.7_GNUgcc/bin:$PATH
   #export LD_LIBRARY_PATH=/home/mholzschuh/mpi/openmpi/1.8.7_GNUgcc/lib:
       $LD_LIBRARY_PATH
59 ./ setup --fc=gfortran --cc=gcc --cxx=g++ --prefix $TARGET_DIR --int64 --mpi

61 #sequential compiling option
   #./ setup --fc=gfortran --cc=gcc --cxx=g++ --prefix $TARGET_DIR --int64
```

```
63
   cd build
65
   # 4) Run compile and install and put output into log-file
67 echo -e "DALTON␣-␣setup\n#######################" > $LOG
        module list >> $LOG 2>&1
69      echo -e "#######################\nDALTON␣-␣compilation␣\n
            ########################" >> $LOG
        time make -j4 2>&1 | tee -a $LOG
71       # -> takes some time?!
        echo -e "#######################\nDALTON␣-␣TEST␣␣␣␣␣␣␣␣\n
            ########################" >> $LOG
73      time ctest -j4 2>&1 | tee -a $LOG
        echo -e "#######################\nDALTON␣-␣installation\n
            ########################" >> $LOG
75      time make install 2>&1 | tee -a $LOG

77 # 5) cleanup and transfer config log files
        cp -p setup_command setup_cmake_output Makefile $LOG $TARGET_DIR
79
   # 6) copy some basis sets to the basis directory
81      cp /home/mholzschuh/daltonbasis/pcJ* $TARGET_DIR/dalton/basis

83 # 7) Set permissions
        chown $UID $TARGET_DIR/dalton/basis/pcJ*
85      chgrp -R -h -c $GID $TARGET_DIR; chmod 755 $TARGET_DIR

87 # 8) Cleanup $BUILD_DIR
        make clean
89      rm -f *.log

91 exit 0
```

The script extracts the source code, calls the configure command and builds the binaries. After the compilation it runs the dalton test suite and after a successful run it installs the binaries in the specified directory.

8.14.2. Running Dalton

The Dalton Manual is the first go to source for information on how to run the Dalton program and can be found under the following URL.

`http://daltonprogram.org/www/documentation.html`

8.14.2.1. ZPVC calculations on SSCC

The following example *dal file calculates ZPVC on SSCC at the DFT level of theory by using the B3LYP functional. These calculations are quite demanding. Therefore it makes sense to neglect unwanted coupling constants from the calculation in order to save some time. The .SELECT keyword selects the number of nuclei (in this example 3) to calculate and then devines the number according to the molecule input file *.mol.

```
**DALTON INPUT
.NMDDRV
**NMDDRV
.VIBANA
.DISPLA
0.01
*PROPAV
.ANHA-P
**WAVE FUNCTIONS
.DFT
B3LYP
*SCF INPUT
.THRESH
1.0D-6
**EACH STEP
.SPIN-SPIN
*SPIN-S
.SELECT
3
1 2 3
*TRPRSP
.THRESH
1.0D-6
*LINRES
.THRESH
1.0D-6
*END OF INPUT
```

8.14.2.2. SOPPA(CCSD) calculations of SSCC

This file is a simple Dalton input file for the calculation of SSCC at the SOPPA(CCSD) level of theory.

```
**DALTON INPUT
.RUN PROPERTIES
**WAVE FUNCTIONS
.HF
.CC
```

```
*CC INPUT
.SOPPA(CCSD)
**PROPERTIES
.SOPPA(CCSD)
.SPIN-S
**END OF DALTON INPUT
```

8.14.3. Using basissets from the EMSL BasisSet Library within Dalton

Even though Dalton is officially supported at the EMSL BasisSet Library the downloaded Dalton format basis sets are not always suitable for the use with Dalton. The program 'aces2dalton' by P. Taylor can convert the uniquely defined ACES II[297] format to a suitable Dalton format.

To convert the basis download and safe the desired basis set from the EMSL library in ACES format and call the aces2dalton program (Command see 8.4) which is located in the tools folder of the Dalton installation.

Listing 8.4: Converting ACES Format BasisSets to Dalton.

```
./ aces2dalton < aces-format-input > dalton-format-output
```

This issue has apparently been solved in Dalton 2015.0 an onwards.[298]

8.14.4. Restarting calculations

Restarting calculations is quite simple. The program keeps the necessary files in a *tar.gz file after a failed or successful calculation. To restart a previous calculation just add the .RESTART option to the **WAVE FUNCTION directive. However if you have a multistep job (like .HF the .MP2) and you want to restart the latter you have to remove the .HF directive.

The actual calculation is then started with the following command:

Listing 8.5: Restarting a dalton calculation.

```
dalton -mb xxxxx -f *tar.gz *.dal *.mol &
```

8.15. DeMon

8.15.1. Installing DeMon

The Fortran code of DeMon requires some older versions of fortran compilers and it was not possible to compile the software with newer versions of different fortran

compilers. It was however successful on the old openSUSE Version 9.3. And was done using the excellent documentation in the README file shipped with the software package. Some adjustments to the path of the scratch directory may be necessary and it is advisable to add the path of the DeMon scripts and executables to the global PATH variable.

8.15.2. Calculating coupling electron deformation densities using DeMon

In order to run a CDD calculation with DeMon two input files are necessary. First the general input file *.inp containing the geometry and the functional and basis set directives. For CDDs calculations the addition of the JMN2 directive is mandatory. It consists of the number of the coupling nuclei and a threshole value.[m]

```
TITLE
30−bicyclobutonium ion CCSD−cc−pVTZ geometry
CART   ANGSTROMS
C                −0.55314900   −0.59816300    0.00000000
C                 0.15726900    0.90785500    0.00000000
C                 0.15726900   −0.24905600    1.18346100
C                 0.15726900   −0.24905600   −1.18346100
H                −1.63369400   −0.51848300    0.00000000
H                −0.60118900    1.67352200    0.00000000
H                 1.18465300    1.24111800    0.00000000
H                 1.18209100   −0.56644900    1.31393800
H                 1.18209100   −0.56644900   −1.31393800
H                −0.41295200   −0.06637100    2.08217400
H                −0.41295200   −0.06637100   −2.08217400
END
SCFTYPE DIRECT
POTENTIAL PERDEW
GRID FINE RANDOM
CHARGE 1
MULTIPLICITY 1
DMIXING 0.100
DIIS ON
LEVELSHIFT 0.0
MAXITER 200
ENCONVERGENCE 0.000001
DENCONVERGENCE 0.00001
JMN2 1 0.01 2 0.01
EPROUT POTNUM ON EXCNUM OFF
```

[m] It is only possible to calculate one coupling with each calculation, and for each coupling an extra calculation is necessary.

