

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Phosphane in der Organokatalyse:
experimentelle und theoretische Studien**

von

Christoph Daniel Lindner

aus

München, Deutschland

2012

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Hendrik Zipse betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20.11.2012

.....

Christoph Lindner

Dissertation eingereicht am: 20.11.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Hendrik Zipse

2. Gutachter: Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis

Mündliche Prüfung am: 18.12.2012

„Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé“
A. d. S.-E.

Danksagung

Zu Beginn möchte ich Hrn. Prof. Dr. Hendrik Zipse danken. Bemerkenswert war die Möglichkeit weitgehend eigenverantwortlich zu arbeiten und Projekte der Doktorarbeit selbstständig voran treiben zu können. Seine kritisch-konstruktiven Beiträge halfen nicht nur in Bezug auf Publikationen und der vorliegenden Dissertation.

Ein großes Dankeschön geht auch an Fr. Prof. Dr. Sonja Herres-Pawlis, die sich zur Übernahme des Zweitgutachtens bereits erklärt hat. Ferner möchte ich Hrn. Prof. Dr. Christian Ochsenfeld und Hrn. Prof. Dr. Jürgen Evers danken, die sich bereits erklärten am Rigorosum teilzunehmen.

Des Weiteren möchte ich meinen Labor- und Universitätskollegen danken, die ich in einer nicht wertenden, alphabetischen Reihenfolge aufzählen möchte: Florian Achrainer, Florian Barth, Carola Draxler, Johnny Hioe, Yinghao Liu, Boris Maryasin, Pascal Patschinski, Raman Tandon, Elija Wiedemann und Cong Zhang. Ihr habt mir alle das Leben und Arbeiten in der Zeit der Dissertation erleichtert und erheitert!

Besonders hervorheben möchte ich Hrn. Pascal Patschinski und Fr. Sabine Späth. Beide haben die Mühen auf sich genommen und meine Arbeit durchgesehen. Hierbei ergänzten sie sich ideal und lieferten mir wichtige Denkanstöße. Nebenbei freuten sie sich über jeden Komma- und Tippfehler, den sie gefunden hatten.

Darüber hinaus möchte ich der gesamten Analytik-Abteilung der LMU München sowie Fr. Nathalie Hampel für die Synthese der Referenz-Elektrophile danken.

Abschließend - das Beste kommt zum Schluss - möchte ich meiner Familie danken. Zuerst meinen Eltern Karl-Heinz und Jovanka Lindner, aber auch meiner Schwester Ivonne und ihrem Mann Torsten Lorenz. Die stete Unterstützung hat mich auch nach manchen Rückschlägen immer wieder positiv stimmen können. DANKE!

Inhaltsverzeichnis

0.	Konventionen und Abkürzungsverzeichnis	1
1.	Aspekte der Organokatalyse	5
1.1	Einstufige Reaktionen	7
1.1.1	Theoretische Affinitätsdaten von Nucleophilen	7
1.1.2	Modell-Elektrophile: Benzhydrylkationen und Chinonmethide	8
1.2	Mehrstufige Reaktionen	10
1.2.1	Die (<i>aza</i> -)Morita-Baylis-Hillman Reaktion	11
1.2.2	Frustrierte Lewis-Paare	12
1.3	Zielsetzung	14
2.	Ergebnisse und Diskussion	19
2.1	Theoretische Affinitätsdaten von Phosphanen	19
2.1.1	MCA-Werte von Trialkylphosphanen	21
2.1.2	MCA-Werte von Alkylaryl- und Triarylphosphanen	37
2.1.3	Erweiterung des MCA-Konzeptes	42
2.1.4	BHCA- und TCA-Werte stickstoffzentrierter Lewis-Basen	45
2.1.5	Betrachtung des BSSE	50
2.2	Reaktionen von Nucleophilen mit Benzhydrylkationen	53
2.2.1	Nucleophilie-Parameter von Phosphanen	53
2.2.2	Gleichgewichtskonstanten von Phosphanen	71
2.2.3	Marcus intrinsische Barrieren	75
2.3	Die (<i>aza</i> -)Morita-Baylis-Hillman Reaktion	76
2.3.1	Auswertungsmöglichkeiten kinetischer Untersuchungen	77
2.3.2	Kinetische Untersuchungen an einem Michael-Akzeptor hoher Reaktivität mit Phosphanen ohne Heteroatome	79

2.3.3	Kinetische Untersuchungen an einem Michael-Akzeptor hoher Reaktivität mit Phosphanen mit Heteroatomen	86
2.3.4	Kinetische Untersuchungen an Michael-Akzeptoren niedriger Reaktivität	89
2.3.5	Kinetische Untersuchungen mit Triphenylpnicogenen	94
2.3.6	Mechanistische Aspekte der (<i>aza</i> -)Morita-Baylis-Hillman Reaktion	95
2.4	Theoretische Affinitätsdaten weiterer Lewis-Basen	104
2.4.1	MCA-Werte von Trialkylaminen	104
2.4.2	MCA-Werte heterocyclisch-substituierter Phosphane	109
2.5	Frustrierte Lewis-Paare	121
3.	Zusammenfassung und Ausblick	131
4.	Experimenteller Teil	138
4.1	Methodik	138
4.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	138
4.1.2	Analytische Methoden	138
4.1.3	Kinetische Experimente	139
4.1.4	Kinetische Simulationen	142
4.1.5	Kinetische Untersuchungen mittels Benzhydryl-Kationen	145
4.2	Synthese und Charakterisierung von Phosphanen	147
4.2.1	Triarylphosphane	148
4.2.2	Alkyldiphenylphosphane	150
4.2.3	Dialkylphenylphosphane	158
5.	Anhang kinetischer und quantenchemischer Daten	162
5.1	Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie	162
5.2	Abbildungen der kinetischen Messungen mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	209

5.3	Übersichtstabellen der quantenchemischen Berechnungen	249
5.4	Inhalt der beigelegten DVD	307
6.	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	320
7.	Eigene Publikationen und Konferenzbeiträge	325
8.	Persönliche Daten	326

0. Konventionen und Abkürzungsverzeichnis

In der nachfolgenden Dissertation sollen einige Konventionen verwendet werden, die zum besseren Verständnis und höherem Lesefluss beitragen sollen:

- Diskutierte Nucleophile bzw. Lewis-Basen werden ab Kapitel 2 (Ergebnisse und Diskussion) fortlaufend mit Ziffern versehen. Ein vorangestellter Buchstabe soll Auskunft darüber geben, ob es z. B. ein phosphor-, stickstoff- oder schwefelzentriertes Nucleophil ist. Somit wäre z. B. die Verbindung **P1** das erste phosphorbasierte Nucleophil dieser Dissertation. Eine einheitliche Nomenklatur soll beibehalten werden, selbst wenn Strukturen in unterschiedlichen Kapiteln diskutiert werden.
- In Analogie zu Nucleophilen bzw. Lewis-Basen werden ab Kapitel 2 (Ergebnisse und Diskussion) auch weitere Moleküle mit einer fortlaufenden Nummerierung versehen.
- Verfügt ein Molekül über zwei oder mehrere nucleophile Positionen, so erhält das Molekül ebenso einen Buchstaben. Dieser wird nach dem Zentrum der höchsten Nucleophile bzw. der höchsten Lewis-Basizität gewählt. So erhält ein Molekül, das sowohl eine Phosphan- wie auch Aminfunktionalität besitzt, die Nummerierung **P[Zahl]**.
- Nucleophile Zentren werden im Falle von phosphor- und stickstoffbasierten Lewis-Basen farblich markiert. Hierfür kommen die Farben **grün (Phosphor)** und **blau (Stickstoff)** zum Einsatz. Gibt es mehrere nucleophile Stellen im Molekül, so wird ausschließlich das Zentrum farblich markiert, welches die höchsten Affinitätswerte aufweist.
- Literaturstellen werden am Ende eines Hauptkapitels angegeben, wobei die Nummerierung in jedem der Kapitel wieder von vorne beginnt. Wird in unterschiedlichen Hauptkapiteln auf die gleiche Literaturstelle verwiesen, so wird diese im jeweiligen Kapitel mit der fortlaufenden Nummerierung versehen. Demnach kann eine Literaturstelle in Kapitel 1 die Nummer [13], in Kapitel 2 hingegen die Nummer [42] besitzen.
- Die Schreibweisen der deutschen Wörter 'cyclisch' sowie 'Nucleophil' (und davon abgeleiteter Wörter) sind in Anlehnung an die englische Schreibweise gewählt und werden über die gesamte Dissertation beibehalten.
- Zur Beschreibung des Verlaufs von Datenpunkten werden häufig mathematische Funktionen verwendet. Als Ausdruck der Qualität wird meistens ein R^2 -Wert angegeben, der stets das korrigierte Bestimmtheitsmaß angibt. Letzteres wird in der Literatur häufig als R^2 angegeben, um die Unterscheidung zum nicht-korrigierten Bestimmtheitsmaß zu ermöglichen. In der vorliegenden Dissertation werden jedoch ausschließlich korrigierte Bestimmtheitsmaße verwendet und einfachheitshalber als R^2 -Werte bezeichnet.

Nachfolgend sind alle verwendeten Abkürzungen gezeigt, die beim ersten Erscheinen im Fließtext meistens erneut erläutert werden.

AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption

Abk.	Abkürzung
Alk	Alkyl-
AN	Gutmann Akzeptornummer(n)
Ar	Aryl-
azaMBH	aza-Morita-Baylis-Hillman (Reaktion)
B98	Becke98-DFT-Methode
ber.	berechnet
BHCA	Benzhydrylkationen-Affinität(en)
BP	Siedepunkt (boiling point)
BSSE	Basissatz-Überlagerungsfehler (basis set superposition error)
CAT	Katalysator (catalyst)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
E	Elektrophil; im Falle von Benzhydryl-Kationen $[R_2CH]^+$ mit jeweiligen Resten:
lil	Lilolidin-8-yl (= 1,2,5,6-Tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinolin-8-yl)
jul	Julolidin-9-yl (= 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-yl)
ind	<i>N</i> -Methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl
thq	<i>N</i> -Methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl
pyr	4-(<i>N</i> -Pyrrolidino)phenyl
dma	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)phenyl
mpa	4-(Methylphenylamino)phenyl
EA	Ethylacetat
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation

0. Konventionen und Abkürzungsverzeichnis

EZG	effektives Zeitgesetz
gef.	gefunden
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso-; verzweigt
IH	<i>iso</i> -Hexan
INT / Int.	Intermediat
IR	Infrarotspektroskopie; mit folgenden Angaben für die Intensität der Banden: vs sehr stark (very strong) m mittel s stark w schwach (weak)
LB	Lewis-Base
LM	Lösemittel
LS	Lewis-Säure
MA	Michael-Akzeptor
MAA	Michael-Akzeptor-Affinität(en)
MBH	Morita-Baylis-Hillman (Reaktion)
MCA	Methylkationen-Affinität(en)
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung
MS	Massenspektrometrie
MVK	Methylvinylketon
<i>n</i>	normal-; unverzweigt
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance); mit folgenden Angaben für die Multiplizitäten der Signale: s Singulett d Dublett t Triplett q Quartett m Multiplett b verbreitertes Signal
NUC	Nucleophil
PNP	<i>para</i> -Nitrophenol

0. Konventionen und Abkürzungsverzeichnis

ppm	parts per million		
PPY	4-(1-Pyrrolidiny)pyridin		
R	Rest(e), nachfolgend aufgeschlüsselt für spezielle Substituenten		
Me	Methylgruppe	Hex	Hexylgruppe
Et	Ethylgruppe	Hep	Heptylgruppe
Pr	Propylgruppe	Oct	Octylgruppe
Bu	Butylgruppe	Non	Nonylgruppe
Pen	Pentylgruppe	Dec	Decylgruppe
RT	Raumtemperatur		
s.	siehe		
SIM	Simulation		
<i>t</i>	tertiär-		
Tab.	Tabelle		
TCA	Tritylkationen-Affinität(en)		
u	Atomare Masseneinheit		
vgl.	vergleiche		

1. Aspekte der Organokatalyse

Der Begriff der Organokatalyse wurde zu Beginn des aktuellen Jahrhunderts von MacMillan in einer Arbeit über enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen geprägt.^[1] Allgemein finden im Bereich der Organokatalyse kleinere organische Moleküle Verwendung, die hauptsächlich aus den Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, deren katalytische Aktivität aber auf Heteroatomen wie Stickstoff, Phosphor und Schwefel basieren. Einige ausgewählte Organokatalysatoren sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Beispiele sind stellvertretend für Katalysatorklassen, die sich von ihnen ableiten lassen.

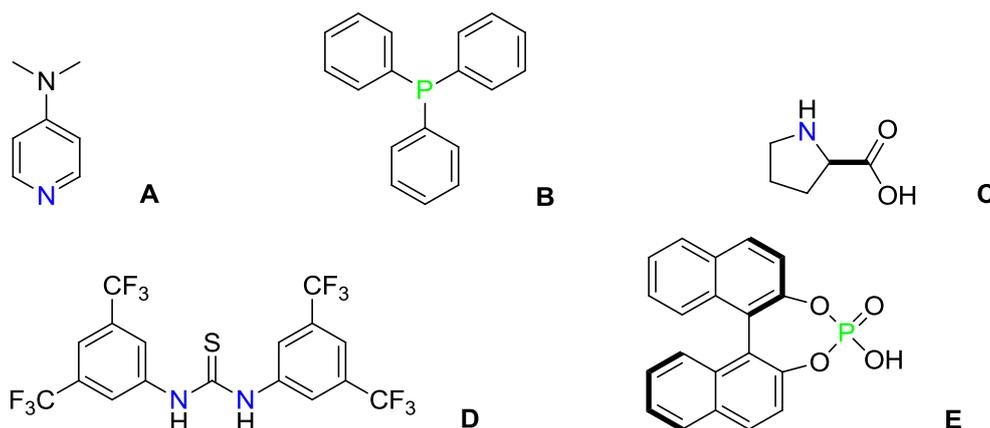


Abb. 1 Ausgewählte Organokatalysatoren: ein Pyridin (**A**), ein Phosphan (**B**), ein Amin (**C**), ein Thioharnstoff (**D**) und eine Phosphorsäure (**E**).

In der ersten Zeile sind 4-N,N-Dimethylaminopyridin (**A**)^[2-6], Triphenylphosphan (**B**)^[7-10] und L-Prolin (**C**)^[11-15] dargestellt, in der zweiten Zeile ist ein Thioharnstoff (**D**)^[16-20] und eine chirale Phosphorsäure (**E**)^[21-25] zu sehen. Die aufgeführten Literaturstellen geben nur punktuelle Einblicke in die Forschungsarbeiten bzgl. dieser Substanzen.

Die meisten Organokatalysatoren können vier Klassen zugeordnet werden: Lewis-Basen, Lewis-Säuren, Brønsted-Basen oder Brønsted-Säuren.^[26] Hieraus ergeben sich vier unterschiedliche katalytische Zyklen, die in Abbildung 2 vereinfacht dargestellt sind. Für die vorliegende Dissertation ist der Lewis-Basen-katalysierte Reaktionszyklus am bedeutendsten, der durch den nucleophilen Angriff der Lewis-Base (B:) auf ein Substrat (S) beginnt. Nach einer Reaktion, der zum Komplex zwischen Lewis-Base und Produkt (P) führt, wird die Lewis-Base unter Freisetzung des Produktes regeneriert. Der Lewis-Säuren-katalysierte Zyklus ähnelt dem vorher beschriebenen. „Die Brønsted-Säuren- bzw. Brønsted-Basen-katalysierten Reaktionszyklen werden hingegen durch eine (teilweise) Protonierung bzw. Deprotonierung eingeleitet.“^[26]

1. Aspekte der Organokatalyse

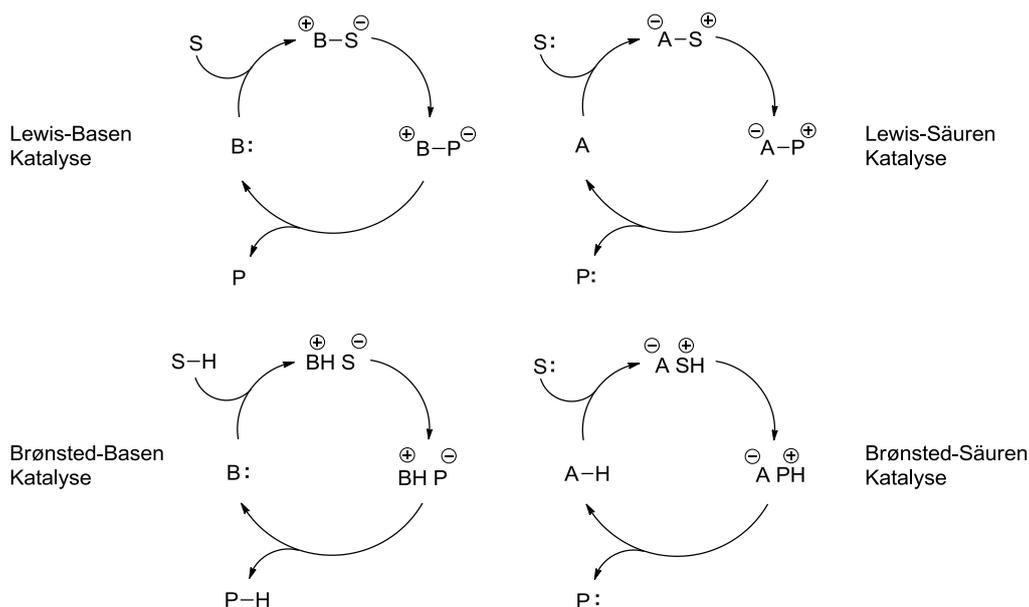


Abb. 2 Schematisch dargestellte organokatalytische Zyklen (S = Substrat, P = Produkt, A = Säure, B = Base).

Organokatalysatoren können die Verwendung von Metallen bzw. metallhaltigen Verbindungen ersetzen, was die Organokatalyse zu einem reizvollen Thema macht. In den vergangenen Jahren ist diese verstärkt Bestandteil der Forschungen geworden, was an der deutlich gestiegenen Anzahl an Publikationen deutlich wird. In Abbildung 3 ist der Verlauf der vergangenen zwölf Jahre aufgeführt.¹ Man erkennt, dass die Anzahl der Publikationen deutlich zugenommen hat. Es ist zu vermuten, dass auch in den kommenden Jahren dieser Bereich einen wesentlichen Stellenwert in der Forschung einnehmen bzw. behalten wird.

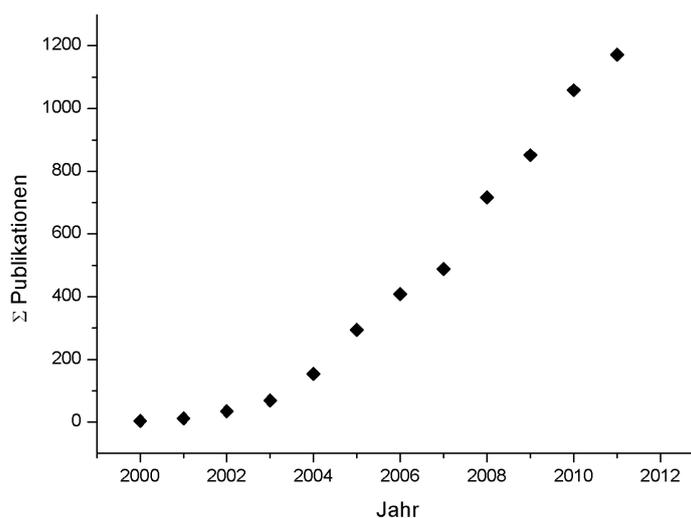


Abb. 3 Anzahl der Publikationen im Bereich der Organokatalyse der letzten zwölf Jahre.¹

¹ Ermittelt mittels "Sci-Finder" und dem Suchbegriff Organocatalysis (Concept).

Organokatalytische Prozesse sind bereits weit vor dem aktuellen Jahrhundert angewendet worden. Als eine der ersten Reaktionen in diesem Bereich gilt die cyanid-katalysierte Benzoin-Addition von Wöhler und Liebig aus dem Jahr 1832.^[27] Zu dieser Zeit wurde noch nicht auf die Vorteile von Organokatalysatoren im Vergleich zu metallhaltigen Katalysatoren geachtet. Organokatalysatoren überzeugen häufig durch geringere Kosten, niedrigere Toxizität und höhere Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Daher soll nachfolgend detaillierter auf organokatalytische Prozesse eingegangen werden. Dabei erfolgt die Anordnung in steigender Komplexität, von einfachen Modellreaktionen (Kapitel 1.1) zu vollständigen katalytischen Zyklen (Kapitel 1.2).