```
29 BASIS ii_iglo
   END
```

The second input file (T3.T) adds the description for the bounding box. The first line is a commentary line, the second contains the actual size of the bounding box and is set to 3.5 Å in each direction. The grid and threshold values were taken from the example calculation and have not been modified.

```
   Jc1c3 coupling in bicyclobutonium
2  -3.500 -3.500 -3.5
   200 200 200
4  0.06   0.06   0.06
```

When the two inputs have been prepared the calculation of a CDD may be started by the following command:

Listing 8.6: Starting a DeMon calculation.

```
screen MAK_VI inp. T3.T &
```

Note the use of the linux screen command. Without it the process is bound to the running session and terminated upon logout. For the use of the screen command please refer to the corresponding man page.

8.16. Jmol

Jmol is an open-source viewer for chemical structures in 3D.[299] It supports a vast majority of quantum chemical file formats as well as the use of the RasMol/Chime scripting language.

8.16.1. Visualising structures

With the RasMol/Chime scripting language it is possible to define new functions - for opening the structures something like in 8.7 was used. In the first step of the loadmol(a) function the file variable is created containing the path to the file containing the optimised structure. The second step is to load the file with the load command and to hide the dummy atoms if present. The optimisation calculations were performed using different programs, therefore the output files from the ωB97XD/pcJ-3 calculations on SSCC were used as those were performed on every structure. The following command creates the new function 'loadmol' within Jmol - ein Programm zur räumlichen Darstellung von Molekülen. (Jmol). This function loads the optimised structure of a compound 'a' by the call of 'loadmol(a)' within the Jmol console. The variables

containing the foldernames are created by R[300] and Sweave[301] and printed to a script file which can be loaded with Jmol.

Listing 8.7: Loading of molecular structure files in Jmol.

```
function loadmol(a) {
if (@a<30)
{ folder = "01-29hydrocarbons"}
elseif (@a>79 and @a<150)
{ folder = "80-120organic-compounds"}
elseif (@a>149)
{ folder = "150-200Carbocations"}
else { folder = "30-79Carbocations"}
if (@a<10)
{nameb = "name0" + @a; geob = "geo0" + @a; ssccb = "sscc0" + @a }
else { nameb = "name" + @a; geob = "geo" + @a; ssccb = "sscc" + @a }
var file = "/home/mholzschuh/calc/"+ folder + "/" + @nameb + "/" + @geob + "/SSCC/" +
    @ssccb + "/" + @ssccb + ".log"
load @file
hide dummy
reset @file
}
```

The design of the displayed molecule can be changed. The introduction of a new function 'moldesign' changes the design of each molecule to the same values.

Listing 8.8: Changing the appearance of a drawn molecule with a specified function.

```
function moldesign{
select *
color label [255,255,254]
set labelfront
background white
font label 30 bold
font measure 30 bold
set measurements 0.01
set labelalignment center
set labeloffset 0 0
set celshading true
set celshadingpower -10
select nitrogen; color blue
select silicon; color limegreen
select carbon; color grey
select fluorine; color palegreen
select chlorine; color green
select bromine; color brown
select iodine; color purple
```

```
20 select oxygen; color skyblue
   select hydrogen; color white
22 color label black
   set labeloffset 55 1
24 }
```

8.16.1.1. Using Jmol for the measurement of various structural parameters

Jmol can measure bond distances and angles. The default values measures distances in picometer = 10^{-12} m (pm) and only 2 digits. In order to obtain more significant digits and the values in Ångström = 100 pm = 10^{-10} m (Å) the defaultdistancelabel has to be changed with the following command in the Jmol console.

Listing 8.9: Setting the number of digits and unit for the bond-length measurements.

```
set defaultdistancelabel = "%10.5VALUE %UNITS//A"
```

Now the carbon-carbon bond lengths can be displayed by the following command. Changing one 'carbon' to 'hydrogen' displays all the carbon-hydrogen bond lengths, or to 'silicon' displays all the carbon-silicon bond lengths.

Listing 8.10: Displaying of all carbon-carbon bond-lengths.

```
1 measure allconnected (carbon)(carbon)
```

All bond lengths will be displayed when the two 'carbon' in the command 8.10 have been substituted by the wildcard '*'.

8.16.1.2. Orienting the drawn molecule in Jmol

When opening a structure with Jmol the program draws the molecule in the standard orientation[n]. This is most likely not the best angle to view a certain structure. Beside the interactive modification of the viewing angle and zooming level using the computer mouse, it is possible to modify the viewing angle and zoom through the Jmol console and through scripts.

The command is quite complicated and it is best to get the desired orientation and zooming level interactively and then, afterwars obtain the actual values of a drawn molecule with the following command. This command will print the command which is needed to always obtain the same view of the molecule.

Listing 8.11: Printing of the current orientation to the Jmol console.

```
1 show orientation moveTo;
```

[n] standard orientation, the molecule lies in the (xy) plane

The output of the above command is similiar to the following.

Listing 8.12: Example printout of Listing 8.11 of the bicyclobutoniumion **9**.

```
moveto 1.0 { −70 790 −609 82.12} 100.0 −2.17 −14.33 {−0.22452044 0.5376795 0.0}
    3.4214945 {0 0 0} 0 0 0 3.0 0.0 0.0
```

8.16.2. Visualising NLMO calculations

The loading of NLMO orbitals follows a similar scheme than the loading of structures (subsection 8.16.1).

Listing 8.13: Loading of calculated NLMO orbital files.

```
function loadnlmo(a){
if (@a<30)
{ folder = "01−29hydrocarbons"}
elseif (@a>79 and @a<150)
{ folder = "80−120organic−compounds"}
elseif (@a>149)
{ folder = "150−200Carbocations"}
else { folder = "30−79Carbocations"}
if (@a<10)
{nameb = "name0" + @a; geob = "geo0" + @a; nbob = "nbo0" + @a}
else {nameb = "name" + @a; geob = "geo" + @a; nbob = "nbo" + @a}
var file = "/home/mholzschuh/calc/"+ folder + "/" + @nameb + "/" + @geob + "/NBO/" +
    @nbob + "/form.39"
load @file
hide dummy
reset @file
}
```

For Jmol to display an actual orbtial it is necessary to call the orbital by the following command or via the right-click menue 'surfaces'.

Listing 8.14: Displaying a certain NLMO orbital.

```
mo #number−of−the−NLMO
```

The standard display style of NLMOs in Jmol consists of a mesh for the surfaces. To change the design of the NBO and NLMO the function 'nbodesign' was added to Jmol which first calls the 'moldesign' function and adapts the design for the surfaces from the proprietary software 'NBOView'.[302]

Listing 8.15: Changing of the draw-style of the NBO to mimic the behavior of the NBOview program.

```
function nbodesign{
```

```
moldesign
mo fill nomesh
mo translucent 0.3
mo color [247,255,71][113,168,254]
}
```

8.16.3. Visualising Coupling Electron Deformation Densities

CDD are calculated with the DeMon program.[171] The resulting surfaces are stored in *.cube files in a seperate folder for each coupling. This requires two arguments for the opening of a *.cube file containing CDD surface informations. First the consecutive number of the desired molecule and then the two coupling nuclei (e.g. C1C2 for the $^{1}J_{(C^{1},C^{2})}$ coupling).

Listing 8.16: Loading of calculated CDD orbital files.

```
function loadcdd(a,b){
if (@a<30)
{ folder = "01−29hydrocarbons"}
elseif (@a>79 and @a<150)
{ folder = "80−120organic−compounds"}
elseif (@a>149)
{ folder = "150−200Carbocations"}
else { folder = "30−79Carbocations"}
if (@a<10)
{nameb = "name0" + @a; geob = "geo0" + @a; ssccb = "sscc0" + @a; cddb = "cdd0" + @a;
    cddbond = "cdd0" + @a + "bond" + @b }
else {nameb = "name" + @a; geob = "geo" + @a; ssccb = "sscc" + @a; cddb = "cdd" + @a;
    cddbond = "cdd" + @a + "bond" + @b }
var cdd = "/home/mholzschuh/calc/"+ folder + "/" + @nameb + "/" + @geob + "/CDD/" +
    @cddb + "/" + @cddbond + "/" + @cddb + ".cube"
load @cdd ; isosurface sign red blue ""; show isosurface
reset @cdd
}
```

8.16.4. Saving pictures

Jmol can save the displayed structure/surfaces as picture files. Unfortunately the resolution of the picture is depending on the resolution of the Jmol window and cannot specified seperately. Therefore it is required to make sure that always the same resolution for the Jmol application is used. The better option is to run the program on the command line without graphical interface and script all the necesarry commands beforehand.

To run the program without the graphical interface a similar command like the following command may be used.

Listing 8.17: Running Jmol headless with a specific resolution and loading a script-file.

```
jmol -g 1611x939 -n -s scriptfile.spt
```

This command executes the program with a resolution of 1611x939 with no interface ('-n') and runs the commands from the file 'scriptfile.spt'.

To actually safe the displayed structure the function geopng(a) is added to the Jmol script as shown below.

Listing 8.18: Introduction of a new function to save the currently displayed structure as a PNG-file.

```
function geopng(a){
if(@a<10){b = "geoopt0" + @a}
else{b = "geoopt" + @a}
if(@b=="CCSD-ccpVTZ")
{geob = "CCSD.ccpVTZ"}
elseif(@b=="riMP2-def2TZVP")
{geob = "riMP2.def2TZVP"}
else{geob = "UNKNOWN"}
if(@a<30)
{folder = "01-29hydrocarbons"}
elseif(@a>79 and @a<150)
{folder = "80-120organic-compounds"}
elseif(@a>149)
{folder = "150-200Carbocations"}
else{folder = "30-79Carbocations"}
var file = "/home/mholzschuh/ownCloud/Dissertation/LaTeX/images/structures/" + folder +
    "/" + geob + "-JMOL/" + @a + "." + geob + ".png"
write IMAGE PNG 100 @file
reset @file
}
```

This function saves the displayed structure as a Portable Network Graphics (PNG) file to the path of '@file'. A script with similar functions was used to display the NBO and CDD orbitals.

8.16.4.1. Modifing saved pictures

When saving a picture Jmol automatically adds a watermark in the right bottom corner and for isosurfaces infos about the file and the number of the surface on the upper left corner. Removing these marks is quite simple but for a large number of files a

bash-script automatically removed the unwanted informations. It is important that all the modified pictures have the same resolution as stated in section 8.16.4.