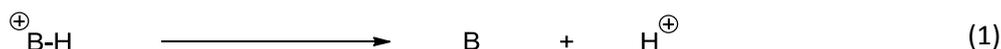
1.1 Einstufige Reaktionen

Lewis-Basen-katalysierte Reaktionen beginnen zumeist mit dem Angriff eines Nucleophils auf ein Elektrophil. Letzteres stellt oftmals ein Substrat dar, wobei das Nucleophil hingegen häufig als Katalysator fungiert. Dieser erste Reaktionsschritt lässt sich mittels theoretischen oder experimentellen bzw. mittels kinetischen oder thermodynamischen Ansätzen untersuchen. Alle Vorgehensweisen eint der Wunsch, die zum Teil komplexen Katalyse-Zyklen besser zu verstehen und Aussagen bzgl. der Reaktivität oder Selektivität treffen zu können. Aus diesem Grunde kommen bei den unterschiedlichen Ansätzen Modellelektrophile zum Einsatz, die eine systematische Untersuchung verschiedener Nucleophile ermöglichen.

1.1.1 Theoretische Affinitätsdaten von Nucleophilen

Das Ziel von quantenchemischen Berechnungen ist oftmals das bessere Verständnis von organokatalytischen Reaktionen. Idealerweise gelingt es, Katalysatoren sowie Reaktionsbedingungen bereits vorab zu modellieren und zu optimieren. Mit immer leistungsfähigeren Computern ist es inzwischen möglich, relevante Teilaspekte oder sogar gesamte Reaktionszyklen quantenchemisch zu untersuchen. Hier soll auf einige Arbeiten verwiesen werden, so auch auf Beiträge im Bereich der Reaktivität von Cinchona-Alkaloiden,^[28] der Aldol-Reaktion,^[29] der Nitromethan-Addition an α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[29,30] oder des Mechanismus der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion.^[31] Eine umfassende Übersicht kann der Sonderausgabe von *Chemical Reviews* (2007)^[32-44] aber auch den Arbeiten von K. Houk und Kollegen entnommen werden.^[45] Es bleibt jedoch festzuhalten, dass es aktuell nicht möglich scheint vollständig komplexe Reaktionszyklen für alle Kombinationen an Reaktanden, Lösemitteln und Katalysatoren zu berechnen. Dies erschwert sich insbesondere bei flexiblen Systemen, da diese besonders große Konformationsräume aufweisen.^[31] Daher ist es wünschenswert, einzelne Teilaspekte einer organokatalytischen Reaktionen, wie z. B. den Angriff eines Nucleophils auf ein Elektrophil, separat zu untersuchen. Ein möglicher Ansatz hierfür sind Protonenaffinitäten (in der Gasphase), deren zugrunde liegende Reaktionsgleichung nach massenspektrometrischer Definition nachfolgend abgebildet ist:

1.1.1 Theoretische Affinitätsdaten von Nucleophilen



Das Addukt aus Base (B) und Proton wird in die einzelnen Komponenten gespalten, was in der Gasphase stets positive, endotherme/endergone Werte liefert. Der entscheidende Nachteil dieser Betrachtungen ist die Verwendung eines Protons als Modell-Elektrophil. In organokatalytischen Prozessen erfolgt zu Beginn meistens ein Angriff des Katalysators auf ein kohlenstoffbasiertes, elektrophiles Zentrum. Um diesem Umstand zu berücksichtigen, wird das einfachste kohlenstoffbasierte Elektrophil gewählt: das Methylkation. Somit verändert sich die, den Berechnungen zugrunde liegende, Gleichung wie folgt:



Im Zuge der quantenchemischen Berechnungen wird der Enthalpieunterschied bei einer Temperatur von 298 K ermittelt (ΔH_{298}), was eine thermodynamische Kenngröße darstellt. Als einfaches Beispiel eines Nucleophils soll Trimethylphosphan gezeigt werden, dessen Gleichung für die Methylkationen-Affinität (MCA) in Gleichung (3) gezeigt ist:



Es hat sich gezeigt, dass MCA-Werte zur Beschreibung katalytischer Prozesse anderen Deskriptoren, wie den bereits erwähnten Protonen-Affinitäten, überlegen sind.^[46] Es existieren nur wenige experimentelle Daten im Bereich der Methylkationen-Affinitäten.^[47] Dies verstärkt das Bestreben selbige quantenchemisch zu berechnen. Eine theoretische Methode zur annähernden Reproduktion der experimentellen Daten ist literaturbekannt.^[48] Methylkationen-Affinitäten sind stets positive Werte, die in Kilojoule pro Mol angegeben werden. Typische MCA-Werte betragen 500 bis 700 kJ/mol, wobei ein höherer Wert eine größere Lewis-Basizität angibt.

Methylkationen als Modell-Elektrophile geben nur bedingt den sterischen Anspruch typischer, in synthetischen Experimenten verwendeter, Elektrophile wieder. Daher gibt es Ansätze, das Elektrophil zu vergrößern und andere kohlenstoffbasierte Substrate zu verwenden. Eine Möglichkeit stellt das Benzhydrylkation dar (siehe Abbildung 4), dessen Größe gegenüber dem Methylkation deutlich gesteigert ist.^[49]

1.1.2 Modell-Elektrophile: Benzhydrylkationen und Chinonmethide

Die zuvor diskutierten quantenchemischen Möglichkeiten der Affinitätswerte basieren auf Berechnungen in der Gasphase. Organokatalytische Prozesse werden allerdings meistens in Lösung durchgeführt. Diesem Aspekt werden die Nucleophilie- und Elektrophilie-Parameter nach Mayr gerecht. Seine Arbeiten erlauben erstmalig die Nucleophilie (oder Elektrophilie) quantitativ zu beschreiben und basieren auf Gleichung (4). Es konnte gezeigt werden, dass diese Gleichung für unterschiedliche Nucleophile angewendet werden können, so auch für Alkene, Aromaten, Silyl-Enol-Ether, Enamine, stickstoff-, sauerstoff- und phosphorbasierte Nucleophile.^[50-57]

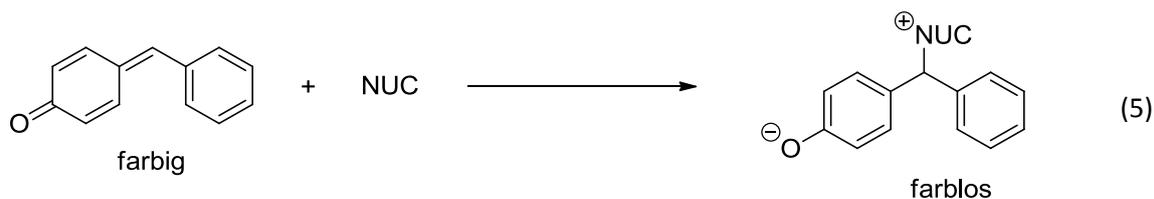
$$\log k_{20^\circ\text{C}} = s_N (N + E) \quad (4)$$

Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ist vom Nucleophilie-Parameter 'N', dem Elektrophilie-Parameter 'E' und dem nucleophilieabhängigen Steigungsparameter 's_N' abhängig. Zur Untersuchung von Nucleophilen (NUC) kommen Referenz-Elektrophile zum Einsatz. Hierbei finden sowohl Chinonmethide als auch Benzhydrylkationen Verwendung (vgl. Abbildung 4).



Abb. 4 Generelle Struktur der Chinonmethide (links) und Benzhydrylkationen (rechts).

Die kinetischen Untersuchungen bzgl. der Nucleophilie- und Elektrophilie-Parameter erfolgen UV/Vis-spektroskopisch. Hierbei können unterschiedliche Lösemittel verwendet werden, so auch Wasser, Dichlormethan, Acetonitril und andere. Generell besitzen Benzhydrylkationen höhere Reaktivitäten als Chinonmethide, wobei die Reaktivität durch die Wahl der Substituenten stark beeinflusst werden kann. Die untersuchten Reaktionen sind einstufige Additionsreaktionen, die in Gleichung (5) und (6) für beiden Klassen der Referenz-Elektrophile gezeigt sind.



Organokatalytische Prozesse besitzen, in Analogie zu den Gleichungen (5) und (6), zumeist einen einleitenden Schritt, bei dem das Nucleophil (NUC) ein Elektrophil angreift. Dieser erste Schritt muss nicht notwendigerweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Reaktion sein. Dennoch wird deutlich, dass sich die Untersuchungen von Nucleophilen mit Benzhydrylkationen und Chinonmethiden ideal dafür eignen, um den ersten Abschnitt eines Reaktionszyklus besser verstehen zu können, da sie den ersten Schritt darstellen. Neben kinetischen Untersuchungen und Bestimmungen von Geschwindigkeitskonstanten ist es auch möglich thermodynamische Experimente durchzuführen, die sich mit der Lage des Gleichgewichtes beschäftigen. Erkenntnisse bzgl. der Gleichgewichtskonstante von Katalysator und elektrophilem Substrat können von entscheidender Bedeutung für das Verständnis des Reaktionszyklus sein.

Mit Ergebnissen bzgl. der kinetischen und/oder thermodynamischen Eigenschaften von Nucleophilen bzw. Katalysatoren kann der Schritt hin zu komplexeren Reaktionen und Reaktionsmechanismen gewagt werden.

1.2 Mehrstufige Reaktionen

Es existieren inzwischen zahlreiche Reaktionen, die durch verschiedenste Organokatalysatoren ermöglicht werden. Ihr jeweiliger Mechanismus ist meistens komplizierter als die in Abbildung 2 angegebenen. Exemplarisch soll auf die L-Prolin vermittelte enantioselektive Aldolreaktion verwiesen werden, deren Mechanismus in Abbildung 5 gezeigt ist.

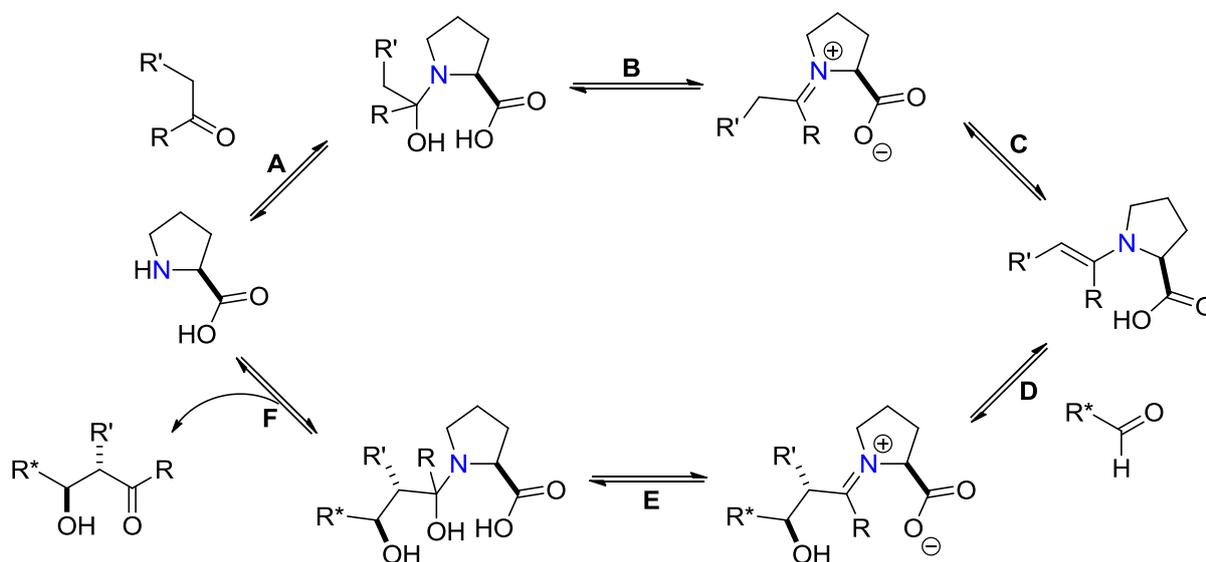


Abb. 5 Von B. List vorgeschlagener Mechanismus der enantioselektiven Aldolreaktion.^[58]

Der gezeigte Mechanismus beginnt mit dem Angriff des L-Prolins auf die Carbonylgruppe (Schritt A) des Substrats, gefolgt von der Bildung eines Iminiumions (Schritt B) und eines Enamins (Schritt C). Nach dem Angriff auf das zweite Substrat (Schritt D) entsteht erneut ein Iminiumion, welches mittels Hydrolyse (Schritt E) zur Freisetzung des Produkts und zur Regeneration des Katalysators führt (Schritt F). Die gezeigte Reaktion liefert, wie im Falle des verwendeten Prolin-Derivats von Raj und Singh, gute Ausbeuten und hohe Enantiomerenüberschüsse:

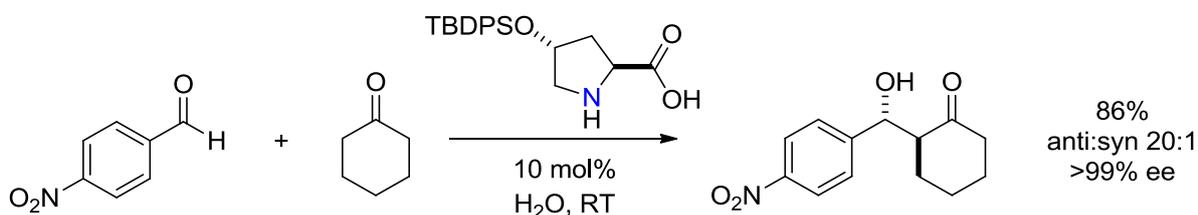


Abb. 6 Enantioselektive Aldolreaktion nach Raj und Singh.^[59]

Die Aldolreaktion ist von Interesse, da sie zur Knüpfung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen führt. Dies ist ebenso mit zahlreichen weiteren Reaktionen möglich, so auch der Morita-Baylis-Hillman Reaktion (MBH) bzw. der *aza*-Variante der Morita-Baylis-Hillman Reaktion (*aza*MBH).

1.2.1 Die (aza-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion

Die Morita-Baylis-Hillman (MBH) Reaktion ist, ebenso wie die *aza*-Variante (*aza*MBH), eine nützliche Reaktion, um neue C-C-Bindungen zwischen Reaktanden zu knüpfen. Als Substrate finden Michael-Akzeptoren in Kombination mit Aldehyden (MBH) oder mit Iminen (*aza*MBH) Verwendung. Als Katalysatoren werden zumeist Phosphane, tertiäre Amine oder Pyridine eingesetzt. Obwohl die Reaktion bereits vor vier Jahrzehnten entdeckt wurde, ist sie immer noch Bestandteil aktueller Forschungen.^[7,60-73] Beim Mechanismus (vgl. Abbildung 7) wird davon ausgegangen, dass der Katalysator den Michael-Akzeptor angreift und sich ein zwitterionisches Intermediat (I) bildet. Dieses wiederum kann den Aldehyd (bei der MBH) bzw. das Imin (bei der *aza*MBH) angreifen und ein zweites zwitterionisches Intermediat (II) entsteht. Nach einer Protonenwanderung zum Intermediat (III) kommt es zur Abspaltung des Katalysators unter Freisetzung des Produkts.^[74-76]

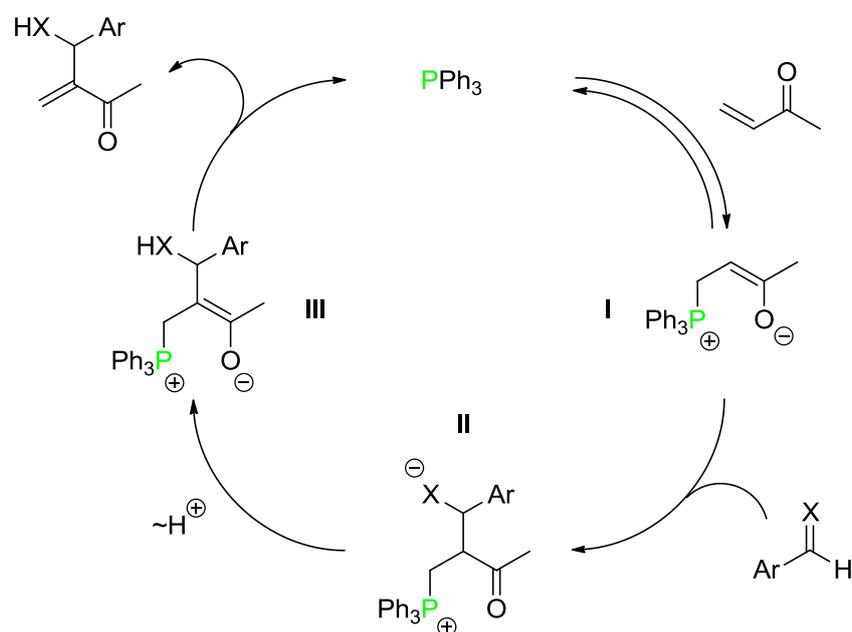


Abb. 7 Reaktionsmechanismus der MBH- (X = O) und der *aza*MBH-Reaktion (X = NR) mit Methylvinylketon als Michael-Akzeptor und Triphenylphosphan als Katalysator.

Literaturbekannte Forschungen erlauben den Rückschluss, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Mechanismus der Angriff des Enolats (I) auf das Aldehyd bzw. Imin ist.^[77] Neben kinetischen Untersuchungen existieren auch Untersuchungen zur Bildung unerwarteter Produkte. So kann für einige ausgewählte Fälle die Existenz eines doppelten *aza*MBH-Produktes beobachtet werden.^[78] Dies ist in Abbildung 8 mit Phenylvinylketon als Michael-Akzeptor und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Katalysator dargestellt.

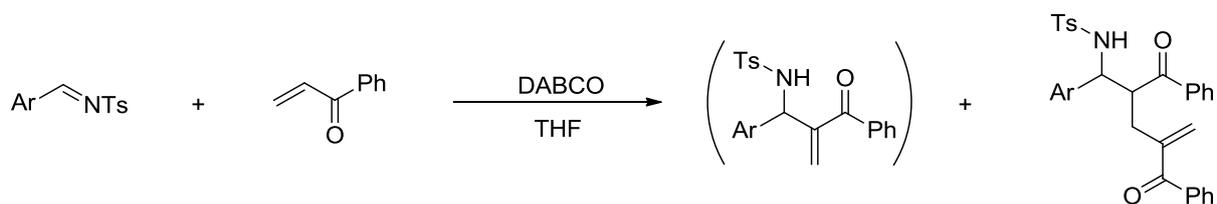


Abb. 8 "Doppelte" *aza*MBH Reaktion nach Shi et al.^[78]

1.2.1 Die (*aza*-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion

Da die Bildung des zweifachen azaMBH-Produktes eine Ausnahme darstellt, soll auf das Standardprodukt, eine hoch funktionalisierte Verbindung, hingewiesen werden. Dieses Produkt ermöglicht den Aufbau von komplexen Strukturen und findet auch in der Totalsynthese von Naturstoffen Anwendung. Die DABCO-katalysierte MBH-Reaktion ausgehend von Benzaldehyd und Methylacrylat stellt die Startreaktion zur Synthese von Leiocarpin A dar. Letztere ist in Abbildung 9 dargestellt.

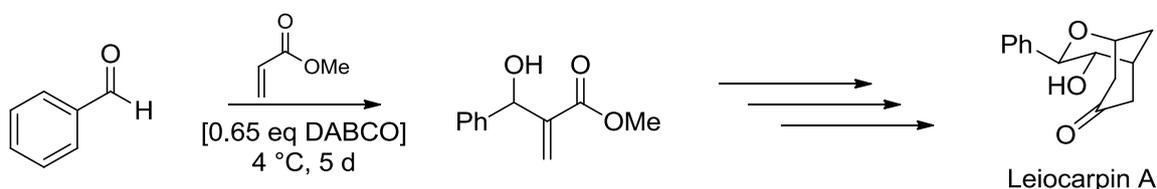


Abb. 9 Synthese des Leiocarpin A nach Coehlo et al.^[79]

Aus vorherigem Beispiel erkennt man die Vielseitigkeit der MBH-Reaktion, wobei diese stellvertretend für zahlreiche organokatalytische Reaktionen stehen soll. Letztere sind in ihren Mechanismen zum Teil recht komplex, wobei sich aktuelle Forschungen nicht nur auf solche Fälle konzentrieren. Selbst scheinbar einfache Reaktionen wie Hydrierungen können in den Fokus des Interesses gelangen, wenn sich mittels ungewohnter Katalysatoren neue Möglichkeiten eröffnen.