```
#!/bin/sh

cd $1
rm crop-*.png
for a in *png; do
convert "$a" -fill white -draw "rectangle 1635,1171,1550,1025" "crop-$a"
convert "crop-$a" -fill white -draw "rectangle 0,0,230,50" "crop-$a"
convert -trim "crop-$a" "crop-$a"
done
```

The script removes all the croped PNG-files from any previous run and loops through all the PNG files in the specified folder ($1) and draws two white rectangles over the watermarks and trims the images by removing the excess white space. The original input files remain unmodified and the prefix 'crop-' is added to the modified pictures.

8.17. R and Sweave Tools

- R version 3.2.2 (2015-08-14), `x86_64-pc-linux-gnu`
- Base packages: base, datasets, graphics, grDevices, grid, methods, parallel, stats, utils
- Other packages: doParallel 1.0.10, foreach 1.4.3, Formula 1.2-1[303], ggplot2 1.0.1[304], Hmisc 3.17-0[305], iterators 1.0.8, lattice 0.20-33[306], plotrix 3.6[307], plyr 1.8.3[308], texreg 1.35[309], xtable 1.7-4[310]
- Loaded via a namespace (and not attached): acepack 1.3-3.3, cluster 2.0.3, codetools 0.2-14, colorspace 1.2-6, digest 0.6.8, foreign 0.8-66, gridExtra 2.0.0, gtable 0.1.2, latticeExtra 0.6-26, magrittr 1.5, MASS 7.3-43, munsell 0.4.2, nnet 7.3-10, proto 0.3-10, RColorBrewer 1.1-2, Rcpp 0.12.1, reshape2 1.4.1, rpart 4.1-10, scales 0.3.0, splines 3.2.2, stringi 1.0-1, stringr 1.0.0, tools 3.2.2
- Sweave[301]

Literatur

[1] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*, 2.1.0, (Hrsg.: M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught), IUPAC, Research Triagle Park, NC, **2009**.

[2] T. Laube, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 560–562.

[3] T. Laube, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 399–405.

[4] T. Laube, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1277–1312.

[5] K. Gregory, M. Bremer, P. von Ragué Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angewandte Chemie* **1989**, *101*, 1261–1264.

[6] D. Hoffmann, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193–1200.

[7] B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12183–12189.

[8] P. Buzek, P. von Ragué Schleyer, S. Sieber, *Chemie in unserer Zeit* **1992**, *26*, 116–128.

[9] A. de Meijere, D. Faber, M. Noltemeyer, R. Boese, T. Haumann, T. Müller, M. Bendikov, E. Matzner, Y. Apeloig, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8564–8568.

[10] T. Müller, M. Juhasz, C. A. Reed, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 1569–1572.

[11] F. Scholz, D. Himmel, F. W. Heinemann, P. v. R. Schleyer, K. Meyer, I. Krossing, *Science* **2013**, *341*, 62–64.

[12] J. F. Norris, *American Chemical Journal* **1901**, *25*, 117–122.

[13] F. Kehrmann, F. Wentzel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 3815–3819.

[14] M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3539–3541.

[15] L. M. Stock, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 400.

[16] L. Radom, *Prog. Theor. Org. Chem.* **1982**, *3*, 1–64.

[17] W. Heitler, F. London, *Zeitschrift für Physik* **1927**, *44*, 455–472.

[18] G. G. Hall in *Advances in Quantum Chemistry*, *Bd. 22*, (Hrsg.: J. R. S. Per-Olov Löwdin, M. C. Zerner), Academic Press, **1991**, S. 1–6.

[19] G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 146–156.

[20] S. Winstein, D. S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2953–2953.

[21] S. Sieber, P. Buzek, P. von Rague Schleyer, W. Koch, J. W.d. M. Carneiro, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 259–270.

[22] J. B. Lambert, S. M. Ciro, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1940–1945.

[23] L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68*, 488–489.

[24] L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 485–487.

[25] R. W. Bott, C. Eaborn, B. M. Rushton, *Journal of Organometallic Chemistry* **1965**, *3*, 455–463.

[26] A. G. Brook, K. H. Pannell, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3679–3693.

[27] M. A. Cook, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, *29*, 389–396.

[28] F. K. Cartledge, J. P. Jones, *Tetrahedron Letters* **1971**, *12*, 2193–2196.

[29] R. Ahlrichs, R. Heinzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7452–7456.

[30] M. S. Gordon, R. D. Koob, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2939–2944.

[31] H. Ottosson, P. G. Steel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1576–1585.

[32] S. N. Ushakov, A. M. Itenberg, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1937**, *7*, 2495–2498.

[33] L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2869–2872.

[34] W. Hanstein, T. G. Traylor, *Tetrahedron Letters* **1967**, *8*, 4451–4455.

[35] W. Hanstein, H. J. Berwin, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 829–836.

[36] T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5715–5725.

[37] T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica, M. L. Hall, *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *30*, DOI 10.1351/pac197230030599.

[38] D. F. Eaton, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1226–1227.

[39] V. J. Shiner, M. W. Ensinger, G. S. Kriz, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 842–844.

[40] E. R. Davidson, V. J. Shiner, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 3135–3137.

[41] N. F. Hall, J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047–3061.

[42] R. J. Gillespie, J. A. Leisten, *Quart. Revs. (London)* **1954**, *8*, 40–66.

[43] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Advances Inorganic Chem. and Radiochem. (H. J. Emeleus and A. G. Sharpe editors.Academic Press Inc.)* **1959**, *1*, 385–423.

[44] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985**.

[45] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.

[46] G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1393–1405.

[47] I. Krossing, I. Raabe, de, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 2116–2142.

[48] I. Krossing, A. Reisinger, *Coordination Chemistry Reviews*, 18th Main Group Chemistry **2006**, *250*, 2721–2744.

[49] F. Scholz, D. Himmel, H. Scherer, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 109–116.

[50] F. Kalchschmid, E. Mayer, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1979**, *34B*, 548–52.

[51] D. Mirda, D. Rapp, G. M. Kramer, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2619–2624.

[52] F. Kalchschmid, E. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 773–774.

[53] M. Ma, K. E. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1508–1513.

[54] M. Saunders, D. Cox, J. R. Lloyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6656–6658.

[55] D. Lenoir, H.-U. Siehl, L. R. Subramanian in *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, *Bd. E19c*, Thieme Stuttgart, **1990**.

[56] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361–376.

[57] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.

[58] W. Pauli, F. J. Belinfante, *Physica* **1940**, *7*, 177–192.

[59] W. Pauli, *Science* **1946**, *103*, 213–215.

[60] T. Fließbach, T. Fließbach, *Quantenmechanik*, 5. Aufl, ger, Spektrum Akad. Verl, Heidelberg, **2008**.

[61] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 89–110.

[62] V. Fock, de, *Z. Physik* **1930**, *62*, 795–805.

[63] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.

[64] F. E. Harris, R. Rein, *Theoret. Chim. Acta* **1966**, *6*, 73–82.

[65] J. L. Whitten, *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 4496–4501.

[66] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4993–4999.

[67] R. A. Kendall, H. A. Früchtl, *Theor Chem Acta* **1997**, *97*, 158–163.

[68] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, *Chemical Physics Letters* **1993**, *208*, 359–363.

[69] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chemical Physics Letters* **1993**, *213*, 514–518.

[70] F. Coester, *Nuclear Physics* **1958**, *7*, 421–424.

[71] F. Coester, H. Kümmel, *Nuclear Physics* **1960**, *17*, 477–485.

[72] H. Kümmel, *Nuclear Physics* **1961**, *22*, 177–183.

[73] J. Čížek, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 4256–4266.

[74] J. Čížek in *Advances in Chemical Physics*, (Hrsg.: R. LeFebvre, C. Moser), John Wiley & Sons, Inc., **1969**, S. 35–89.

[75] W. Kutzelnigg in *Methods of Electronic Structure Theory*, (Hrsg.: H. F. Schaefer), Springer US, Boston, MA, **1977**, S. 129–188.

[76] J. Noga, R. J. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*, 7041–7050.

[77] J. Noga, R. J. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 3401–3401.

[78] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 5906–5912.

[79] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 4041–4046.

[80] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chemical Physics Letters* **1989**, *157*, 479–483.

[81] E. S. Nielsen, P. Jørgensen, J. Oddershede, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *73*, 6238–6246.

[82] E. S. Nielsen, P. Jørgensen, J. Oddershede, *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *75*, 499–499.

[83] S. P. A. Sauer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1997**, *30*, 3773.

[84] J. Geertsen, S. Eriksen, J. Oddershede in *Advances in Quantum Chemistry*, *Bd. 22*, (Hrsg.: J. R. S. Per-Olov Löwdin, M. C. Zerner), Academic Press, **1991**, S. 167–209.

[85] J. Oddershede, P. Jørgensen, D. L. Yeager, *Computer Physics Reports* **1984**, *2*, 33–92.

[86] H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, H. Ågren, J. Olsen, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 3834–3839.

[87] H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, H. Ågren, J. Olsen, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 5354–5354.

[88] D. P. Tew, W. Klopper, C. Neiss, C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1921–1930.

[89] T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, E. F. Valeev, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 071101.

[90] A. Köhn, G. W. Richings, D. P. Tew, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 201103.

[91] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133–1138.

[92] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864–871.

[93] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, **2001**.

[94] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, **2007**.

[95] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.

[96] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367–1400.

[97] J. C. Slater, *Physical Review* **1931**, *37*, 481–489.

[98] C. A. Coulson, *Valence*, 2nd, English, Oxford univ. Press, London, **1961**.

[99] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 1833.

[100] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, **2005**.

[101] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 1–42.

[102] M. Bühl, V. G. Malkin, *Calculation of NMR and EPR Parameters*, (Hrsg.: M. Kaupp), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.

[103] J. Gauss in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, (Hrsg.: J. Grotendorst), NIC Series, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, **2000**, S. 541–592.

[104] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 293–352.

[105] F. London, *Journal de Physique et le Radium* **1937**, *8*, 397–409.

[106] H. F. Hameka, *Molecular Physics* **1958**, *1*, 203–215.

[107] H. F. Hameka, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1959**, *14*, 599–602.

[108] R. Ditchfield, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56*, 5688–5691.

[109] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8251–8260.

[110] E. L. Hahn, D. E. Maxwell, *Phys. Rev.* **1951**, *84*, 1246–1247.

[111] N. F. Ramsey, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 143–144.

[112] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679–712.

[113] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303–307.

[114] P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 6201.

[115] T. Helgaker, M. Jaszuński, M. Pecul, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2008**, *53*, 249–268.

[116] A. S. Perera, *Molecular Physics* **2010**, *108*, 3017–3025.

[117] J. Olsen, P. Jørgensen, *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 3235.

[118] O. Vahtras, H. Ågren, P. Jørgensen, H. Jørgen Aa. Jensen, S. B. Padkjær, T. Helgaker, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6120.

[119] O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4335–4338.

[120] A. Soncini, P. Lazzeretti, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 7165–7173.

[121] A. Soncini, P. Lazzeretti, *Chemical Physics Letters* **2005**, *409*, 177–186.

[122] R. Bast, Diss., Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2008**.

[123] J. Kowalewski, A. Laaksonen, B. Roos, P. Siegbahn, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 2896–2902.

[124] O. L. Malkina, A. Křístková, E. Malkin, S. Komorovský, V. G. Malkin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 16015.

[125] A. Baeyer, V. Villiger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1902**, *35*, 1189–1201.

[126] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 5031–5032.

[127] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi, E. B. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 2733–2740.

[128] G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien, E. B. Baker, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 1328–1334.

[129] E. Renk, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 878–881.

[130] M. C. Caserio, W. H. Graham, J. D. Roberts, *Tetrahedron* **1960**, *11*, 171–182.

[131] K. L. Servis, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3773–3777.

[132] K. L. Servis, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1331–1339.

[133] R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenow, C. C. Lee, M. S. Silver, J. D. Roberts, *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 4390–4398.

[134] H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York, **1977**.

[135] J. S. Staral, I. Yavari, J. D. Roberts, G. K. S. Prakash, D. J. Donovan, G. A. Olah, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 8016–8018.

[136] P. C. Myhre, G. G. Webb, C. S. Yannoni, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 8992–8994.

[137] C. Trindle, O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4054–4062.

[138] K. B. Wiberg, D. Shobe, G. L. Nelson, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 10645–10652.

[139] F. Cacace, B. Chiavarino, M. E. Crestoni, *Chemistry A European Journal* **2000**, *6*, 2024–2031.

[140] M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. von Rague Schleyer, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 7652–7659.

[141] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Rasul, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 9168–9172.

[142] B. A. Levi, E. S. Blurock, W. J. Hehre, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 5537–5539.

[143] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6388–6392.

[144] M. L. McKee, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 4908–4910.