1.2.2 Frustrierte Lewis-Paare

Nach der soeben diskutierten (*aza*-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion, deren Entdeckung inzwischen vier Jahrzehnte zurück liegt, wird der Fokus dieses Abschnitts auf einer neueren Entwicklung im Bereich der Organokatalyse liegen. Hierbei handelt es sich um frustrierte Lewis-Paare (FLP), die aus sterisch anspruchsvollen Lewis-Säuren / Lewis-Basen bestehen. Das Konzept von Lewis-Säuren (LS) und Lewis-Basen (LB) geht auf G. N. Lewis zurück.^[80] Aus der Kombination von sterisch anspruchsvollen LS/LB resultiert, dass die beiden Reaktionspartner durch sterische Interaktion nicht die Bindung ausbilden können, die den elektronischen Gegebenheiten entspräche. Es kommt nicht zu einer regulären dativen Bindung, sondern zur Verlängerung des Abstandes der zentralen Atome. Die Chemie dieser frustrierten Lewis-Paare wird maßgeblich durch diese "Frustration" bestimmt und wird nachfolgend näher beleuchtet. Zuvor soll jedoch auf die Grundstruktur und dessen Verwandten, die frustrierten Lewis-Paare, verwiesen werden. Das Addukt aus dem einfachsten Phosphan (PH_3 , Lewis-Base) und dem einfachsten Boran (BH_3 , Lewis-Säure) stellt die Stammverbindung aller Phosphan-Boran-Komplexe dar und ist Grundlage von Forschungen seit Mitte des letzten Jahrhunderts.^[81] Konzeptionell von dieser Stammverbindung ausgehend wurden bereits vor etwa sechzig Jahren methylierte Derivate hergestellt und untersucht, so auch die Boran-Addukte des Trimethyl-, des Dimethyl- und des Monomethylphosphans (siehe Abbildung 10).^[82]

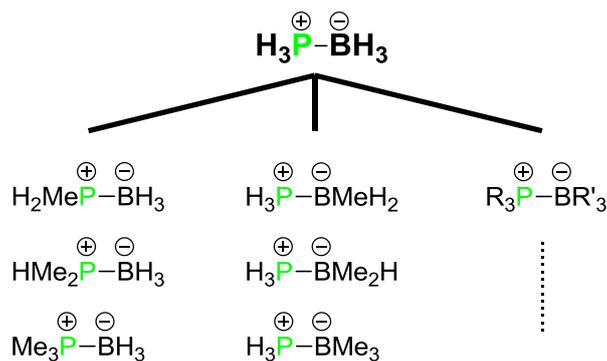


Abb. 10 Phosphan-Boran-Komplexe: Stammverbindung und Derivate.

Die zuletzt genannten Komplexe besitzen, ebenso wie die Stammverbindung, keine sterisch bedingten "Frustrationen", da die am Phosphor- und Boratom gebundenen Substituenten hierfür zu klein sind. Triphenylphosphan PPh_3 bildet hingegen mit dem perfluorierten Triphenylboran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein frustriertes Lewis-Paar:

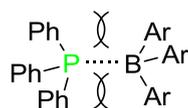


Abb. 11 Struktur eines typischen Vertreters der frustrierten Lewis-Paare (Ar = C_6F_5).

Frustrierte Lewis-Paare sind in der Lage kleine Moleküle zu aktivieren, die dann zur Reaktion eingesetzt werden können. Das mit Abstand wichtigste Molekül, das mittels FLP aktiviert wird, ist Wasserstoff (H_2). Der Einsatz von frustrierten Lewis-Paaren ermöglicht die metallfreie Reduktion von diversen Substraten, so auch Iminen, Enaminen und Silylenolethern.^[83,84] Die genannten Reaktionen sind schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

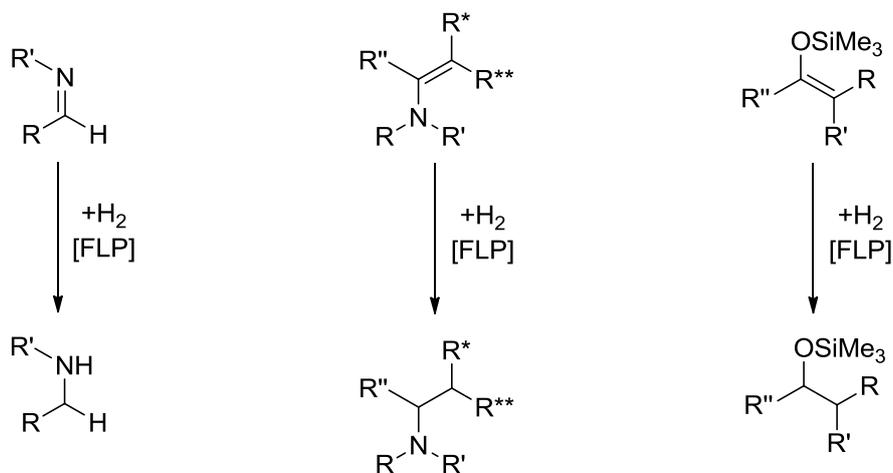


Abb. 12 Die Reduktion von Iminen (links), Enaminen (Mitte) und Silylenolethern (rechts) durch Wasserstoff mittels frustrierter Lewis-Paare.

Der Vorteil der FLP liegt in der Vermeidung von Metallreagenzien, die z. B. Palladium, Platin, Rhodium, Iridium oder Nickel enthalten. Die metallkatalysierten Hydrierungen sind etablierte Reaktionen im Bereich der Chemie.^[85-93] Hingegen ist die Chemie der frustrierten Lewis-Paare immer noch Bestandteil der jüngeren Forschung, wobei dies sowohl experimentelle als auch theoretische Beiträge einschließt.^[94-101] Dabei beschäftigen sich theoretische Arbeiten häufig mit Modellsystemen von überschaubarer Größe, die selbst nur bedingt den frustrierten Lewis-Paaren zuzuordnen sind. Experimentelle Arbeiten hingegen bedienen sich an verschiedenen Molekülen, die alle den Erfordernissen des sterischen Anspruchs genügen. Das Zusammenführen der zwei Forschungsrichtungen stellt eine Herausforderung dar, da aktuell noch keine allgemein-gültige Definition bzw. verlässliche quantitative Beschreibung der "Frustration" existiert. Dies wäre jedoch Voraussetzung, um die unterschiedlichen Reaktionen besser zu verstehen, sowie Vorhersagen bzgl. des Reaktionsverhaltens und der Reaktionsgeschwindigkeit zu ermöglichen. In Kapitel 2.5 soll auf bereits existierende Ergebnisse theoretischer Arbeiten eingegangen und diese auf größere, realistischere Systeme ausgedehnt werden.

1.3 Zielsetzung

Das Hauptziel dieser Dissertation ist es in verschiedenen Bereichen der Organokatalyse Beiträge zum besseren Verständnis von katalytischen Vorgängen zu leisten. Hierbei sollen quantenchemische Berechnungen als solide und breite Basis dienen und durch zielgerichtete kinetische Studien ergänzt werden. Daher ist ein wesentliches Merkmal dieser Dissertation das Zusammenführen von experimentellen und theoretischen Ergebnissen. Dies soll vor allem im Bereich "Reaktionen von Nucleophilen mit Benzhydrylkationen" (Kapitel 2.2) und im Bereich "(aza-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion" (Kapitel 2.3) geschehen, wobei der Abschnitt "Theoretische Affinitätsdaten von Phosphanen" (Kapitel 2.1) die theoretische Grundlage für die zuvor genannten Kapitel bildet. Die Kombination von theoretischen Untersuchungen mit zum Teil unterschiedlichen kinetischen Experimenten soll es ermöglichen gezielt in die Durchführung von Experimenten einzugreifen, wobei der Hauptaspekt hierbei auf der Auswahl und dem Design der Katalysatoren liegen wird. Dabei steht die Suche nach dem Optimum im Vordergrund: stabile und leicht handhabbare Katalysatoren einerseits und aktive bzw. effiziente Katalysatoren andererseits.

Literatur:

- [1] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243–4244.
- [2] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569–583.
- [3] M. R. Heinrich, H. S. Klisa, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4975–4977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4826–4828.
- [4] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 901–907.

- [5] E. Larionov, H. Zipse, *WIREs Comp. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 601–619.
- [6] Z. Zhang, J. Gao, F. Wang, J. Xu, *Molecules* **2012**, *17*, 3957–3968.
- [7] A. B. Baylis, M. E. D. Hillman, *Deutsches Patent* **1972**, 2155113.
- [8] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs. Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57.
- [9] G. Masson, C. Housseman, J. Zhu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4698–4712.
- [10] R. Chebolu, S. V. Chankeshwara, A. K. Chakraborti, *Synthesis* **2008**, *9*, 1448–1454.
- [11] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *13*, 492–493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 496–497.
- [12] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615–1621.
- [13] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.
- [14] B. List, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573–5590.
- [15] A. Córdova, S.-I. Watanabe, F. Tanaka, W. Notz, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1866–1867.
- [16] P. R. Schreiner, A. Wittkopp, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 217–220.
- [17] A. Wittkopp, P. R. Schreiner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 407–414.
- [18] T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12672–12673.
- [19] Y. Sohtome, A. Tanatani, Y. Hashimoto, K. Nagasawa, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5589–5592.
- [20] C.-L. Cao, M.-C. Ye, X.-L. Sun, Y. Tang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2901–2904.
- [21] A. Alix, C. Lalli, P. Retailleau, G. Masson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10389–10392.
- [22] Z. Sun, G. A. Winschel, A. Borovika, P. Nagorny, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8074–8077.
- [23] H. Zhang, X. Wen, L. Gan, Y. Peng, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2126–2129.
- [24] L. Song, Q.-X. Guo, X.-C. Li, J. Tian, Y.-G. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1899–1902.
- [25] D. Huang, H. Wang, F. Xue, H. Guan, L. Li, X. Peng, Y. Shi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6350–6353.
- [26] J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719–724.
- [27] F. Wöhler, J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249.
- [28] M. Baidya, M. Horn, H. Zipse, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7157–7164.
- [29] S. Schenker, C. Schneider, S. B. Tsovoeva, T. Clark, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3586–3595.
- [30] M. Bruvoll, T. Hansen, E. Uggerud, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 206–213.

- [31] B. Maryasin, *Dissertation LMU München* **2011**.
- [32] B. List (Editor), *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413–5883.
- [33] A. Erkkilä, I. Majander, P. M. Pihko, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5416–5470.
- [34] S. Mukherjee, J. W. Yang, S. Hoffman, B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471–5569.
- [35] R. P. Wurz, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5570–5595.
- [36] M. J. Gaunt, C. C. C. Johansson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5596–5605
- [37] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [38] T. Hashimoto, K. Maruoka, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5656–5682.
- [39] I. Atodiresei, I. Schiffrers, C. Bolm, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5683–5712.
- [40] A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713–5743.
- [41] T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744–5758.
- [42] E. A. C. Davie, S. M. Mennen, Y. Xu, S. J. Miller, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5759–5812.
- [43] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- [44] E. M. McGarrigle, E. L. Myers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5841–5883.
- [45] P. H.-Y. Cheong, C. Y. Legault, J. M. Um, N. Çelebi-Ölçüm, K. N. Houk, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5042–5137.
- [46] Y. Wei, N. Sastry, H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3473–3477.
- [47] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69, Juni **2005**.
- [48] Y. Wei, T. Singer, H. Mayr, G. N. Sastry, H. Zipse, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 291–297.
- [49] F. Brotzel, B. Kempf, T. Singer, H. Zipse, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 336–345.
- [50] T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512.
- [51] B. Kempf, A. R. Ofial, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77.
- [52] B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2209–2218.
- [53] M. Patz, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
- [54] H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 584–595.
- [55] J. Ammer, M. Baidya, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1029–1035.

- [56] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3629–3634.
- [57] B. Kempf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 917–927.
- [58] B. List, *Chem. Commun.* **2006**, 819–824.
- [59] M. Raj, V. K. Singh, *Chem. Commun.* **2009**, 6687–6703.
- [60] D. Basavaiah, A. J. Rao, T. Satyanarayana, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 811–892.
- [61] D. Basavaiah, K. V. Rao, R. J. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1581–1588.
- [62] G. Masson, C. Housseman, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4614–4628.
- [63] Y.-L. Shi, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2905–2916.
- [64] V. Singh, S. Batra, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4511–4574.
- [65] J. Mansilla, J. M. Saa, *Molecules* **2010**, *15*, 709–734.
- [66] V. Declerck, J. Martinez, F. Lamaty, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1–48.
- [67] D. Basavaiah, B. S. Reddy, S. S. Badsara, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5447–5674.
- [68] M. Shi, Y.-M. Xu, *Chem. Commun.* **2001**, 1876–1877.
- [69] V. K. Aggarwal, A. M. M. Castro, A. Mereu, H. Adams, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1577–1581.
- [70] Y.-M. Xu, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 417–425.
- [71] G.-L. Zhao, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9975–9984.
- [72] V. K. Aggarwal, A. Mereu, G. J. Tarver, R. McCague, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7183–7189.
- [73] X. Tang, B. Zhang, Z. He, R. Gao, Z. He, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2007–2017.
- [74] P. Buskens, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16762–16763.
- [75] I. T. Raheem, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1701–1708.
- [76] T. Yukawa, B. Seelig, Y. Xu, H. Morimoto, S. Matsunaga, A. Berkessel, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11988–11992.
- [77] V. K. Aggarwal, S. Y. Fulford, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1706–1708.
- [78] M. Shi, Y.-M. Xu, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4784–4790.
- [79] P. H. S. Paioti, F. Coelho, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6180–6184.
- [80] G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**.
- [81] E.L. Gamble, P. Gilmont, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 717–721.
- [82] A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3872–3877.

- [83] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.
- [84] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [85] R. Adams, V. Voorhees, R. L. Shriner, *Org. Synthesis* **1928**, *8*, 92–97.
- [86] K. Folkers, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1145–1154.
- [87] R. Mozingo, *Org. Synthesis* **1946**, *26*, 77–81.
- [88] D. Starr, R. M. Hixon, *Org. Synthesis* **1936**, *16*, 77–80.
- [89] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446–450.
- [90] S. Nishimura, T. Onoda, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1960**, *33*, 1356–1359.
- [91] S. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jp.* **1961**, *34*, 1544–1545.
- [92] R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1138–1145.
- [93] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711–1732.
- [94] J. S. Reddy, B.-H. Xu, T. Mahdi, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 5638–5649.
- [95] D. Palomas, S. Holle, B. Inés, H. Bruns, R. Goddard, M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9073–9082.
- [96] T. M. Gilbert, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9076–9055.
- [97] H. Li, M. Wen, G. Lu, Z.-X. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9091–9100.
- [98] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8272–8275.
- [99] D. M. Camainoni, B. Ginovska-Pangovsak, G. K. Schenter, S. M Kathmann, T. Autrey, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7228–7237.
- [100] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187.
- [101] B.-H. Xu, R. A. A. Yanez, H. Nakatsuka, M. Kitamura, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. As. J.* **2012**, *7*, 1347–1356.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Theoretische Affinitätsdaten von Phosphanen

Nachfolgend wird die übliche Herangehensweise zur Berechnung von Affinitätsdaten am Beispiel der Methylkationen-Affinitäten (MCA) dargestellt. Die MCA-Werte von Phosphanen entsprechen der Reaktionsenthalpie, der in Gleichung 7 gezeigten Dissoziationsreaktion.



Die MCA-Werte werden auf dem MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d) Niveau berechnet und geben die Affinität eines Phosphans zum kleinsten kohlenstoffbasierten Elektrophil wieder. Die Definition von MCA-Werten erfolgt in Analogie zur massenspektrometrischen Definition von Protonenaffinitäten. Das theoretische Niveau wird entsprechend gewählt, da gezeigt werden konnte, dass sich damit die MCA-Werte auf dem G3-Niveau für kleinere und mittlere Organokatalysatoren mit geringen Abweichungen reproduzieren lassen.^[1,2] In der Literatur existieren MCA-Werte auch mit abweichenden theoretischen Niveaus.^[3-10] So wurden z. B. die MCA-Werte von Edelgasatomen mit der Coupled-Cluster-Methode und großen Basissätzen (aug-cc-pV5Z) bestimmt.^[3] Aufgrund der Größe der, in dieser Dissertation zu untersuchenden, Lewis-Basen ist die zuletzt genannte Methode ungeeignet.

Als Näherung kann ein hoher MCA-Wert mit einer hohen Lewis-Basizität bzw. Nucleophilie gleichgesetzt werden. MCA-Werte sind stets positive Werte, die in Kilojoule pro Mol angegeben werden. Nachfolgend wird bei allen Affinitätsdaten auf die Angabe des positiven Vorzeichens verzichtet. Zur Bestimmung von MCA-Werten wird zu Beginn der Konformationsraum mittels MM3* Kraftfeld analysiert, welches im Programm MacroModel 9.7 implementiert ist.^[11] Anschließend werden die erhaltenen Konformationen auf dem theoretischen Niveau B98/6-31G(d) mittels dem Programm Gaussian03 reoptimiert.^[12] Nach der Frequenzanalyse, die zusammen mit der Optimierung die thermische Korrektur ergibt, steht zuletzt eine Einzelpunktberechnung auf dem MP2(FC)/6-31+G(2d,p) Niveau an. Die Frequenzanalyse sowie die Einzelpunktberechnung erfolgt ebenso mit Gaussian03. Die beschriebene Vorgehensweise lässt sich zusammengefasst als MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d) Niveau angeben und wird schematisch in Abbildung 13 gezeigt:

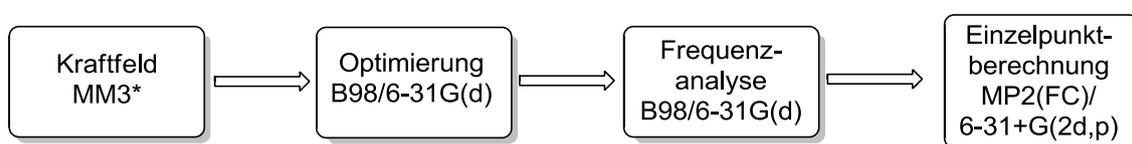


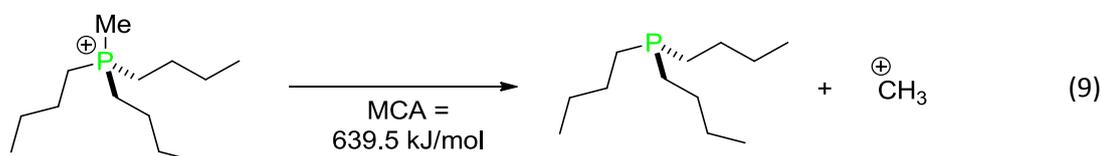
Abb. 13 Schematische Darstellung der Durchführung von MCA-Berechnungen.

Am Beispiel des einfachsten Phosphans, dem Trimethylphosphan PMe_3 (**P1**), soll die Berechnung eines MCA-Wertes veranschaulicht werden (vgl. Gleichung 8).



Auf dem MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d) Niveau ergeben sich folgende Enthalpien H_{298} (in Hartree): $\text{Me}_3\text{P}^+-\text{CH}_3$ (**P1Me**) -499.616902 , PMe_3 (**P1**) -460.069844 , CH_3^+ -39.316929 . Die Differenz der Enthalpien liefert für das Trimethylphosphan (**P1**) den MCA-Wert von 0.230128 Hartree bzw. 604.2 kJ/mol.

Vor allem im Bereich flexibler Systeme ist eine detaillierte Betrachtung des Konformationsraumes entscheidend. Dies soll nachfolgend für das Phosphan $\text{P}n\text{Bu}_3$ (**P2**) und das Addukt $\text{P}^+\text{CH}_3(n\text{Bu})_3$ (**P2Me**) exemplarisch besprochen werden. Nach der Konformationsanalyse erhält man 665 (Phosphan) bzw. 601 (Addukt) Konformationen. Nach quantenchemischer Optimierung und Anwendung eines Energiefensters von 10 kJ/mol verringert sich die Anzahl der Konformationen auf 139 (für **P2**) bzw. 94 (für **P2Me**).² Das Energiefenster ist notwendig, um energetisch hochliegende und somit irrelevante Strukturen zu separieren. Mit allen Konformationen innerhalb des Energiefensters werden weiterführende Berechnungen durchgeführt, wobei das Endergebnis einem Boltzmann-gemittelten Wert entspricht. Im Falle des Tri-*n*-butylphosphan (**P2**) erhält man auf diese Weise einen MCA-Wert von 639.5 kJ/mol (siehe Gleichung 9).