[145] W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 7325–7328.

[146] M. Saunders, H.-U. Siehl, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 6868–6869.

[147] W. J. Brittain, M. E. Squillacoate, J. D. Roberts, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 7280–7282.

[148] M. Saunders, N. Krause, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 8050–8052.

[149] H. Vančik, V. Gabelica, D. E. Sunko, P. Buzek, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 427–432.

[150] H.-U. Siehl, M. Fuß, *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 2015–2022.

[151] M. Fuß, Diss., Universität Tübingen, **1997**.

[152] M. Holzschuh, Master Thesis, Ulm, **2013**.

[153] T. A. Ruden, O. B. Lutnæs, T. Helgaker, K. Ruud, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 9572.

[154] O. B. Lutnæs, T. A. Ruden, T. Helgaker, *Magnetic Resonance in Chemistry: MRC* **2004**, *42*, 117–127.

[155] *bwGRiD (http: //www.bw-grid.de), member of the German D-Grid initiative, funded by the Ministry for Education and Research (Bundesministerium für Bildung und Forschung) and the Ministry for Science, Research and Arts Baden-Wuerttemberg (Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst).*

[156] *bwHPC-C5 (https: //www.bwhpc-c5.de). The project bwHPC-C5 is not an individual initiative, but part of the current implementation concept "bwHPC"for high performance computing in Baden-Württemberg. bwHPC-C5 has been funded by the ministry of science, research and arts of the state of Baden-Wuerttemberg, Germany . The Universities of Freiburg, Heidelberg, Hohenheim, Konstanz, Mannheim, Stuttgart, Tübingen and Ulm, the Karlsruhe Institute of Technology, as well as the Universities of Applied Sciences in Stuttgart and Esslingen participate in the realization of the project.*

[157] F. Weigend, M. Häser, *Theor Chem Acta* **1997**, *97*, 331–340.

[158] C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1159–1169.

[159] D. H. Friese, N. O. C. Winter, P. Balzerowski, R. Schwan, C. Hättig, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 174106.

[160] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152.

[161] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, Turbomole, **2013**.

[162] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com. **2013**.

[163] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. 'onica Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, gaussian g09, Wallingford CT, **2009**.

[164] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 242–253.

[165] J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay, CFOUR, Coupled-Cluster Techniques for Computational Chemistry, Mainz/Austin/Karlsruhe/Budapest, **2010**.

[166] K. Aidas, C. Angeli, K. L. Bak, V. Bakken, R. Bast, L. Boman, O. Christiansen, R. Cimiraglia, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, U. Ekström, T. Enevoldsen, J. J. Eriksen, P. Ettenhuber, B. Fernández, L. Ferrighi, H. Fliegl, L. Frediani, K. Hald, A. Halkier, C. Hättig, H. Heiberg, T. Helgaker, A. C. Hennum, H. Hettema, E. Hjertenæs, S. Høst, I.-M. Høyvik, M. F. Iozzi, B. Jansík, H. J. A. Jensen, D. Jonsson, P. Jørgensen, J. Kauczor, S. Kirpekar, T. Kjærgaard, W. Klopper, S. Knecht, R. Kobayashi, H. Koch, J. Kongsted, A. Krapp, K. Kristensen, A. Ligabue, O. B. Lutnæs, J. I. Melo, K. V. Mikkelsen, R. H. Myhre, C. Neiss, C. B. Nielsen, P. Norman, J. Olsen, J. M. H. Olsen, A. Osted, M. J. Packer, F. Pawlowski, T. B. Pedersen, P. F. Provasi, S. Reine, Z. Rinkevicius, T. A. Ruden, K. Ruud, V. V. Rybkin, P. Sałek, C. C. M.

Samson, A. S. de Merás, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. Sneskov, A. H. Steindal, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, A. M. Teale, E. I. Tellgren, D. P. Tew, A. J. Thorvaldsen, L. Thøgersen, O. Vahtras, M. A. Watson, D. J. D. Wilson, M. Ziolkowski, H. Ågren, *WIREs Comput Mol Sci* **2014**, *4*, 269–284.

[167] Dalton, a molecular electronic structure program, **2011**.

[168] Dalton, a molecular electronic structure program, **2013**.

[169] Dalton, a molecular electronic structure program, **2015**.

[170] O. L. Malkina in *Calculation of NMR and EPR Parameters*, (Hrsg.: M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.

[171] A. Koster, P. Calaminici, M. E. Casida, V. D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, G. U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga, D. R. Salahub, DeMon, Mexico City, **2006**.

[172] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 6.0, Madison, **2013**.

[173] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.

[174] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 8554–8560.

[175] S. Grimme, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 034108.

[176] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 84106.

[177] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.

[178] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

[179] D. Feller, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 1571–1586.

[180] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, T. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *Journal Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.

[181] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

[182] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2577.

[183] J. Gauss, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 3629–3643.

[184] T. H. Dunning, *Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.

[185] F. Jensen, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, *2*, 1360–1369.

[186] U. Benedikt, A. A. Auer, F. Jensen, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 64111.

[187] W. Deng, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, *2*, 1028–1037.

[188] T. Enevoldsen, J. Oddershede, S. P. A. Sauer, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory Computation & Modeling* **1998**, *100*, 275–284.

[189] S. P. A. Sauer, W. T. Raynes, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 3121–3129.

[190] S. P. A. Sauer, W. T. Raynes, R. A. Nicholls, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 5994–6006.

[191] P. F. Provasi, G. A. Aucar, S. P. A. Sauer, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1324–1334.

[192] V. Barone, P. F. Provasi, J. E. Peralta, J. P. Snyder, S. P. A. Sauer, R. H. Contreras, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4748–4754.

[193] Y. Y. Rusakov, L. B. Krivdin, S. P. A. Sauer, E. P. Levanova, G. G. Levkovskaya, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 44–52.

[194] P. F. Provasi, S. P. A. Sauer, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 054308.

[195] E. D. Hedegård, J. Kongsted, S. P. A. Sauer, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 4077–4087.

[196] A. D. McLean, G. S. Chandler, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639–5648.

[197] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650–654.

[198] S. Huzinaga, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 1293–1302.

[199] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 1919–1933.

[200] C. van Wüllen, Diss., Ruhr-Universität, Bochum, **1992**.

[201] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 9402–9409.

[202] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404–417.

[203] J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 9312–9320.

[204] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.

[205] E. Hirota, S. Saito, Y. Endo, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 1183–1187.