Dieser MCA-Wert basiert auf Berechnungen von über zweihundert Konformationen. Verwendet man hingegen nur jeweils die energetisch günstigste Konformation für das Phosphan und das Addukt, so erhält man einen MCA-Wert von 639.2 kJ/mol. Man erkennt augenblicklich den sehr geringen Unterschied zwischen den beiden Werten, wobei der Aufwand der Berechnung stark voneinander abweicht. Somit bleibt festzuhalten, dass der Vorteil der Boltzmann-Mittelung vieler Konformationen in diesem Fall gering ist. Dem muss hinzugefügt werden, dass es für die Genauigkeit der Berechnungen entscheidender ist, die jeweils energetisch günstigsten Konformationen zu "lokalisieren". Daher ist es unerlässlich, den Konformationsraum zu durchsuchen und das anfängliche Energiefenster nicht zu eng zu wählen. Ebenso interessant ist die Betrachtung der zwei energetisch niedrigsten Konformationen des $\text{P}n\text{Bu}_3$ (**P2**), die in Abbildung 14 abgebildet sind:

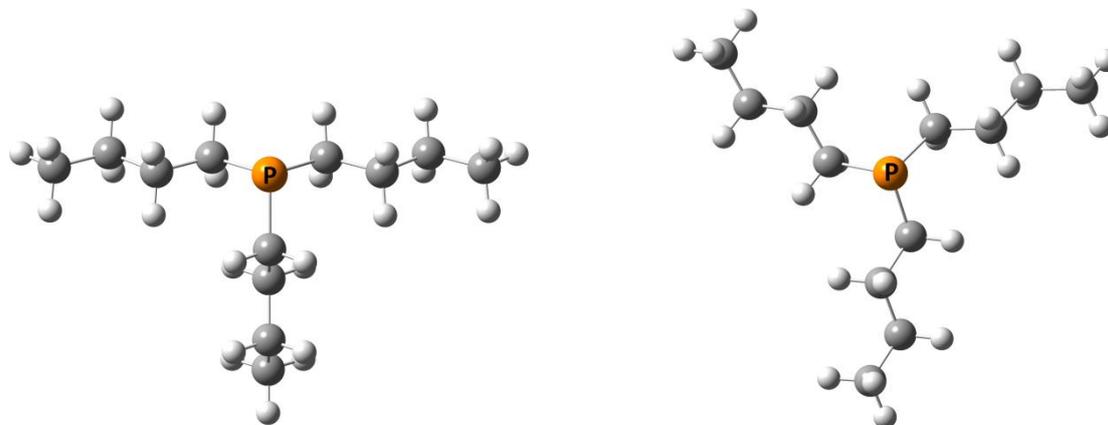


Abb. 14 Die zwei energetisch günstigsten Konformationen des $\text{P}n\text{Bu}_3$ (**P2**): $\Delta H_{298}(\text{MP2}) = 0.3$ kJ/mol.

² Bedingt durch den sehr großen Konformationsraum stellt diese Berechnung mit einem Energiefenster von 10 kJ/mol eine Ausnahme dar, da üblicherweise ein größeres Fenster (15 kJ/mol) genutzt wird.

Bei der Darstellung der günstigsten Konformation des Tri-*n*-butylphosphans (**P2**) ist, anders als beim Methylkationen-Addukt (**P2Me**), die Angabe nur einer Konformation nicht ausreichend. Dies hängt damit zusammen, dass es in Abhängigkeit von der verwendeten Methode Unterschiede bei den Energien bzw. Enthalpien gibt. Die erste Konformation ist um etwa 3 kJ/mol ungünstiger, sofern man die Totalenergie E_{tot} und die Enthalpie H_{298} auf B98-Niveau betrachtet. Hingegen ist selbige auf dem MP2-Niveau um 0.3 kJ/mol günstiger. Nicht nur die energetischen Abstände zwischen Konformationen sind vom gewählten theoretischen Niveau abhängig, sondern zum Teil auch die Abfolge der Konformationen. Dies soll durch nachfolgende Abbildung verdeutlicht werden, in der insgesamt sieben Konformationen berücksichtigt werden.

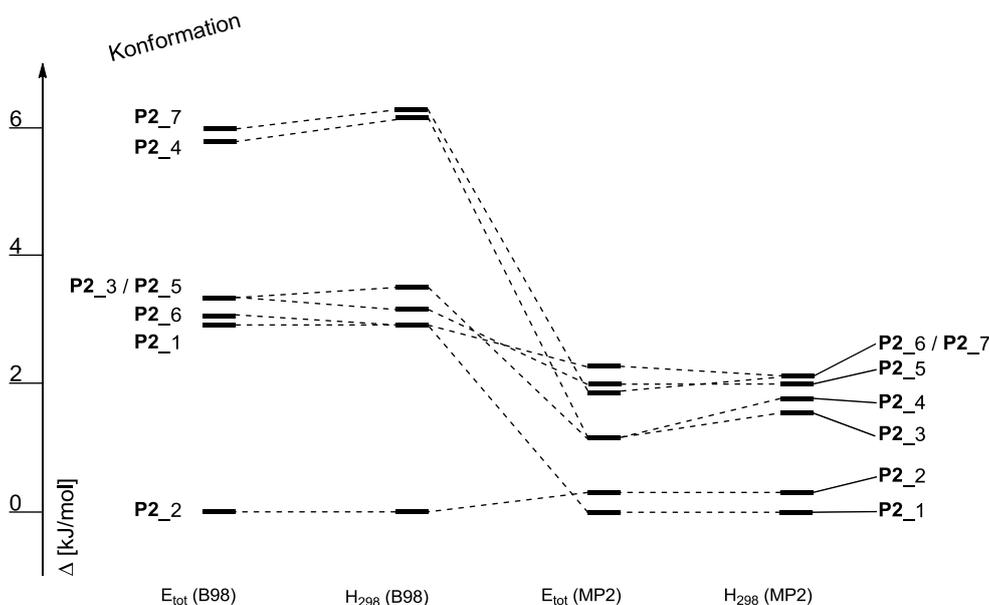


Abb. 15 Energetische Abfolge der sieben günstigsten Konformationen des $PnBu_3$ (**P2**).

Es scheint ein genereller Trend zu sein, dass die energetischen Unterschiede zwischen Konformationen auf höherem Niveau geringer werden. Jedoch gilt es zu berücksichtigen, dass sich die Unterschiede zwischen den B98- und den MP2-Berechnungen vergrößern können, sofern Systeme mit großen dispersiven Wechselwirkungen betrachtet werden. Im zuletzt genannten Fall ist ausschlaggebend, dass DFT-Methoden, wie die B98-Methode, disperse Wechselwirkungen nicht zufriedenstellend behandeln können.^[13] Die gezeigten Systeme dieser Dissertation sind im Vergleich mit einigen literaturbekannten Studien, so auch dem "Hexaphenylethan-Rätsel", strukturell bedingt weniger anfällig für die beschriebene Problematik der Vernachlässigung von Dispersion.^[14-16]

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

In Tabelle 1 sind die MCA-Werte unverzweigter Trialkylphosphane aufgeführt, wobei die gezeigte Abfolge strukturell bedingt ist und bei kurzkettigen Phosphanen beginnt.

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Tab. 1 MCA-Werte unverzweigter Trialkylphosphane.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe ₃ (P1)	604.2	PMe ₂ Et (P3)	610.5
PMeEt ₂ (P4)	616.1	PEt ₃ (P5)	622.5
PMe ₂ nPr (P6)	614.3	PMenPr ₂ (P7)	624.1
PnPr ₃ (P8)	633.6	PMe ₂ nBu (P9)	616.3
PMenBu ₂ (P10)	627.8	PnBu ₃ (P2)	639.5
PMe ₂ nPen (P11)	617.3	PMe ₂ nHex (P12)	617.7
PMe ₂ nHep (P13)	617.9	PMe ₂ nOct (P14)	618.1

Es ist deutlich erkennbar, dass längere Alkylketten zu einer Erhöhung des MCA-Wertes führen. Dies steht im Einklang mit dem Konzept induktiver Effekte von Alkylresten.^[17,18] Anhand der grafischen Darstellung der MCA-Werte aller Alkyldimethylphosphane wird der Einfluss eines Substituenten deutlich (siehe Abbildung 16).

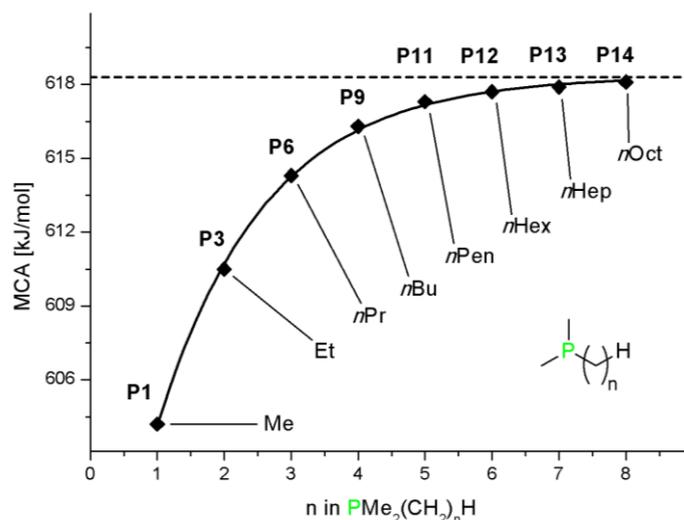


Abb. 16 MCA-Werte von Phosphanen der Formel PMe₂(CH₂)_nH mit unverzweigten Substituenten.

Der Verlauf der MCA-Werte der Alkyldimethylphosphane ist regelmäßig und lässt sich mit der nachfolgenden analytischen Funktion beschreiben:

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 618.3 - 26.5 \cdot 0.54^n \quad (R^2 = 0.9991) \quad (10)$$

Anhand von Abbildung 16 und Gleichung 10 erkennt man, dass es bei den MCA-Werten der Alkyldimethylphosphane zu einer Sättigung kommt. Der Anstieg der MCA-Werte ist beim Übergang der Methyl- zur Ethylgruppe ($\Delta_{\text{MCA}} = 6.3 \text{ kJ/mol}$) am größten und wird nachfolgend stetig geringer. Bei den letzten beiden Übergängen, Hexyl- zu Heptyl- und Heptyl- zu Octylgruppe, sind die Veränderungen der MCA-Werte nur noch gering ($\Delta_{\text{MCA}} = 0.2 \text{ kJ/mol}$). Bei einem Alkyldimethylphosphan PMe₂R mit einem unendlich langen, unverzweigten Rest sollte der MCA-Wert

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

618.3 kJ/mol betragen, welches einer Erhöhung von 14.1 kJ/mol, ausgehend vom Trimethylphosphan (**P1**), entspricht. Dies ist in Abbildung 16 mittels einer horizontalen gestrichelten Linie symbolisiert.

Neben dem Austausch jeweils einer Methylgruppe durch eine längere Alkylgruppe kann auch ein mehrfacher Austausch erfolgen. Dies wird mittels Abbildung 17 grafisch verdeutlicht.

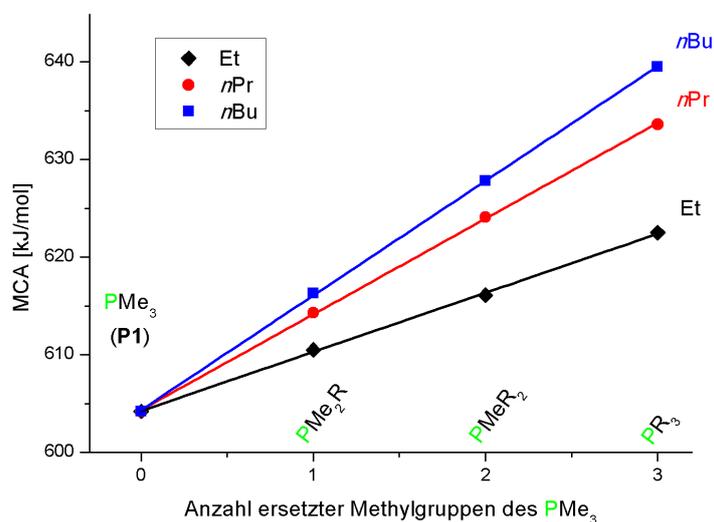


Abb. 17 MCA-Werte von Phosphanen mit unverzweigten Substituenten, ausgehend vom Trimethylphosphan.

Anhand vorangehender Grafik lässt sich erkennen, dass auch die Substitution mehrerer Methyl- durch Alkylgruppen einer Regelmäßigkeit folgt. Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden werden nachfolgend gezeigt ($R = \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$):

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 6.1x + 604.3 \quad (\text{Et}, \quad R^2 = 0.9991) \quad (11)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 9.8x + 604.4 \quad (n\text{Pr}, \quad R^2 = 0.9997) \quad (12)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 11.7x + 604.3 \quad (n\text{Bu}, \quad R^2 = 0.9998) \quad (13)$$

Es bleibt anhand der R^2 -Werte festzustellen, dass der Verlauf der MCA-Werte idealerweise mit einer jeweils linearen Funktion beschrieben werden kann.

Der Einfluss eines Alkylsubstituenten im Vergleich zur Methylgruppe lässt sich sowohl über die Analyse der Alkyldimethylphosphane PMe_2R , als auch über alle verfügbaren Phosphane $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 1, 2, 3$) angeben (siehe Tabelle 2). Bei den langkettigen Alkylgruppen (ab $n\text{Pen}$) wurde auf die Bestimmung der MCA-Werte für Dialkylmethyl- und Trialkylphosphane verzichtet, da die jeweiligen Konformationsräume hierfür zu groß sind. Die Herausforderung durch immense Konformationsräume wurde bereits anhand des Tri-*n*-butylphosphans (**P2**) erläutert (siehe Seite 20f.).

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Tab. 2 Einfluss verschiedener Alkylsubstituenten auf den MCA-Wert von Trialkylphosphanen ausgehend vom Trimethylphosphan PMe_3 (**P1**).

Substituent	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{a}}$ [kJ/mol]	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{b}}$ [kJ/mol]
Et	+6.3	+6.1
<i>n</i> Pr	+10.1	+9.8
<i>n</i> Bu	+12.1	+11.7
<i>n</i> Pen	+13.1	—
<i>n</i> Hex	+13.5	—
<i>n</i> Hep	+13.7	—
<i>n</i> Oct	+13.9	—

^a Werte anhand einfach substituierter Phosphane.

^b Gemittelte Werte anhand ein-, zwei- und dreifach substituierter Phosphane.

Es ist zu erkennen, dass der Unterschied der Δ_{MCA} -Werte bei beiden Vorgehensweisen gering ist. Durch die in Abbildung 17 gezeigte Additivität von Substituenteneffekten kann anhand von Gleichung 10 der maximale MCA-Wert unverzweigter Trialkylphosphane bestimmt werden. Der maximale Einfluss eines Alkylsubstituenten wurde mit +14.1 kJ/mol ((618.3 – 604.2) kJ/mol) ermittelt. Somit wäre der MCA-Wert für ein Phosphan mit unendlich langen, unverzweigten Substituenten bei 646.5 kJ/mol ((3 · 14.1 + 604.2) kJ/mol), wobei Trimethylphosphan erneut den Ursprung darstellt.

Die gezeigten Analysen werden nachfolgend auch für Phosphane mit cyclischen Substituenten durchgeführt. In Tabelle 3 sind die MCA-Werte der zuletzt genannten Phosphane aufgeführt, wobei sich die gezeigte Abfolge an den Ringgrößen orientiert.

Tab. 3 MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit cyclischen Substituenten.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_2cPr (P15)	607.2	PMecPr_2 (P16)	611.8
PcPr_3 (P17)	621.1	PMe_2cBu (P18)	616.7
PMecBu_2 (P19)	628.7	PcBu_3 (P20)	638.5
PMe_2cPen (P21)	620.4	PMecPen_2 (P22)	637.1
PcPen_3 (P23)	650.8	PMe_2cHex (P24)	621.9
PMecHex_2 (P25)	641.0	PcHex_3 (P26)	655.7
PMe_2cHep (P27)	624.9	PMe_2cOct (P28)	626.1
PMe_2cNon (P29)	627.8	PMe_2cDec (P30)	628.9

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

In Analogie zu vorherigen Analysen besitzt die Größe und Anzahl der cyclischen Alkylsubstituenten, die am Phosphoratom gebunden sind, einen direkten Einfluss auf die Höhe der resultierenden MCA-Werte. Die grafische Darstellung eines cyclischen Substituenten der Alkyldimethylphosphane erfolgt in Abbildung 18.

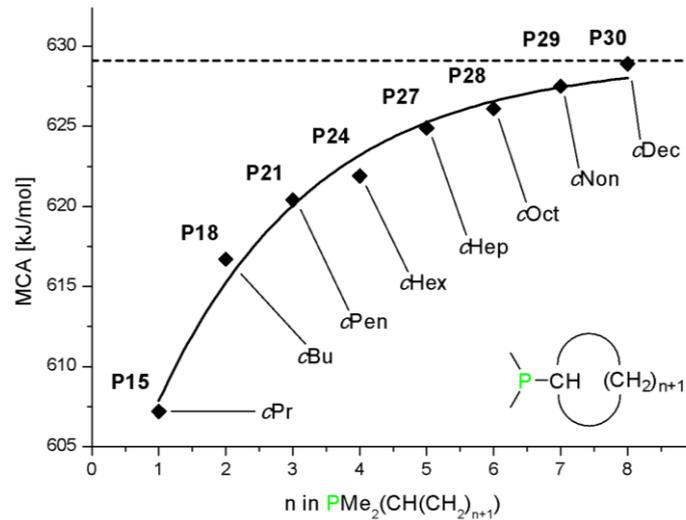


Abb. 18 MCA-Werte von Phosphanen der Formel $\text{PMe}_2(\text{CH}(\text{CH}_2)_{n+1})$ mit cyclischen Substituenten.

Aus der vorstehenden Abbildung erkennt man, dass der Verlauf der Phosphane der Formel PMe_2R mit einem cyclischen Substituenten erneut einer Systematik folgt. Die mathematische Funktion, die der Ausgleichskurve zugrunde liegt, ist nachfolgend dargestellt.

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 629.1 - 32.5 \cdot 0.65^n \quad (R^2 = 0.9718) \quad (14)$$

Es wird ersichtlich, dass die Regelmäßigkeit im Anstieg geringer ist als bei den acyclisch-alkylsubstituierten Phosphanen (vgl. Abbildungen 16). Dennoch zeigt der R^2 -Wert von 0.9718, dass die mathematische Funktion den Verlauf der MCA-Werte gut beschreibt. Daher kann der maximale MCA-Wert für ein Phosphan der Formel PMe_2R (R = unendlich großer, cyclischer Substituent) mit 629.1 kJ/mol bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 18 mittels horizontaler Linie dargestellt. Somit erhöht ein cyclischer Substituent den MCA-Wert des Trimethylphosphans um bis zu 24.9 kJ/mol. Die MCA-Werte bei mehrfacher Substitution sind nachfolgend dargestellt.

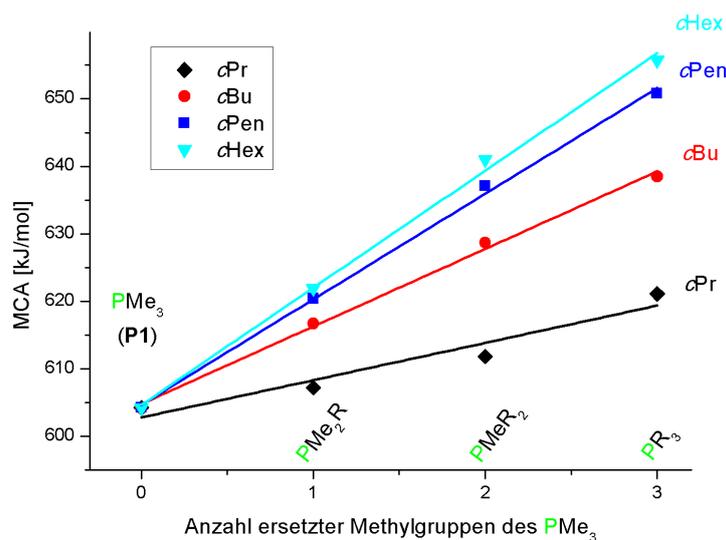


Abb. 19 MCA-Werte von Phosphanen mit cyclischen Substituenten, ausgehend vom Trimethylphosphan.