[206] E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, J. L. Duncan, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1981**, *89*, 285–295.

[207] B. Żurawski, R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg, *Chemical Physics Letters* **1973**, *21*, 309–313.

[208] V. Dyczmons, W. Kutzelnigg, *Theoret. Chim. Acta* **1974**, *33*, 239–247.

[209] J. Weber, A. D. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 875–876.

[210] J. Weber, M. Yoshimine, A. D. McLean, *The Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 4159–4164.

[211] H.-J. Köhler, D. Heidrich, H. Lischka, *Z. Chem.* **1977**, *17*, 67–68.

[212] H. Lischka, H. J. Koehler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5297–5305.

[213] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649–5657.

[214] *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 82. ed., 2001-2002, (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **2001**.

[215] C. M. Thiele, W. Bermel, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2007**, *45*, 889–894.

[216] G. E. Martin, R. T. Williamson, P. G. Dormer, W. Bermel, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2012**, *50*, 563–568.

[217] R. Hübers, M. Klessinger, K. Wilhelm, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1986**, *24*, 1016–1019.

[218] J. Buddrus, J. Lambert, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 3–23.

[219] I. T. A. Schuquel, L. C. Ducati, C. F. Tormena, M. P. de Freitas, D. G. de Kowalewski, R. Rittner, *Journal of Molecular Structure* **2014**, *1086*, 170–175.

[220] V. Blechta, J. Schraml, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 464–470.

[221] I. L. Rusakova, Y. Y. Rusakov, L. B. Krivdin, *Magn. Reson. Chem.* **2014**, *52*, 413–421.

[222] A. S. Perera, H. Sekino, R. J. Bartlett, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 2186.

[223] A. A. Auer, J. Gauss, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1619.

[224] T. A. Ruden, P. R. Taylor, T. Helgaker, *The journal of chemical physics* **2003**, *119*, 1951.

[225] T. Helgaker, M. Jaszuński, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *3*, 86–94.

[226] A. A. Auer, J. Gauss, *Chemical Physics* **2009**, *356*, 7–13.

[227] C. Filippi, C. J. Umrigar, M. Taut, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 1290–1296.

[228] O. L. Malkina, D. R. Salahub, V. G. Malkin, *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 8793–8800.

[229] T. A. Ruden, T. Helgaker, M. Jaszuński, *Chemical Physics* **2004**, *296*, 53–62.

[230] A. M. Teale, O. B. Lutnæs, T. Helgaker, D. J. Tozer, J. Gauss, *Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 024111–024111–21.

[231] M. Holzschuh, ZPVC/SSCC Cyclobutane D(2d) Symmetry, `http://www.daltonprogram.org/forum/viewtopic.php?f=9&t=148`, **2014**.

[232] K. Jackowski, M. Wilczek, M. Pecul, J. Sadlej, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5955–5958.

[233] J. E. Peralta, G. E. Scuseria, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *Chemical Physics Letters* **2003**, *375*, 452–458.

[234] O. B. Lutnæs, T. Helgaker, M. Jaszuński, *Molecular Physics* **2010**, *108*, 2579–2590.

[235] F. Toda, K. Tanaka, M. Watanabe, K. Tamura, I. Miyahara, T. Nakai, K. Hirotsu, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 3102–3105.

[236] K. B. Wiberg, R. A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3395–3397.

[237] D. Feller, K. A. Peterson, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 114105.

[238] D. Feller, K. A. Peterson, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 154306.

[239] D. J. Grant, D. A. Dixon, J. S. Francisco, D. Feller, K. A. Peterson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11343–11353.

[240] D. Feller, K. A. Peterson, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1440–1451.

[241] H. von Helmholtz, *Die thermodynamik chemischer Vorgänge*, Berlin, **1882-1883]**.

[242] K. Lammertsma, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1049–1051.

[243] T. D. Crawford, J. F. Stanton, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 7873–7879.

[244] B. Braıd̈a, D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 90–102.

[245] N. J. Russ, T. D. Crawford, G. S. Tschumper, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 7298–7306.

[246] A. Köhn, A. Tajti, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 044105.

[247] Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, M. Randić, *Theoretica Chimica Acta* **1971**, *22*, 70–79.

[248] I. Carmichael, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 1789–1792.

[249] V. Galasso, *Chemical Physics Letters* **1994**, *230*, 387–390.

[250] M. Pomerantz, R. Fink, G. A. Gray, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 291–292.

[251] H. Finkelmeier, W. Lüttke, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 6261–6262.

[252] L. B. Krivdin, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2003**, *41*, 91–101.

[253] V. N. Efimov, Y. N. Perelyaev, L. B. Krivdin, *Russian Journal of Organic Chemistry 1* **1993**, *29*, 1474.

[254] J. Kaski, P. Lantto, J. Vaara, J. Jokisaari, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 3993–4005.

[255] V. J. Shiner, M. W. Ensinger, R. D. Rutkowske, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 804–809.

[256] V. J. Shiner, M. W. Ensinger, J. C. Huffman, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 7199–7205.

[257] C. Freudenberger, Diss., Ulm, **2003**.

[258] K. Hassall, S. Lobachevsky, J. M. White, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1993–1997.

[259] K. Hassall, C. H. Schiesser, J. M. White, *Organometallics* **2007**, *26*, 3094–3099.

[260] P. S. Huber, Master Thesis, Ulm, **2014**.

[261] A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–826.

[262] G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5026–5039.

[263] P. von Rague Schleyer, W. E. Watts, R. C. Fort, M. B. Comisarow, G. A. Olah, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86*, 5679–5680.

[264] H.-U. Siehl, M. Fu\s s, J. Gauss, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5983–5991.

[265] J. C. Chalchat, R. P. Garry, B. Lacroix, A. Michet, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1985**, *23*, 977–984.

[266] H. Dreeskamp, G. Stegmeier, *Zeitschrift für Naturforschung A* **2014**, *22*, 1458–1464.

[267] K. Kovačević, Z. B. Maksić, *Journal of Molecular Structure* **1973**, *17*, 203–206.

[268] A. Kostenko, B. Müller, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, *2012*, 1730–1736.

[269] M. Karplus, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *30*, 11–15.

[270] M. Karplus, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 2870–2871.

[271] A. Baldacci, S. Ghersetti, S. C. Hurlock, K. Narahari Rao, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1976**, *59*, 116–125.

[272] J. L. Duncan, D. C. McKean, P. D. Mallinson, R. D. McCulloch, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1973**, *46*, 232–239.

[273] R. Butcher, W. Jones, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1973**, *47*, 64–83.

[274] D. R. Lide, D. Christensen, *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *35*, 1374–1378.

[275] Y. Ohshima, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 4696–4700.

[276] T. Egawa, T. Fukuyama, S. Yamamoto, F. Takabayashi, H. Kambara, T. Ueda, K. Kuchitsu, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*, 6018–6026.

[277] I. Tokue, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *Journal of Molecular Structure* **1974**, *23*, 33–52.