Anhand von Abbildung 19 lässt sich erkennen, dass die Substitution mehrerer Methylgruppen durch cyclische Alkylgruppen einer Gesetzmäßigkeit folgt. Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden werden nachfolgend gezeigt.

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 5.5x + 602.8 \quad (c\text{Pr}, \quad R^2 = 0.9045) \quad (15)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 11.5x + 604.8 \quad (c\text{Bu}, \quad R^2 = 0.9955) \quad (16)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 15.7x + 606.7 \quad (c\text{Pen}, \quad R^2 = 0.9973) \quad (17)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 17.4x + 604.7 \quad (c\text{Hex}, \quad R^2 = 0.9961) \quad (18)$$

Es bleibt festzuhalten, dass der lineare Verlauf der MCA-Werte im ersten Fall ($c\text{Pr}$) eine signifikant geringere Regelmäßigkeit zeigt als in den übrigen Fälle (Gleichungen 16 – 18). Dies hängt vor allem mit dem, den Erwartungen übertreffenden, MCA-Wert für PcPr_3 (**P17**) zusammen. Letzterer wurde auch auf einem höheren theoretischen Niveau (MP2(FC)/6-31+G(2d,p)) bestimmt. Hierbei ergibt sich ein kaum veränderter MCA-Wert von 623.5 kJ/mol (MP2-Optimierung) gegenüber der üblichen Art der Bestimmung von MCA-Werten (621.1 kJ/mol, B98-Optimierung). Dies führt, ebenso wie eine detaillierte Studie der geometrischen Gegebenheiten aller relevanten Konformationen, nicht zu einer Klärung des zu hoch erscheinenden MCA-Wertes für das Phosphan PcPr_3 (**P17**).

Der Einfluss eines cyclischen Alkylsubstituenten im Vergleich zur Methylgruppe lässt sich sowohl über die Analyse der cyclischen Alkyldimethylphosphane PMe_2R als auch über alle verfügbaren Phosphane $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 1, 2, 3$) angeben (siehe Tabelle 4). Bei den größeren cyclischen Alkylsubstituenten (ab $c\text{Hep}$) wurde auf die Bestimmung der MCA-Werte für Dialkylmethyl- und Trialkylphosphane verzichtet, da die entsprechenden Konformationsräume hierfür zu groß sind.

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Tab. 4 Einfluss verschiedener cyclischer Alkylsubstituenten auf den MCA-Wert von Trialkylphosphanen ausgehend vom Trimethylphosphan PMe_3 (**P1**).

Substituent	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{a}}$ [kJ/mol]	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{b}}$ [kJ/mol]
cPr	+3.0	+5.5
cBu	+12.5	+11.5
cPen	+16.2	+15.7
cHex	+17.7	+17.4
cHep	+20.7	—
cOct	+21.9	—
cNon	+23.3	—
cDec	+24.7	—

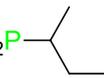
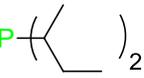
^a Werte anhand einfach substituierter Phosphane.

^b Gemittelte Werte anhand ein-, zwei- und dreifach substituierter Phosphane.

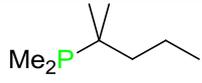
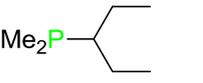
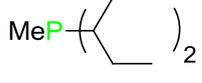
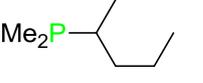
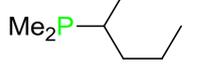
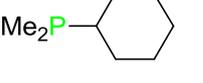
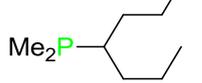
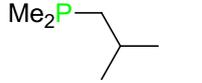
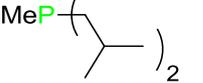
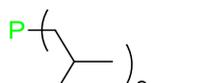
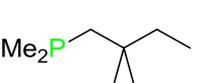
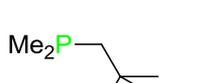
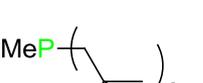
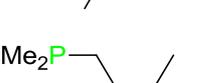
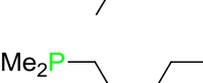
In Übereinstimmung mit den vorhergehenden grafischen Analysen wird deutlich, dass im Falle der *cyclo*-Propylsubstituenten die Regelmäßigkeit deutlich niedriger ist als bei anderen Substituenten. Für letztere gilt festzuhalten, dass der ermittelte Einfluss von cyclischen Substituenten mittels der Monosubstitution wie auch der Di- und Trisubstitution des Trimethylphosphans zu ähnlichen Ergebnissen führt. Da der Nachweis der Additivität der Substituenteneffekte großer, cyclischer Substituenten erbracht wurde (vgl. Abbildung 19), lässt sich der maximale MCA-Wert eines Phosphans PR_3 (R = unendlich großer, cyclischer Substituent) mit 678.9 kJ/mol ($(3 \cdot 24.9 + 604.2)$ kJ/mol) ermitteln. Zur Vergleichbarkeit dient erneut Trimethylphosphan (**P1**), mit einem MCA-Wert von 604.2 kJ/mol, als Ausgangspunkt für diese Berechnung.

Nachfolgend sollen die bisher durchgeführten Analysen auch für die Verbindungsklasse der verzweigten Trialkylphosphanen durchgeführt werden. Deren MCA-Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 5 MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit verzweigten Substituenten.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
α-verzweigt			
PMe_2iPr (P31)	613.5	PMe/Pr_2 (P32)	624.8
PiPr_3 (P33)	635.4	PMe_2tBu (P34)	619.4
$\text{PMe}t\text{Bu}_2$ (P35)	635.1	PtBu_3 (P36)	648.3
Me_2P  (P37)	617.3	MeP  (P38)	630.5

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
	(P39) 624.7		(P40) 618.8
	(P41) 631.8		(P42) 619.6
	(P43) 620.8		(P44) 622.7
	(P45) 623.3		
β-verzweigt			
	(P46) 611.9		(P47) 618.5
	(P48) 625.7		(P49) 610.4
	(P50) 607.9		(P51) 606.9
	(P52) 603.3		(P53) 614.2
	(P54) 617.0		(P55) 618.2
	(P56) 619.5		
γ-verzweigt			
	(P57) 619.4		

Generell stellt man bei den vorhergehenden Phosphanen fest, dass sie meist höhere MCA-Werte als die mit unverzweigten Substituenten aufweisen. Darüber hinaus wird deutlich, dass Verzweigungen näher am Phosphoratom zu einer höheren Affinität gegenüber Methylkationen führen als entferntere Verzweigungen. In Abbildung 20 wird für Alkyldimethylphosphane mit β-verzweigten Substituenten eine Aufstellung der Anzahl der Kohlenstoffe gegenüber den MCA-Werten dargestellt.

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

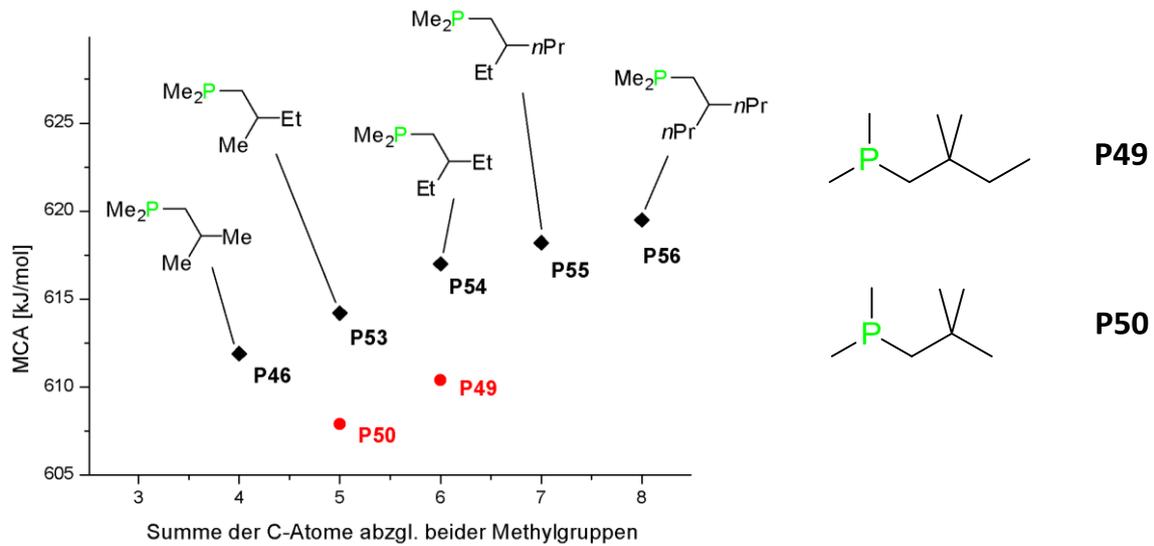


Abb. 20 MCA-Werte von Phosphanen mit β -verzweigten Substituenten.

Man kann erkennen, dass die MCA-Werte der β -verzweigten Alkyldimethylphosphane eine Regelmäßigkeit in Bezug auf die Kettenlänge besitzen: Die MCA-Werte steigen mit zunehmender Kettenlänge an, wobei eine Sättigung bei zehn oder mehr Kohlenstoffatomen anzunehmen ist. Hiervon weichen die Phosphane **P49** und **P50** ab. Dies hängt mit auftretenden 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen bei neopentylartigen Substituenten zusammen, was nachfolgend noch diskutiert wird (siehe Seite 30).

In Abbildung 21 werden die verzweigten Phosphane auf die Additivität der Substituenteneffekte bezüglich der MCA-Werte überprüft.

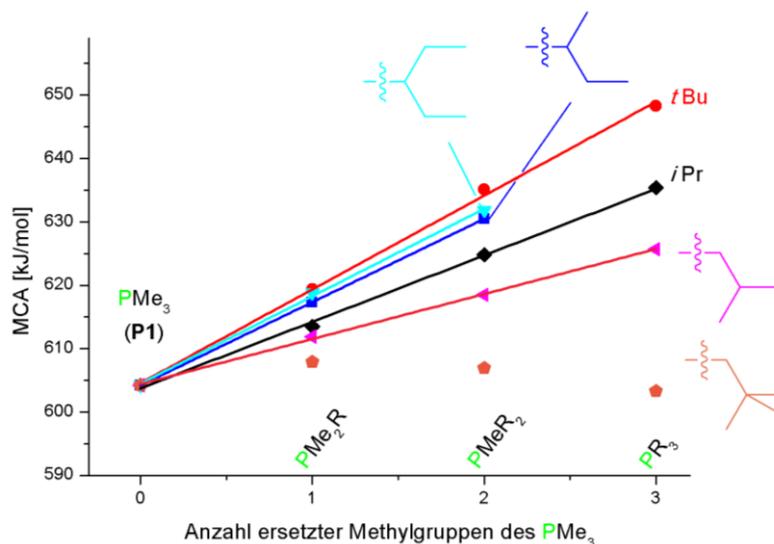


Abb. 21 MCA-Werte von Phosphanen mit verzweigten Substituenten ausgehend vom Trimethylphosphan.

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Anhand der vorangehenden Abbildung lässt sich erkennen, dass die Substitution mehrerer Methylgruppen durch verzweigte Alkylgruppen mit der Ausnahme eines Substituenten additiv erfolgt. Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden werden nachfolgend gezeigt. Hierbei werden Phosphane mit Neopentyl-Substituenten ausgespart, da sich in diesem Fall keine Abhängigkeit ermitteln lässt.

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 10.5x + 603.7 \quad (i\text{Pr}, \quad R^2 = 0.9979) \quad (19)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 14.8x + 604.6 \quad (t\text{Bu}, \quad R^2 = 0.9980) \quad (20)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 13.2x + 604.2 \quad (\text{CHMeEt}, \quad R^2 = 1.0000) \quad (21)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 13.8x + 604.5 \quad (\text{CHEt}_2, \quad R^2 = 0.9978) \quad (22)$$

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 7.1x + 604.4 \quad (\text{CH}_2\text{CHMe}_2, \quad R^2 = 0.9988) \quad (23)$$

Ausschließlich der Neopentyl-Substituent zeigt deutliche Abweichungen von der zuvor beschriebenen Additivität bzgl. der Substituenteneffekte. Hierbei sinken die MCA-Werte bei steigender Anzahl an Substituenten ($\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 1, 2, 3$)). Dies hängt mit dem Auftreten von 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen zusammen. Diese sind in Abbildung 22 anhand des Methyladdukts des Phosphans **P50** gezeigt und beziehen sich auf die ungünstigen sterischen Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen, die vier Bindungen entfernt liegen (rot markiert).

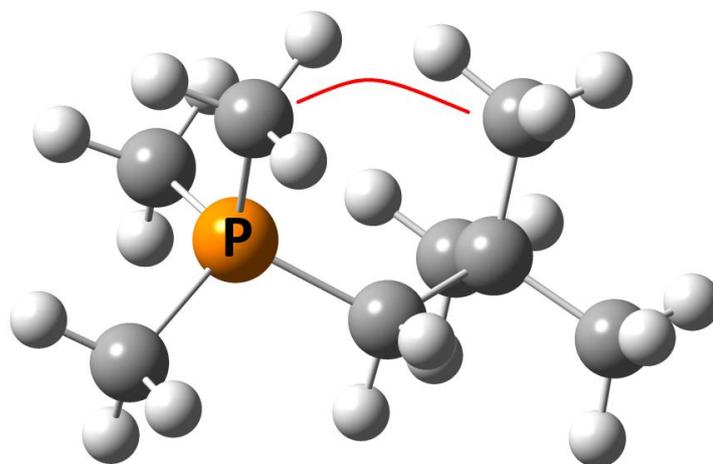


Abb. 22 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkung im kationischen Addukt des $\text{PMe}_2(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$ (**P50**).

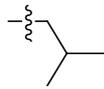
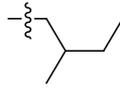
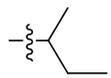
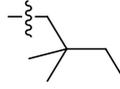
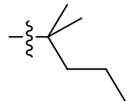
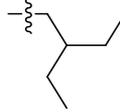
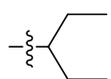
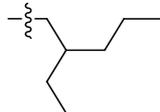
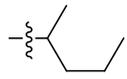
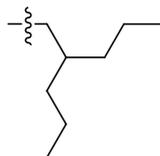
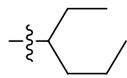
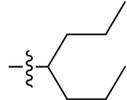
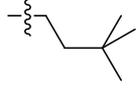
1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen treten, wie im obigen Beispiel, häufig für Phosphane auf, die in β -Positionen Verzweigungen besitzen. Generell treten diese Wechselwirkungen häufiger bei den Methylkationen-Addukten als bei den Phosphanen selbst auf. Aus diesem Grund verringert sich der MCA-Wert, da das kationische Addukt destabilisiert und somit die Differenz zwischen Edukt und Produkt verringert wird. Bei Neopentyl-Substituenten kommt es zum Auftreten von zahlreichen 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen.

Der Anstieg der MCA-Werte bedingt durch einen verzweigten Alkylsubstituenten im Vergleich zum Trimethylphosphan (**P1**), lässt sich sowohl über die Analyse der verzweigten Alkyldimethylphosphane als auch über alle verfügbaren Phosphane $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 1, 2, 3$) angeben. In Tabelle 6 sind die

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

ermittelten Werte angegeben, wobei sich die linke Spalte den α -verzweigten und die rechte Spalte den β -verzweigten bzw. einem γ -verzweigten Substituenten widmet. Bei den langkettigen Phosphanen wurde zum Teil auf die Bestimmung der MCA-Werte für Dialkylmethyl- und Trialkylphosphane verzichtet, da die entsprechenden Konformationsräume hierfür zu groß sind.

Tab. 6 Einfluss verschiedener verzweigter Substituenten auf den MCA-Wert von Trialkylphosphanen ausgehend vom Trimethylphosphan PMe_3 (**P1**).

Substituent	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{a}}$ [kJ/mol]	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{b}}$ [kJ/mol]	Substituent	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{a}}$ [kJ/mol]	$\Delta_{\text{MCA}}^{\text{b}}$ [kJ/mol]
α-verzweigt			β-verzweigt		
<i>i</i> Pr	+9.3	+10.4		+7.7	+7.2
<i>t</i> Bu	+15.2	+14.7		+10.0	—
	+13.1	+13.2		+6.2	—
	+20.5	—		+12.8	—
	+14.6	+13.8		+14.0	—
	+15.4	—		+15.3 ³	—
	+16.6	—	γ-verzweigt		
	+19.1	—		+15.2	—

^a Werte anhand einfach substituierter Phosphane;

^b Gemittelte Werte anhand ein-, zwei- und dreifach substituierter Phosphane.

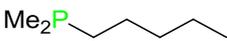
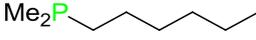
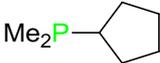
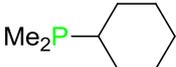
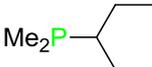
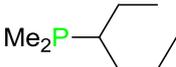
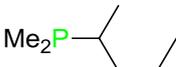
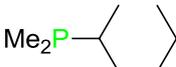
In obiger Aufstellung sind die isomeren Dimethylbutyl-Substituenten mit den Verzweigungen in α,α -, β,β - und γ,γ -Stellung bemerkenswert. Ohne sterische Wechselwirkungen sollten die Δ_{MCA} -Werte in der genannten Reihenfolge kontinuierlich sinken. Diesem Trend folgt der β,β -verzweigte Substituent nicht. Die Δ_{MCA} -Werte betragen der Reihe nach +20.5, +6.2 und +15.2 kJ/mol. Substituenten mit Verzweigungen in β -Stellung besitzen vermehrt 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen, was bereits im

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Fälle der Neopentyl-Substituenten erläutert wurde. Diese sterisch ungünstigen Wechselwirkungen treten im Methylkationen-Addukt zahlreicher als im neutralen Phosphan auf und reduzieren den MCA- bzw. Δ_{MCA} -Wert beträchtlich.

Nach den separierten Diskussionen der Phosphane mit unverzweigten, verzweigten und cyclischen Resten bzw. ihrer MCA-Werte, erfolgt nun der Vergleich der jeweiligen Phosphane untereinander. Hierfür sind in Tabelle 7 die isomeren Dimethylpentylphosphane links und die isomeren Hexyldimethylphosphane rechts angeordnet.

Tab. 7 Vergleich der MCA-Werte isomerer Phosphane: Dimethylpentylphosphane links und Hexyldimethylphosphane rechts.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
 (P11)	617.3	 (P12)	617.7
 (P21)	620.4	 (P24)	621.9
 (P40)	618.8	 (P43)	620.8
 (P42)	619.6	 (P44)	622.7

Zum einen lässt sich feststellen, dass die Unterschiede der MCA-Werte der isomeren Phosphane gering sind. Zum anderen lässt sich konstatieren, dass bei isomeren Phosphanen die unverzweigt-substituierten die niedrigsten MCA-Werte aufweisen. Die Phosphane mit cyclischen und verzweigten Substituenten besitzen nahezu identische MCA-Werte.

Nachfolgend sollen die MCA-Werte aller Alkyldimethylphosphane in einer Übersichtsgrafik dargestellt werden. Hierbei sind die Phosphane mit unverzweigten und cyclischen Substituenten links, die mit verzweigten Substituenten rechts zu sehen. Das Schema wird durch den Datenpunkt des Triphenylphosphans PPh_3 ergänzt, welches ein häufig im Labor verwendetes Phosphan darstellt.

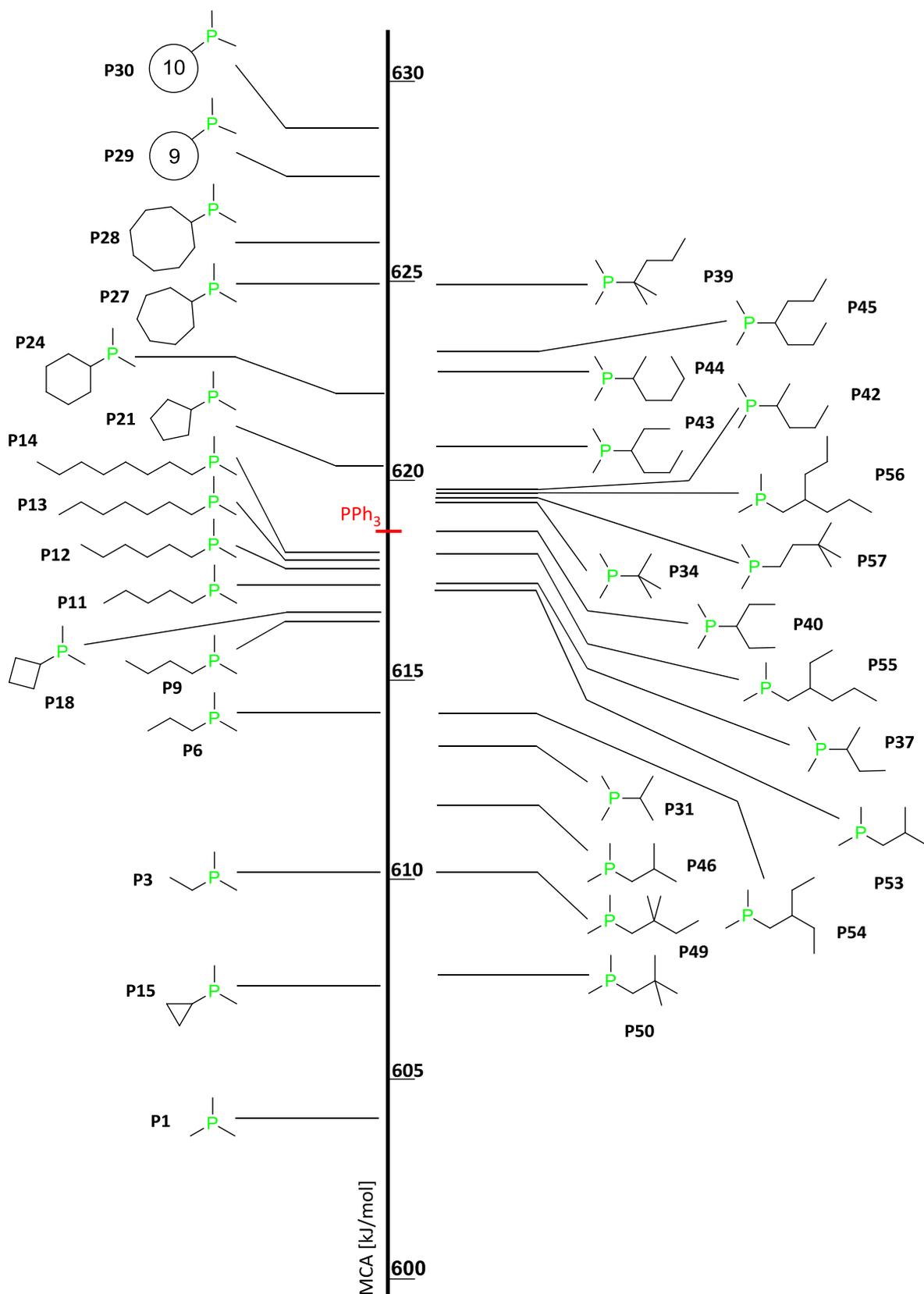


Abb. 23 Grafische Übersicht der MCA-Werte aller Alkyldimethylphosphane.³

³ Große Ringsysteme werden in ihrer Darstellung durch Zahlen erweitert, die die Anzahl der C-Atome angeben.

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Aus der Übersicht aller Alkyldimethylphosphane wird ersichtlich, dass Phosphane mit cyclischen Substituenten die höchsten MCA-Werte besitzen. Selbiges gilt auch für Trialkylphosphane mit cyclischen Substituenten, da die Additivität der Substituenteneffekte gegeben ist (vgl. Abbildung 19, Seite 26). Es bleibt festzuhalten, dass beim Design von Phosphanen mit gewünscht hoher Affinität zu kohlenstoffzentrierten Elektrophilen cyclische Substituenten zu wählen sind.

Nach der Analyse der verschiedenen Substituenten (unverzweigt, verzweigt, cyclisch) wird nachfolgend versucht, die MCA-Werte aller Phosphane mittels einer einfachen Formel auszudrücken und vorhersagbar zu machen. Die Additivität von Substituenteneffekten wurde bereits für die Ermittlung der MCA-Werte unendlich großer Phosphane verwendet. Sie erfolgt nach Gleichung 24, die Trimethylphosphan (**P1**) als Ausgangspunkt verwendet.

$$\text{MCA (PMe}_{3-n}\text{R}_n) = \text{MCA (PMe}_3) + n \cdot (\text{MCA (PMe}_2\text{R)} - \text{MCA (PMe}_3)) \quad (24)$$

Neben dieser Möglichkeit ist es von Interesse, die MCA-Werte auch von unterschiedlich substituierten Phosphanen vorherzusagen. Hierfür werden alle verfügbaren MCA-Werte analysiert, wobei Trimethylphosphan (**P1**) erneut den Ausgangspunkt darstellt. Somit ergibt sich Gleichung 25, die für alle Trialkylphosphane Gültigkeit besitzt:

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 604.2 + 6.1b + 3.7c + 2.0d + 1.1e + 0.9f + x \quad (25)$$

Die Buchstaben symbolisieren die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der jeweiligen Position. Ein ,b' steht für die β -Position, ein ,c' für die γ -Position, usw. Dies soll mittels Abbildung 24 verdeutlicht werden. Das ,x' steht für einen Korrekturterm, der nachfolgend noch erläutert wird.

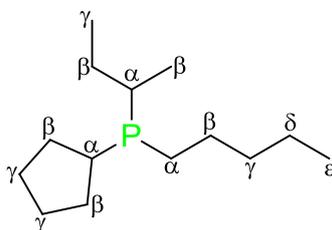


Abb. 24 Nomenklatur an Phosphanen mit verschiedenen Alkylsubstituenten.

Auf einen Parameter für die α -Position in Gleichung 25 wird verzichtet, da im Ausgangspunkt PMe_3 (**P1**) bereits alle drei α -Positionen mit jeweils einem Kohlenstoffatom besetzt sind. Der Einfluss dieser Positionen ist bereits im konstanten Summanden enthalten. Des Weiteren wird in Gleichung 25 darauf verzichtet den Einfluss von weiter entfernten Positionen als die ζ -Position anzugeben, da die Datendichte für diese Positionen zu gering ist.

Die Korrekturfaktoren sind abhängig von der Art der jeweiligen Substituenten und werden empirisch ermittelt. Hierfür werden alle vorhandenen Daten mit Ausnahme der auf *cyclo*-Propyl- und auf Neopentyl-Substituenten-basierenden Daten verwendet. Bei beiden wurde bereits vorab festgestellt, dass es zu Unregelmäßigkeiten kommt. Für unverzweigte Substituenten kann der Korrekturterm entfallen. Die Korrekturfaktoren für cyclische, α -verzweigte und β -verzweigte Substituenten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tab. 8 Korrekturfaktoren der Gleichung 25 für verschiedene Substituentenarten.

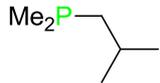
Substituent	x^a [kJ/mol]	x^b [kJ/mol]	x^c [kJ/mol]
cyclisch	-2.9	-6.7	-13.0
α -verzweigt	-3.7	-6.6	-8.1
β -verzweigt	-3.4	-12.7	-19.0

^a für einen Substituenten; ^b für zwei Substituenten; ^c für drei Substituenten.

Bei den verzweigten Substituenten muss zwischen α -verzweigten und β -verzweigten unterschieden werden. Letztere zeigen vermehrt 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen, die den MCA-Wert deutlich senken. Dies geschieht insbesondere bei mehrfachem Vorkommen der Substituenten, wodurch die entsprechenden Korrekturfaktoren deutlich ansteigen.

In nachfolgender Tabelle sollen die mittels quantenchemischer Berechnung ermittelten MCA-Werte mit den MCA-Werten verglichen werden, die durch Gleichung 25, mit und ohne Korrekturfaktor, bestimmt wurden. Hierbei werden nur einige ausgewählte Phosphane gezeigt.

Tab. 9 Vergleich der unterschiedlich bestimmten MCA-Werte für ausgesuchte Phosphane.

Phosphan	MCA [kJ/mol] ^a	MCA [kJ/mol] ^b	MCA [kJ/mol] ^c
PMe ₃ (P1)	604.2	604.2	604.2
PMe ₂ Et (P3)	610.5	610.3	610.3
P <i>n</i> Bu ₃ (P2)	639.5	639.6	639.6
PMe ₂ <i>n</i> Hex (P12)	617.7	618.0	618.0
PMe ₂ <i>c</i> Pen (P21)	620.4	623.8	620.9
P <i>c</i> Hex ₃ (P23)	655.7	669.0	656.0
PMe ₂ <i>i</i> Pr (P31)	613.5	616.4	612.7
P <i>t</i> Bu ₃ (P36)	648.3	659.1	651.0
 (P46)	611.9	617.7	614.3

^a ermittelt über quantenchemische Berechnungen;

^b ermittelt über Gleichung 25 ohne Korrekturfaktor;

^c ermittelt über Gleichung 25 mit Korrekturfaktor.

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Aus den Daten der vorherigen Tabelle erkennt man deutlich, dass man mittels Gleichung 25 inkl. der Korrekturfaktoren verlässlich die MCA-Werte unterschiedlicher Phosphane vorhersagen kann. Die Abweichungen liegen meistens im niedrigen, einstelligen Bereich und bleiben bei den gewählten Beispielen stets unterhalb von 3 kJ/mol. Um einen größeren Überblick zwischen quantenchemisch berechneten und vorhergesagten MCA-Werten zu ermöglichen, werden diese Werte in Abbildung 25 gegeneinander aufgetragen.

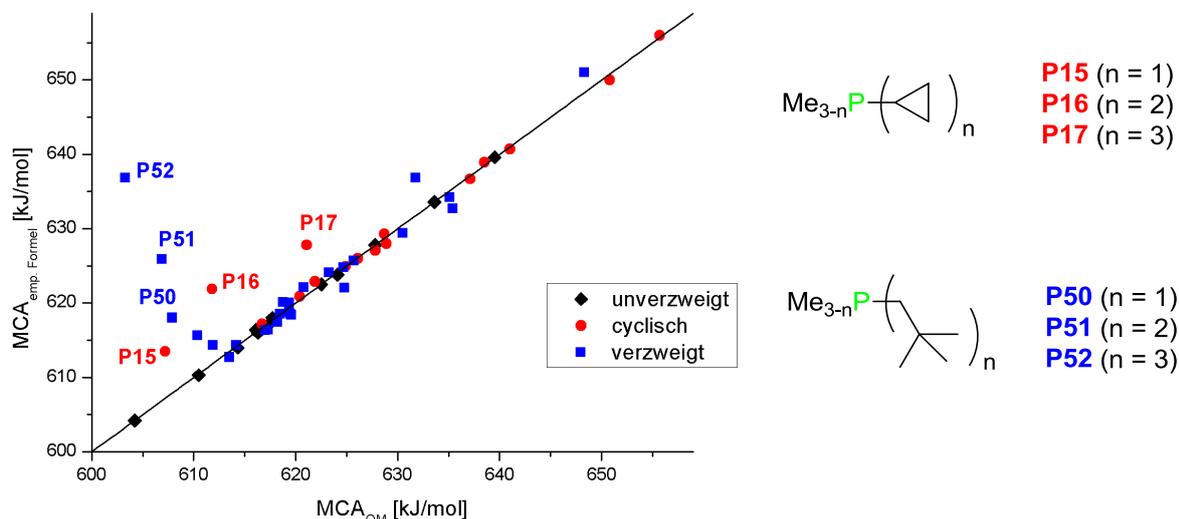


Abb. 25 Vergleich der quantenchemisch bestimmten MCA-Werte und der über Gleichung 25 (inkl. Korrekturfaktoren) ermittelten MCA-Werte.

Aus Abbildung 25 wird deutlich, dass die Vorhersagen mittels Gleichung 25 zu verlässlichen Ergebnissen führen. Die eingezeichnete Ursprungsgerade stellt das Optimum dar, also eine exakte Übereinstimmung zwischen berechneten und vorhergesagten Werten. Die Datenpunkte für die unverzweigt-substituierten Phosphane befinden sich ausnahmslos nahe der Ursprungsgeraden. Das Gleiche gilt für die Werte der Phosphane mit verzweigten und mit cyclischen Substituenten mit Ausnahme der jeweils markierten Werte: die MCA-Werte der neopentyl-substituierten (**P50**, **P51**, **P52**) und der *cyclo*-propyl-substituierten (**P15**, **P16**, **P17**) Phosphane lassen sich nicht vorhersagen. Auf die auftretenden Unregelmäßigkeiten bei diesen Phosphanen bzw. Gruppen wurde bereits hingewiesen.

Die soeben diskutierte Möglichkeit der Vorhersage von MCA-Werten mittels der empirisch ermittelten Gleichung 25 ermöglicht die Analyse von unterschiedlich substituierten Phosphanen. Dies ist ebenso über die Annahme der Additivität von Substituenteneffekten bei MCA-Werten möglich. Um beides zu verdeutlichen, soll der MCA-Wert des Phosphans $\text{PEt}(\text{cPen})(i\text{Pr})$ (**P58**) ermittelt werden, welches weder Bestandteil der vorherigen MCA-Tabellen noch Grundlage zur Ermittlung von Gleichung 25 ist.

	MCA (P58)	636.4 kJ/mol	(quantenchemische Berechnung)
	MCA (P58)	635.5 kJ/mol	(Vorhersage mittels Gleichung 25)
	MCA (P58)	636.4 kJ/mol	(Additivität von Substituenteneffekten)

2.1.1 MCA-Werte von Trialkylphosphanen

Sowohl die Berechnung des MCA-Wertes mittels Substituenteneffekte, als auch die Bestimmung über Gleichung 25 ist in der Lage, MCA-Werte für unterschiedlich substituierte Phosphane mit einer Abweichung von weniger als 1 kJ/mol vorherzusagen. Somit bleibt festzuhalten, dass man die Berechnung von Trialkylphosphanen häufig auslassen und die zu ermittelnden Werte einfach mit einer der beiden Methoden vorhersagen kann. Dies ist eine nützliche Methode, sehr rasch zu MCA-Werten zu gelangen und kann als erste Abschätzung der Lewis-Basizität bzw. Nucleophilie genutzt werden.

Darüber hinaus kann man MCA-Werte von Molekülen abschätzen, deren Berechnung aufgrund eines enormen Konformationsraumes schwierig wäre, sofern sich die systematischen Trends analysieren lassen. Hierfür wäre als Beispiel das Tri-*n*-octylphosphan $\text{P}n\text{Oct}_3$ zu nennen, dessen Konformationsraum sowohl für das Phosphan als auch für das kationische Addukt im vierstelligen Bereich liegt. Mittels der Additivität der Substituenteneffekte erhält man einen MCA-Wert für das $\text{P}n\text{Oct}_3$ von 645.9 kJ/mol. Hingegen liefert Gleichung 25 zur Bestimmung von MCA-Werten für das gleiche Phosphan den MCA-Wert von 645.6 kJ/mol. Beide Ergebnisse sind ähnlich, wobei hinzugefügt werden muss, dass nicht jede Position im gewählten Phosphan parametrisiert ist (vgl. Gleichung 25 und Abbildung 24, Seite 34).

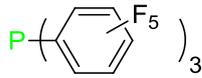
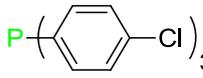
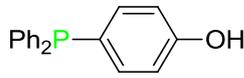
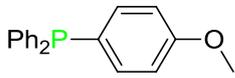
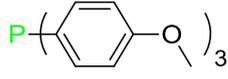
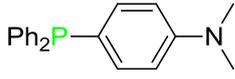
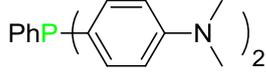
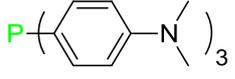
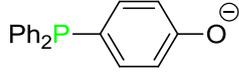
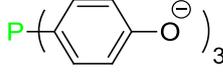
2.1.2 MCA-Werte von Alkylaryl- und Triarylphosphanen

Nach der Diskussion der Trialkylphosphane und deren MCA-Werte soll im nachfolgenden Abschnitt der Fokus auf den Alkylaryl- (PAlkAr_2 und PAlk_2Ar) und den Triarylphosphanen (PAr_3) liegen. In Tabelle 10 sind die MCA-Werte der untersuchten Triarylphosphane aufgeführt. Zu Beginn sind die Phosphane ohne, später die Phosphane mit Heteroatomen aufgelistet. Die Tabelle wird durch zwei anionische Phosphane und den Vergleichswerten von zwei Phosphiten abgerundet.

Tab. 10 MCA-Werte von ausgewählten Triarylphosphane.

Lewis-Base	MCA [kJ/mol]	Lewis-Base	MCA [kJ/mol]
ohne Heteroatom			
PPh_3	(P59) 618.7		(P60) 624.9
$\text{PhP}(\text{4-phenylphenyl})_2$	(P61) 630.8	$\text{P}(\text{4-phenylphenyl})_3$	(P62) 636.9
$\text{P}(\text{2-methylphenyl})_3$	(P63) 610.7	$\text{P}(\text{4-phenylphenyl})(\text{tert-butyl})_2$	(P64) 643.9

2.1.2 MCA-Werte von Alkylaryl- und Triarylphosphanen

Lewis-Base	MCA [kJ/mol]	Lewis-Base	MCA [kJ/mol]
mit Heteroatom(en)			
	(P65) 494.1		(P66) 586.5
	(P67) 624.2		(P68) 629.8
	(P69) 651.0		(P70) 646.7
	(P71) 673.1		(P72) 694.9
anionisch			
	(P73) 923.4		(P74) 1490.5
Phosphite			
	(P75) 575.7		(P76) 599.9

Aus dem ersten Abschnitt von Tabelle 10 ist zu erkennen, dass *para*-substituierte Alkylgruppen bei Triphenylphosphan zu einer Erhöhung des MCA-Wertes führen, hingegen bei *ortho*-Stellung der Alkylgruppen nicht. Elektronenschiebenden Gruppen, wie die Methoxy- und Dimethylaminogruppe, führen zu einem deutlichen Anstieg der MCA-Werte. So besitzt das dreifach *para*-dimethylamino-substituierte Phosphan **P72** einen MCA-Wert von knapp 695 kJ/mol. Die Grenze von 700 kJ/mol wird nur von wenigen Phosphanen überschritten, wie z. B. den anionischen Verbindungen **P73** und **P74**. Phenolatsubstituenten führen in diesen Fällen durch ihre negative Ladung zu MCA-Werten, die deutlich jenseits der Region ungeladener Phosphane liegen. Pro eingeführtem Phenolatsubstituent muss mit einer Erhöhung von etwa 300 kJ/mol gerechnet werden. Die gezeigten Phosphite besitzen hingegen MCA-Werte, die unter den MCA-Werten der meisten Phosphane, unabhängig vom Substitutionsmuster, liegen. Lediglich das tri-*para*-chloro-substituierte Triphenylphosphan (**P66**) besitzt einen ähnlich niedrigen MCA-Wert mit 586.5 kJ/mol.

Im Falle der tri-*para*-substituierten Triphenylphosphane ist eine Analyse der ermittelten MCA-Wert in Bezug auf deren σ_{para} -Werte möglich (siehe Abbildung 26).^[19] Die nachfolgenden, in diesem und späteren Kapiteln angegebenen σ_{para} -Parameter beruhen auf der Definition von Hammett bzgl. der Ionisationskonstanten von Benzoesäure (K_{H}) und *para*-substituierter Benzoesäuren (K_{X}) in Wasser (vgl. Gleichung 26).

$$\sigma_{\text{para}} = \log K_{\text{X}} - \log K_{\text{H}} \quad (26)$$

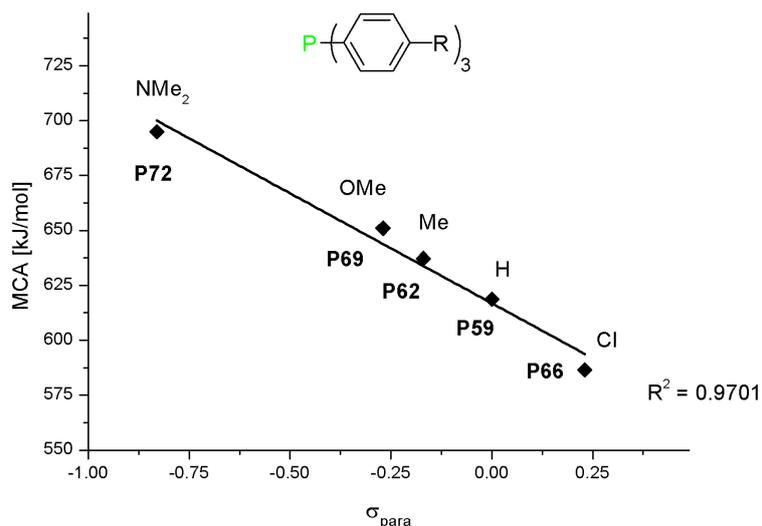
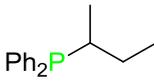
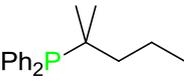
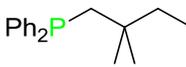
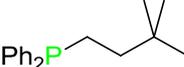


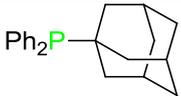
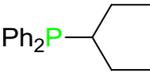
Abb. 26 Korrelation von MCA-Werten mit σ_{para} -Parametern von tri-*para*-substituierten Triphenylphosphanen.