[278] A. Almenningen, I. M. Anfinsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand. A* **1970**, *24*, 43–49.

[279] S. Kondo, Y. Sakurai, E. Hirota, Y. Morino, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1970**, *34*, 231–244.

[280] A. W. Klein, G. Schrumpf, *Acta Chem. Scand. A* **1981**, *35a*, 425–430.

[281] K. W. Cox, M. D. Harmony, *Microwave spectrum and structure of bicyclobutane.* **1968**.

[282] Q. Shen, V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *Journal of Molecular Structure*, Molecular Structure and Spectroscopy **1995**, *352–353*, 181–191.

[283] L. H. Scharpen, J. E. Wollrab, D. P. Ames, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 2368–2372.

[284] J. Plíva, J. W. C. Johns, L. Goodman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1991**, *148*, 427–435.

[285] S. P. A. Sauer, L. B. Krivdin, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2004**, *42*, 671–686.

[286] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *13C-NMR-Spektroskopie: 200 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **1984**.

[287] J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21*, 872–873.

[288] V. J. Bartuska, G. E. Maciel, *Journal of Magnetic Resonance* **1972**, *7*, 36–47.

[289] K. Kamieńska-Trela, P. Bernatowicz, W. Lüttke, R. Machinek, M. Trætteberg, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40*, 640–646.

[290] M. Stöcker, M. Klessinger, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 107–108.

[291] G. A. Gray, P. D. Ellis, D. D. Traficante, G. E. Maciel, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1969**, *1*, 41–54.

[292] F. J. Weigert, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6021–6025.

[293] P. E. Hansen, O. K. Poulsen, A. Berg, *Org. Magn. Reson.* **1977**, *9*, 649–658.

[294] J. Kaski, J. Vaara, J. Jokisaari, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8879–8886.

[295] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2967–2970.

[296] TURBOMOLE USER'S MANUAL, `http://www.turbomole-gmbh.com/manuals/version_6_5/Documentation_html/`, **2013**.

[297] ACES - Advanced Concepts in Electronic Structure, **2012**.

[298] H. J. A. Jensen, Release of Dalton 2015, `http://daltonprogram.org/forum/viewtopic.php?f=17&t=486`, Forum, **2013**.

[299] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. **2015**.

[300] R Development Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, **2008**.

[301] F. Leisch in Compstat 2002 — Proceedings in Computational Statistics, (Hrsg.: W. Härdle, B. Rönz), ISBN 3-7908-1517-9, Physica Verlag, Heidelberg, **2002**, S. 575–580.

[302] NBOView v.2 for Windows, `http://nbo6.chem.wisc.edu/nboview2_adv.htm`, html, **2013**.

[303] A. Zeileis, Y. Croissant, *Journal of Statistical Software* **2010**, *34*, 1–13.

[304] H. Wickham, *ggplot2: elegant graphics for data analysis*, Springer New York, **2009**.

[305] F. E. J. Harrell, C. Dupont, *Hmisc: Harrell Miscellaneous*, R package version 3.17-0, **2015**.

[306] D. Sarkar, *Lattice: Multivariate Data Visualization with R*, ISBN 978-0-387-75968-5, Springer, New York, **2008**.

[307] L. J, *R-News* **2006**, *6*, 8–12.

[308] H. Wickham, *Journal of Statistical Software* **2011**, *40*, 1–29.

[309] P. Leifeld, *Journal of Statistical Software* **2013**, *55*, 1–24.

[310] D. B. Dahl, *xtable: Export tables to LaTeX or HTML*, R package version 1.7-4, **2014**.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Arbeitskreis Siehl am Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm von Februar 2013 bis Februar 2016 durchgeführt. Ich möchte Herrn Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl für die exzellente Betreuung, die immerzu offenstehende Tür und die vielen hilfreichen Diskussionen danken.
Vielen Dank auch an Prof. Kazuhide Nakata für die schöne Zeit als „Labornachbaren“.
Großer Dank gilt auch Prof. Dr. Gerhard Maas und allen anderen Mitarbeitern der OC I für die tolle Aufnahme und die schöne Zeit, dem Arbeitskreis Vogt (AG Chemieinformationssyteme) für die reibungslose Zusammenarbeit auf dem Pauling-Cluster und dem KIZ für den Betrieb der HPC Cluster „bwGRID“ und „Justus“.
Allen Bürokollegen, Jakob, Philipp und vor allem Dominik für die tolle Zeit und den gegenseitigen Austausch.
Allen meinen Korrekturlesern, Hias, Thomas, Andi, Sebastian, Jana, Mama, Papa und Prof. Dr. Siehl für die vielen Anregungen und Geduld.
Meinen „Kellerkindern“, Andi, Jakob, Sebastian, Sabrina, Robin und Christian sowie allen anderen Freunden für die tollen Abende, Ausflüge, Feiern und Diskussionen.
Zuletzt ein Dankeschön an meine Eltern und Oma Hildegard für die bedingungslose und uneingeschränkte Unterstützung. Die Gewissheit Orte zu haben an denen man jederzeit willkommen ist und die einen mit der nötigen Prise Pragmatismus immer aufzuheitern vermögen.

Ulm, im März 2016 Martin Holzschuh

Martin Holzschuh



Date of Birth: 4. March 1987
Place of Birth: Ulm, Germany

01/2013-07/2016 PhD at the University of Ulm Institut für Organische Chemie I under the supervision of Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl

"Quantenmechanische Berechnung von NMR chemischen Verschiebungen und indirekten Spin-Spin Kopplungskonstanten von Carbokationen"

03/2012-01/2013 Master thesis at the University of Ulm Institut für Organische Chemie I under the supervision of Prof. Dr. Hans-Ullrich Siehl

"Quantum Chemical Calculations of $^{1}J_{C,C}$ indirect Spin-Spin Coupling Constants of small organic Hydrocarbons and Carbocations"

09/2007-01/2013 Student of Chemistry at the Faculty of Science, University Ulm, Germany

Publications

- M. Holzschuh, Ch. Freudenberger, H.-U. Siehl, *Quantum Chemical Calculation of ^{29}Si-NMR chemical shifts and $^{1}J_{(Si,C)}$ Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. A Tool for the Investigation of Silicon Carbon Hyperconjugation in α- and β-silyl substituted Carbocations*, **2016**, in preparation
- M. Holzschuh, M. Fuß, H.-U. Siehl, *Quantum Chemical Calculation of ^{29}Si-NMR chemical shifts and $^{1}J_{(C,C)}$/$^{1}J_{(Si,C)}$ Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. A Tool for the Investigation of Silicon Carbon Hypercoordination in γ-silyl substituted Carbocations*, **2016**, in preparation

Poster Presentations

- 49th Symposium on Theoretical Chemistry (STC), Erlangen 2013

  Quantum Chemical Calculations of $J_{(C,C)}$ indirect Spin-Spin Coupling Constants of Hydrocarbons

- The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS), Berlin 2014

  Quantum Chemical Calculation of $J_{(Si,C)}$ Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. A Tool for the Investigation of the Silicon Carbon Hyperkonjugation and Hyperkoordination in Carbocations

- 36th Discussion Meeting of the Magnetic Resonance Spectroscopy division of the German Chemical Society (GDCh), Berlin 2014

  Quantum Chemical Calculation of $J_{(Si,C)}$ Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. A Tool for the Investigation of the Silicon Carbon Hyperkonjugation and Hyperkoordination in Carbocations

  Quantum Chemical Calculation of $J_{(C,C)}$ Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. A Tool for the Investigation of the Silicon Carbon Hyperkonjugation and Hyperkoordination in Carbocations

- European Symposium on Organic Reactivity (ESOR), Kiel 2015

  Quantum Chemical Calculation of $J_{(C,C)}$ Nuclear Spin-Spin Coupling Constants. A Tool for the Investigation of the Silicon Carbon Hyperkonjugation and Hyperkoordination in Carbocations

Name: Martin Holzschuh

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ulm, den .....

Martin Holzschuh