In obiger Abbildung zeigt sich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den MCA-Werten und den σ_{para} -Parametern mit hohem R^2 -Wert (0.9701) gegeben ist. Nachfolgend werden die MCA-Werte der Alkyldiphenyl- und die Dialkylphenylphosphane dargestellt.

Tab. 11 MCA-Werte der Alkyldiphenyl- und Dialkylphenylphosphane.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
Alkyldiphenylphosphane unverzweigt			
PPh ₂ Me (P77)	614.1	PPh ₂ Et (P78)	620.0
PPh ₂ <i>n</i> Pr (P79)	623.6	PPh ₂ <i>n</i> Bu (P80)	624.6
PPh ₂ <i>n</i> Pen (P81)	625.5 ^a	PPh ₂ <i>n</i> Hex (P82)	625.9 ^a
Alkyldiphenylphosphane cyclisch			
PPh ₂ cPr (P83)	622.4	PPh ₂ cBu (P84)	626.1
PPh ₂ cPen (P85)	630.5	PPh ₂ cHex (P86)	630.2
PPh ₂ cHep (P87)	631.8	PPh ₂ cOct (P88)	633.1
Alkyldiphenylphosphane verzweigt			
PPh ₂ <i>i</i> Pr (P89)	623.0	PPh ₂ <i>t</i> Bu (P90)	628.5
 (P91)	625.8	 (P92)	631.7
 (P93)	624.5	 (P94)	627.7

2.1.2 MCA-Werte von Alkylaryl- und Triarylphosphanen

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
 (P95)	636.4	 (P96)	625.8
Dialkylphenylphosphane			
PPhMe_2 (P97)	608.5	PPhEt_2 (P98)	617.5
$\text{PPh}n\text{Pr}_2$ (P99)	623.9	$\text{PPh}n\text{Bu}_2$ (P100)	627.7
$\text{PPh}n\text{Pen}_2$ (P101)	630.7 ^b	$\text{PPh}n\text{Hex}_2$ (P102)	632.4 ^b
$\text{PPh}i\text{Pr}_2$ (P103)	627.0		

^a vorhergesagt mittels Gleichung 27; ^b vorhergesagt mittels Gleichung 28.

Es ist sowohl bei den Alkyldiphenyl- als auch bei den Dialkylphenylphosphanen zu erkennen, dass längere Alkylsubstituenten zu erhöhten MCA-Werten führen. Die MCA-Werte der Alkylarylphosphane spannen in etwa einen Bereich von 615 bis 635 kJ/mol auf. Geht man in Analogie zu den Alkyldimethylphosphanen (vgl. Abbildung 16, Gleichung 10, Seite 22) von einem ähnlichen Verhalten der MCA-Werte bei steigender Kettenlänge aus, so ist es möglich, die MCA-Werte der Phosphane **P81**, **P82**, **P101** und **P102** ohne quantenchemische Berechnungen zu bestimmen. Dadurch ergeben sich die nachfolgend gezeigten Verläufe der MCA-Werte:

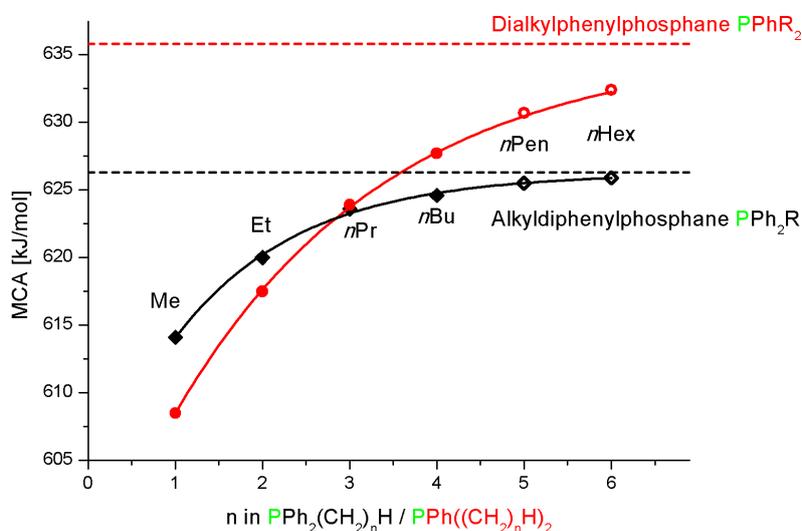


Abb. 27 MCA-Werte von unverzweigten Alkyldiphenylphosphanen (schwarz) der Formel $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{H}$ und von Dialkylphenylphosphanen (rot) der Formel $\text{PPh}((\text{CH}_2)_n\text{H})_2$.

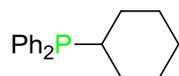
Mittels der nachfolgenden Gleichungen lassen sich die Kurvenverläufe charakterisieren, wobei der maximal erreichbare MCA-Wert mittels gestrichelter Linie (vgl. Abbildung 27) dargestellt ist.

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 626.3 - 24.6 \cdot 0.50^n \quad (\text{PPh}_2\text{R}, R^2 = 0.9915) \quad (27)$$

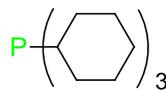
$$\text{MCA [kJ/mol]} = 635.8 - 41.1 \cdot 0.66^n \quad (\text{PPhR}_2, R^2 = 0.9992) \quad (28)$$

2.1.2 MCA-Werte von Alkylaryl- und Triarylphosphanen

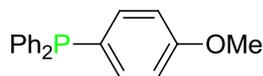
Vergleicht man Phosphane mit der gleichen Anzahl an *cyclo*-Hexyl- bzw. Phenylgruppen mit *para*-ständigen Methoxygruppen, so stellt man fest, dass sich die entsprechenden MCA-Werte ähneln.



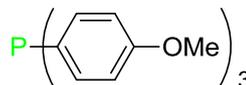
$$\text{MCA}(\mathbf{P86}) = 630.2$$



$$\text{MCA}(\mathbf{P26}) = 655.7$$



$$\text{MCA}(\mathbf{P68}) = 629.8$$



$$\text{MCA}(\mathbf{P69}) = 651.0$$

Anhand der Gegenüberstellung der Phosphane **P86/P68** und **P26/P66** lässt sich schlussfolgern, dass der elektronenschiebende Charakter der beiden gezeigten Substituenten ähnlich ist.

Nachfolgend werden die MCA-Werte der Phosphane mit direkter P-N-Bindung gezeigt:

Tab. 12 MCA-Werte von Phosphanen mit direkter P-N-Bindung.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
$\text{PPh}_2(\text{NMe}_2)$ (P104)	624.9	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}$	(P107) 628.6
$\text{PPh}_2(\text{NMeEt})$ (P105)	629.0	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}$	(P108) 632.3
$\text{PPh}_2(\text{NEt}_2)$ (P106)	634.3	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}$	(P109) 638.6
	545.5 ^a	$\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}$	(P110) 632.3

^a MCA-Wert bei Verknüpfung über das Stickstoffatom.

Aus obiger Tabelle wird ersichtlich, dass stickstoffhaltige Heterocyclen, die direkt verknüpft als Reste für Phosphane dienen, einen leicht elektronenschiebenden Charakter aufweisen. Dieser Effekt ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei den identischen Gruppen, die in *para*-Position an Phenylgruppen substituiert sind. Als Bestätigung hierfür dient der Vergleich folgender Phosphane:

$$\text{Ph}_2\text{P}-\text{NMe}_2 \quad (\mathbf{P104}) \quad \text{MCA}(\mathbf{P104}) = 624.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2 \quad (\mathbf{P70}) \quad \text{MCA}(\mathbf{P70}) = 646.7 \text{ kJ/mol}$$

Der Aufbau der beiden Phosphane ist ähnlich, ihr Rest beinhaltet in beiden Fällen die Dimethylaminogruppe. Im Phosphan **P104** ist sie direkt verknüpft, wohingegen sie sich beim **P70** in *para*-Stellung eines Phenylrings befindet. Letzteres führt zu einer deutlich stärkeren Anhebung des MCA-Wertes. Um auszuschließen, dass die "eingeschobene" Phenylgruppe Ursache des stark elektronenschiebenden Charakters ist, werden die nachfolgenden Phosphane herangezogen:

2.1.2 MCA-Werte von Alkylaryl- und Triarylphosphanen

$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_3$	(P77)	$\text{MCA}(\text{P77}) = 614.1 \text{ kJ/mol}$
$\text{Ph}_2\text{P}-\text{Ph}$	(P59)	$\text{MCA}(\text{P59}) = 618.7 \text{ kJ/mol}$

Am Vergleich **P77/P59** wird ersichtlich, dass eine Phenylgruppe im Vergleich zu einer Methylgruppe kaum elektronendonierenden Charakter aufweist. Somit kann geschlussfolgert werden, dass der elektronenschiebende Charakter der exemplarisch ausgewählten Dimethylaminogruppe bei Bindung über ein aromatisches System im Vergleich zu direkter Verknüpfung deutlich stärker ausgeprägt ist (vgl. **P104/P70**).

Lewis-Basen mit zwei nucleophilen Stellen sollen anhand des Phosphans $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NEt}_2$ (**P106**) untersucht werden. Hierbei stellt sich die Frage, über welches Atom eine mögliche Bindung erfolgen würde. Anhand des Vergleichs der MCA-Werte von 634.3 kJ/mol (**P106**, Methylierung am Phosphoratom) und 545.6 kJ/mol (**P106**, Methylierung am Stickstoffatom) wird klar, dass das Phosphoratom deutlich lewis-basischer ist. Der Unterschied der MCA-Werte beträgt nahezu 90 kJ/mol, was zu einer ausschließlichen Bindung über das Phosphoratom führen sollte.

Abschließend zu Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 soll eine Übersicht über die MCA-Werte verschiedener phosphorbasierter Lewis-Basen gezeigt werden, wobei anionische Verbindungen nicht berücksichtigt werden.

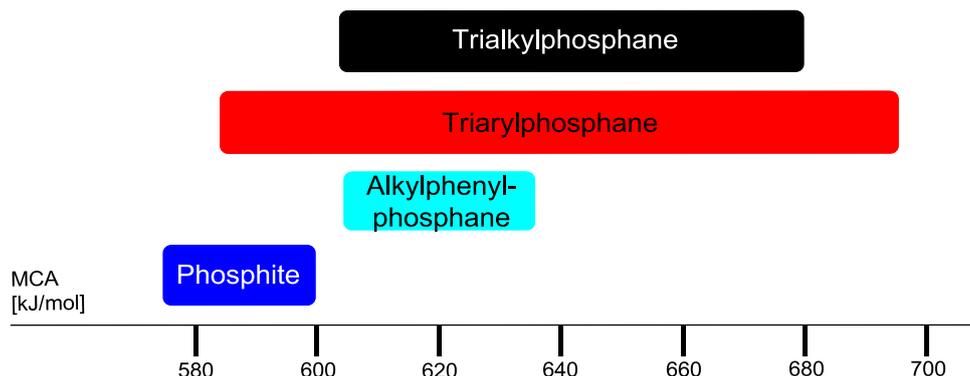


Abb. 28 MCA-Werte verschiedener Klassen von phosphorbasierten Lewis-Basen.

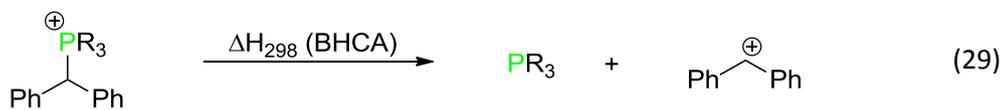
In Abbildung 28 erkennt man, dass die Triarylphosphane den größten Bereich bzgl. der MCA-Werte abdecken, Trialkylphosphane besitzen hingegen eine geringere Variabilität. Die Alkylphenylphosphane PPh_2R und PPhR_2 zeigen neben den Phosphiten die kleinste Bandbreite an MCA-Werten. Bei letzteren wurde die geringste Anzahl an Lewis-Basen quantenchemisch untersucht, so dass der tatsächliche Bereich der MCA-Werte größer ausfallen könnte.

2.1.3 Erweiterung des MCA-Konzeptes

Bei der Berechnung von MCA-Werten wird die Affinität eines Nucleophils zu einem Methylierung betrachtet. Alternativ können größere Elektrophile gewählt werden, die aufgrund ihrer Gestalt

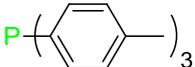
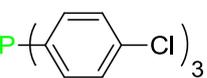
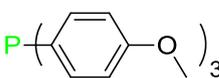
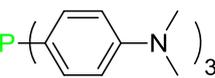
2.1.3 Erweiterung des MCA-Konzeptes

stärker den, in Experimenten verwendeten, Elektrophilen entsprechen. Es werden nachfolgend Affinitätsberechnungen mit Benzhydryl- (BHCA) und Tritylkationen (TCA) gezeigt. Die den Affinitätswerten zugrunde liegenden Dissoziationsreaktionen sind nachfolgend dargestellt. Anzufügen gilt es, dass bei BHCA- und TCA-Berechnungen Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE, basis set superposition error) auftreten. Alle angegebenen Affinitätsdaten sind BSSE-korrigiert. Details bzgl. des BSSE sollen in Kapitel 2.1.5 näher beleuchtet werden.

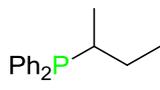
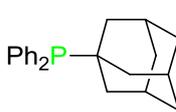


Im Vergleich zum Methylkation besitzen Benzhydryl- und Tritylkationen eine gesteigerte Größe. Dies führt zu einer besseren Delokalisierung der positiven Ladung und somit zu einer höheren Stabilität dieser Kationen in der Gasphase. Daher ist der Energiegewinn bei der Reaktion isolierter Kationen mit Nucleophilen geringer, was im Vergleich zu MCA-Werten zu niedrigeren BHCA- und TCA-Werten führt. MCA-Werte liegen für neutrale Nucleophile meistens im Bereich zwischen 500 und 700 kJ/mol. BHCA- und TCA-Werte hingegen weisen Werte auf, die üblicherweise einige Hundert Kilojoule niedriger liegen. Die entsprechenden Affinitätsdaten sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tab. 13 BSSE-korrigierte BHCA- und TCA-Werte zahlreicher phosphorbasierter Lewis-Basen.

Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]	Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]
Trialkylphosphane					
PMe ₃	(P1)	215.5 / - ^a	PEt ₃	(P5)	230.6 / 134.2
PcHex ₃	(P26)	249.8 / 129.5	PiPr ₃	(P33)	224.8 / 66.6
Triarylphosphane					
PPh ₃	(P59)	235.0 / 158.8		(P62)	252.4 / 176.1
	(P66)	207.7 / 135.5		(P69)	266.5 / 189.9
	(P72)	306.2 / 229.7			
Alkyldiphenylphosphane					
PPh ₂ Me	(P77)	236.0 / 150.6	PPh ₂ Et	(P78)	241.1 / 149.6
PPh ₂ <i>n</i> Pr	(P79)	245.8 / 154.2	PPh ₂ <i>n</i> Bu	(P80)	243.2 / 150.4
PPh ₂ cPr	(P83)	241.9 / - ^a	PPh ₂ cBu	(P84)	248.3 / - ^a
PPh ₂ cPen	(P85)	251.3 / 152.5	PPh ₂ cHex	(P86)	250.5 / 147.4

2.1.3 Erweiterung des MCA-Konzeptes

Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]	Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]
PPh_2cHep	(P87)	254.5 / - ^a	PPh_2iPr	(P89)	248.3 / 137.5
PPh_2tBu	(P90)	232.7 / 124.5		(P91)	246.0 / 142.8
	(P95)	242.1 / - ^a	$\text{PPh}_2(\text{NEt})_2$	(P106)	245.8 / - ^a 137.7 ^b / - ^a
Dialkylphenylphosphane					
PPhMe_2	(P97)	230.1 / 141.9	PPhEt_2	(P98)	237.6 / - ^a
PPhnPr_2	(P99)	244.0 / - ^a	PPhnBu_2	(P100)	248.0 / 148.5
PPhiPr_2	(P103)	230.4 / 106.5			
Phosphite					
$\text{P}(\text{OPh})_3$	(P75)	193.0 / 121.5	$\text{P}(\text{OEt})_3$	(P76)	208.1 / 134.3

^a Bei einigen Phosphanen werden nur BHCA-, jedoch nicht TCA-Werte berechnet. ^b BHCA-Wert am Stickstoff.

Die relativen Verhältnisse der Affinitätsdaten bleiben beim Übergang von MCA- zu BHCA und TCA-Werten erhalten. Einige sterisch anspruchsvolle Phosphane fallen aus dem Schema, welches sich am besten grafisch veranschaulichen lässt. Hierzu werden alle vorhandenen Daten im Bereich der phosphorbasierten Lewis-Basen verwendet.

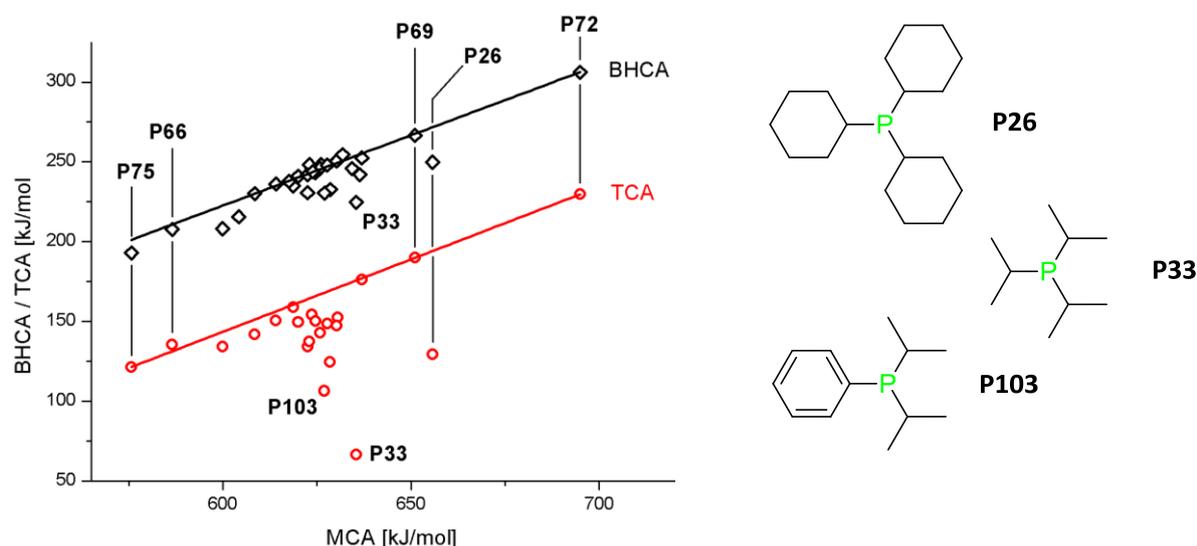


Abb. 29 Korrelation von BHCA- und TCA-Werten mit MCA-Werten ausgewählter Phosphane.

In der obigen Grafik kann man erkennen, dass sich das Verhalten der Affinitätsdaten der phosphorbasierten Lewis-Basen ähnelt. Sowohl die BHCA- als auch die TCA-Werte bilden im Wesentlichen parallel verlaufende Geraden, die anhand der exemplarisch gewählten Phosphane **P75** ($\text{P}(\text{OPh})_3$), **P66** ($\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$), **P69** ($\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$) und **P72** ($\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$) verdeutlicht werden

2.1.3 Erweiterung des MCA-Konzeptes

sollen. Einige, sterisch anspruchsvolle Phosphane weichen von den gezeigten Geraden ab, so auch die Phosphane $PcHex_3$ (**P26**), PPh_2Pr (**P103**) und $PiPr_3$ (**P33**). Die Abweichungen vom Erwartungswert fallen für die BHCA-Werte kleiner aus als für die TCA-Werte. Letztere zeigen sich durch die Verwendung des größten Elektrophils, dem Tritylkation, am empfindlichsten für sterisch anspruchsvolle Phosphane.

Bemerkenswert ist abschließend der Vergleich der BHCA-/TCA-Werte der Phosphane **P26/P69**. Die MCA-Werte der beiden Phosphane weichen um weniger als 5 kJ/mol voneinander ab (vgl. Tabelle 3, Seite 24 und Tabelle 10, Seite 37f.).

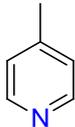
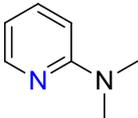
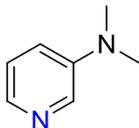
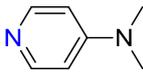
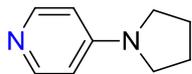
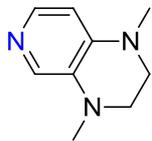


Die Unterschiede der weiteren Affinitätsdaten steigen auf 17 (BHCA) bzw. 60 kJ/mol (TCA) an. Somit kann gefolgert werden, dass sich die elektronischen, jedoch nicht die sterischen Eigenschaften der beiden gezeigten Substituenten ähneln. Dies kommt beim kleinsten Elektrophil, dem Methylkation, hingegen nicht zum Tragen. Beim größten Elektrophil, dem Tritylkation, wird der Unterschied deutlich.

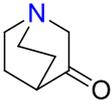
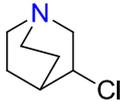
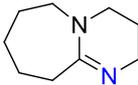
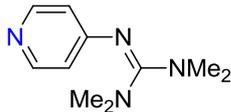
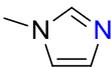
2.1.4 BHCA- und TCA-Werte stickstoffzentrierter Lewis-Basen

Im aktuellen Kapitel wird auf die BHCA- und TCA-Werte stickstoffzentrierter Lewis-Basen eingegangen. Die entsprechenden Affinitätswerte sind in Tabelle 14 gezeigt.

Tab. 14 BSSE-korrigierte BHCA- und TCA-Werte stickstoffzentrierter Lewis-Basen.

Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]	Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]
	N1	160.0 / 82.9		N2	171.7 / 94.4
	N3	157.8 / 54.1		N4	200.5 / 121.4
	N5	213.0 / 134.7		N6	221.4 / 142.6
	N7	233.3 / 154.8		N8	233.3 / 155.6

2.1.4 BHCA- und TCA-Werte stickstoffzentrierter Lewis-Basen

Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]	Lewis-Base		BHCA / TCA [kJ/mol]
<chem>NMe3</chem>	N9	153.0 / - ^a	<chem>NEt3</chem>	N10	150.7 / 31.6
	N11	184.6 / 70.8		N12	167.8 / 34.1
	N13	148.1 / 28.0		N14	164.4 / 34.9
	N15	250.6 / 160.0		N16	225.8 / 145.9
	N17	186.4 / 113.4			

^a nur BHCA-, jedoch nicht TCA-Wert berechnet.

Nachfolgend soll, in Anlehnung an publizierte Arbeiten, ein Vergleich der unterschiedlichen Affinitätswerte (MCA, BHCA, TCA) gezogen werden.^[1] Zu Beginn wird die Addition von Methanol an Acrylamid nach Connon (Kinetische Studie 1, KS1) betrachtet, die sich mit fünf unterschiedlichen Katalysatoren (**P5**, **N6**, **N11**, **N12**, **N15**) durchführen lässt.^[20] Eine Auftragung der MCA-, BHCA- und TCA-Werte gegen den Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten ist in Abbildung 30 gezeigt.

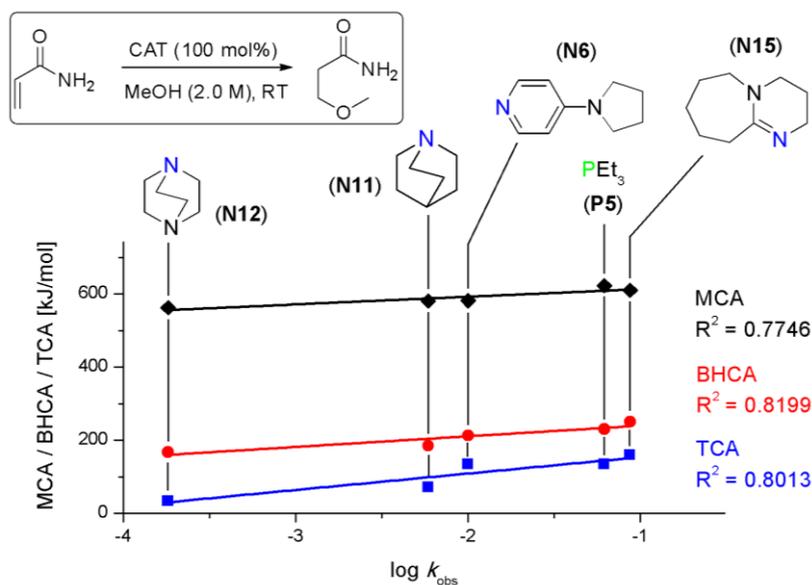


Abb. 30 Korrelation verschiedener Affinitätswerte mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von Methanol an Acrylamid.

Im vorliegenden Beispiel zeigt sich, dass die unterschiedlichen Affinitätswerte jeweils zufriedenstellende Ergebnisse liefern, wobei die Ausgleichsgerade der BHCA-Werte den höchsten R^2 -Wert aufweist. Die gezeigte Analyse wird für die Baylis-Hillman Reaktion nach Aggarwal (KS2), für die Acylierung nach Zipse (KS3) und für die Acylierung nach Steglich/Vorbrüggen (KS4) wiederholt und in Abbildung 31 verkürzt dargestellt.^[21-23] In Tabelle 15 sind die R^2 -Werte aller vier untersuchten kinetischen Studien zusammengefasst und durch den Durchschnitt ergänzt.⁴

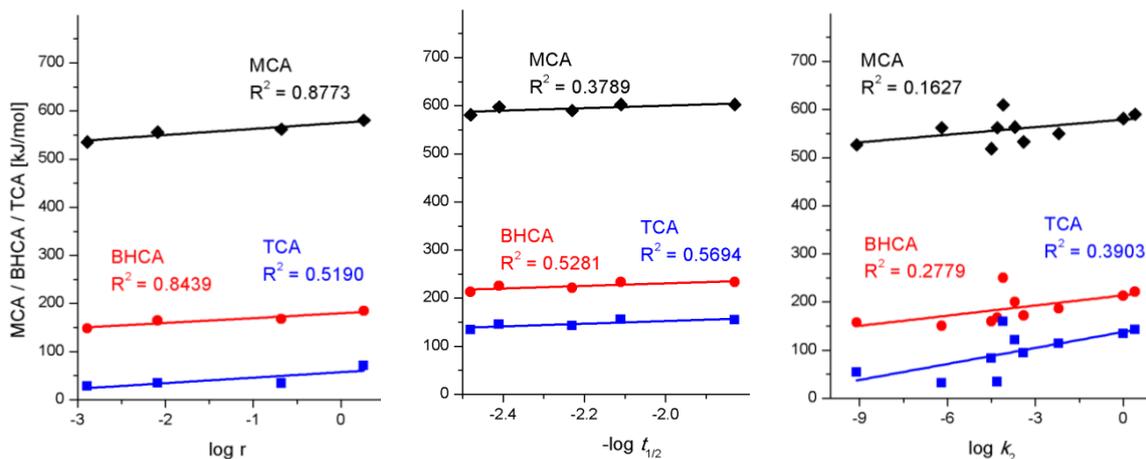


Abb. 31 Korrelation verschiedener Affinitätswerte mit den entsprechenden kinetischen Studien: KS2 (links), KS3 (Mitte) und KS4 (rechts).^[21-23]

Tab. 15 R^2 -Werte der entsprechenden Ausgleichsgeraden der verschiedenen Affinitätswerte.

Kinetische Studie	R^2 (MCA)	R^2 (BHCA)	R^2 (TCA)
KS1 ^[20]	0.7746 ⁵	0.8199	0.8013
KS2 ^[21]	0.8773	0.8439	0.5190
KS3 ^[22]	0.3789	0.5281	0.5694
KS4 ^[23]	0.1627	0.2779	0.3903
\emptyset	0.5484	0.6175	0.5700

Aus obigen Daten wird ersichtlich, dass die BHCA-Werte den besten Deskriptor für die kinetischen Studien darstellen. Die MCA-Werte liefern die schlechtesten Korrelationen mit den kinetischen Daten, besitzen jedoch die schnellste und einfachste Durchführung. Somit lässt sich zusammenfassen, dass die BHCA-Werte die beste Beschreibung kinetischer Daten ermöglichen, wohingegen die MCA-Werte den optimalen Kompromiss zwischen "Kosten" und "Nutzen" sind.

Zum Abschluss der Diskussionen verschiedener Affinitätswerte soll in Abbildung 32 eine Aufstellung zwischen den BHCA- bzw. TCA-Werten und den MCA-Werten gezeigt werden. Diese erfolgt in

⁴ Eine weitere literaturbekannte kinetische Studie, die von Y. Wei analysiert wurde, wird aufgrund einer geringen Datendichte von lediglich drei Datenpunkten nicht betrachtet.

⁵ Der von Y. Wei festgestellte R^2 -Wert von 0.91 bei der Verwendung von MCA-Werten ist nicht korrekt.

Anlehnung an Abbildung 29 (siehe Seite 44), basiert jedoch nun nicht mehr ausschließlich auf phosphorbasierten Nucleophilen.

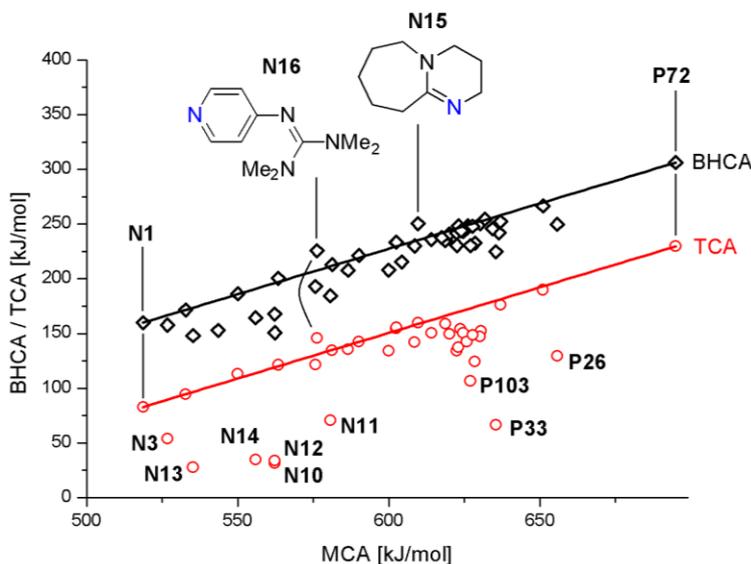


Abb. 32 Auftragung der BHCA- und TCA-Werte gegen die MCA-Werte zahlreicher Lewis-Basen.

Die gezeigte Analyse beruht auf insgesamt 47 verschiedenen Lewis-Basen, die als Zentralatom entweder ein Phosphor- oder Stickstoffatom besitzen. Die gezeigten Ausgleichsgeraden basieren auf den Systemen, die sterisch nicht oder wenig anspruchsvoll sind. Als Beispiel hierfür soll Pyridin (**N1**) und das Phosphan $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ (**P72**) genannt werden. Die Gleichungen der Ausgleichsgeraden lauten:

$$\text{BHCA [kJ/mol]} = 0.833 \text{ MCA} - 349.3 \quad (31)$$

$$\text{TCA [kJ/mol]} = 0.830 \text{ MCA} - 270.4 \quad (32)$$

Es ist ersichtlich, dass die Steigungen der beiden Ausgleichsgeraden nahezu identisch sind. Somit kann aus der Differenz der beiden Ordinatenabschnitte von 78.9 kJ/mol auf den Stabilitätsunterschied zwischen einem Benzhydryl- und einem Tritylkation geschlossen werden. Dieser Stabilitätsunterschied liegt etwas oberhalb derer, die aus theoretischen Gasphasen-Hydrid-Affinitäten (63 kJ/mol) oder experimentellen Hydrid-Affinitäten in DMSO (38 kJ/mol) bestimmt wurden.^[24,25]

Anhand von Abbildung 32 fällt auf, dass es vor allem im Bereich der TCA-Werte einige Datenpunkte gibt, die Abweichungen nach unten besitzen. Diese lassen sich unterteilen in die sterisch anspruchsvollen Phosphane **P26**, **P33** und **P103**, die bereits vorab diskutiert wurden (vgl. Seite 44f.), sowie sechs stickstoffbasierten Nucleophile (siehe Abbildung 33).

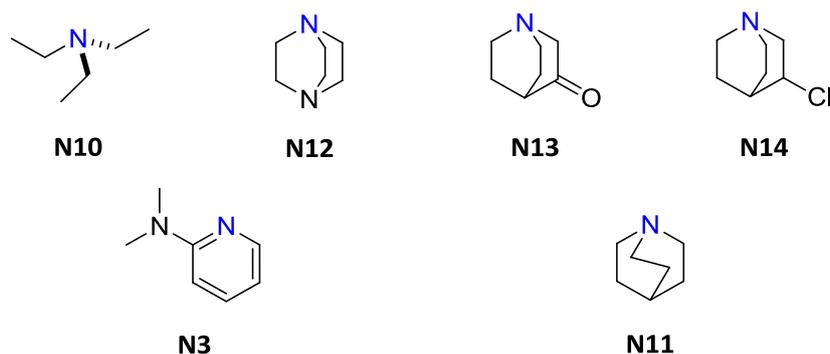


Abb. 33 Stickstoffbasierte Lewis-Basen, deren TCA-Werte unter den Erwartungen liegen.

Die Nucleophilie der vier oberen Lewis-Basen reicht nicht aus, um mit dem Tritylkation ein kovalentes Addukt zu bilden. In diesen Fällen kommt es im Laufe der Geometrie-Optimierung zu einer elongierten Bindung zwischen dem nucleophilen Zentrum (Stickstoffatom) und dem zentralen Kohlenstoffatom der Tritylgruppe. Die Bindungslängen betragen zwischen 3.4 und 3.9 Å, im Pyridin-Addukt hingegen etwa 1.6 Å. Dies soll anhand der energetisch günstigsten Konformationen des DABCO- und des Pyridin-Trityladdukts veranschaulicht werden:

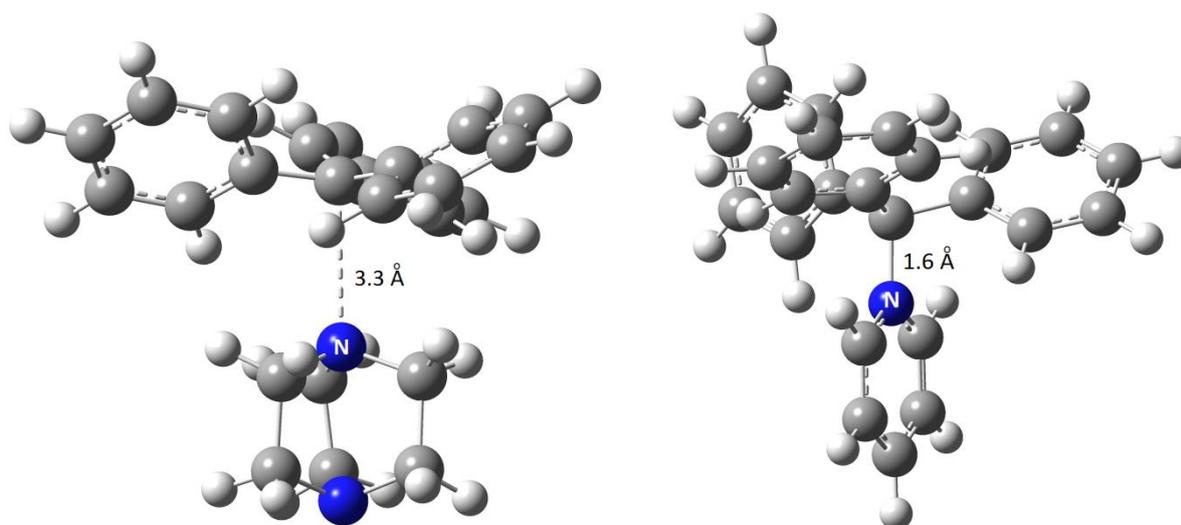


Abb. 34 Energetisch günstigste Konformation des DABCO- (links) und des Pyridin-Trityladdukts (rechts).

Die angegebenen TCA-Werte der vier gezeigten Lewis-Basen (**N10**, **N12**, **N13**, **N14**) beziehen sich auf Ion-Dipol-Komplexe. Es bleibt festzuhalten, dass sich die diskutierte Ausnahme der Ion-Dipol-Komplexe auf die Trityl-Addukte dieser vier Lewis-Basen beschränkt. Hiervon weichen die Nucleophile **N3** und **N11** ab, die zwar kovalente Bindungen zum Tritylkation bilden, dennoch entsprechend der Korrelation zu geringe Affinitätswerte liefern.

Von den genannten Lewis-Basen, deren TCA-Werte niedriger als erwartet ausfallen, müssen die Lewis-Basen **N15** (DBU, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) und **N16** (4-Guanidylpyridin) unterschieden werden (vgl. Abbildung 32). Sie besitzen BHCA- bzw. TCA-Werte, die höher als die

erwarteten Werte liegen. Dies könnte mit den bemerkenswert kurzen Bindungslängen zwischen dem nucleophilen Zentrum und dem zentralen Kohlenstoffatom der Tritylgruppe zusammenhängen. Sie sind um 0.02 bis 0.03 Å kürzer als im Falle des Pyridin-Trityladdukts (**N1TT**). Der Komplex **N1TT** kann als Beispiel für sterisch nicht anspruchsvolle Lewis-Basen herangezogen werden.

2.1.5 Betrachtung des BSSE

Im Falle von Affinitätsberechnungen von Lewis-Basen mit großen Elektrophilen (Benzhydryl- und Tritylkation) muss aufgrund des Basissatz-Überlagerungsfehler (BSSE) eine Korrektur durchgeführt werden. Die ohne Korrektur berechneten Werte überschätzen die Interaktionsenergie E_{INT} . Hierzu wird die Korrektur nach der ‚counterpoise‘ Methode durchgeführt.^[26–31] Bei einer Standardreaktion der Reaktanden A und B, die zu Produkt AB reagieren, ist die Interaktionsenergie wie folgt definiert:

$$E_{INT} = E(AB) - E(A) - E(B) \quad (33)$$

Die Interaktionsenergie besteht aus der Energie des Komplexes bzw. Addukts abzüglich der Energien der beiden Reaktanden. Um den BSSE auszugleichen, muss die Gleichung abgeändert werden (siehe Gleichung 34).

$$E_{INT}' = E(AB)_c^{AB} - E(A)_r^{AB} - E(B)_r^{AB} \quad (34)$$

Die Exponenten in Gleichung 34 geben an, welche Basissätze zu verwenden sind. Die Indices wiederum geben an, ob es sich um die Komplexgeometrie (c, complex) oder um die Gleichgewichtsgeometrie (r, reactant) handelt. Nachfolgend sollen die, den BSSE-betreffenden, Berechnungen veranschaulicht werden, wobei die Ellipsen die Gesamtheit der Basissätze symbolisieren.

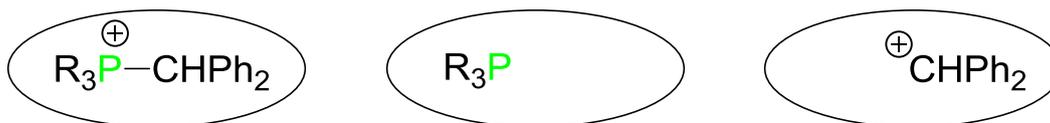


Abb. 35 Veranschaulichung des BSSE: Berechnung des Komplexes (links) und der einzelnen Reaktanden (Mitte und rechts) jeweils im Basissatz des Komplexes.

Die Schwierigkeit an Gleichung 34 besteht darin, dass die Energie der einzelnen Reaktanden in den Basissätzen des Komplexes zu berechnen wären. Daher wird diese Gleichung verändert.

$$E_{INT}^* = E(AB)_c^{AB} - E(A)_c^{AB} - E(B)_c^{AB} + E_{DEF} \quad (35)$$

$$E_{DEF} = E(A)_c^A - E(A)_r^A + E(B)_c^B - E(B)_r^B \quad (36)$$

Die Interaktionsenergie (nun E_{INT}^*) hängt nun von den Energien des Komplexes und der Reaktanden, jeweils in den Basissätzen des Komplexes ab. Für diese Veränderung ist die Einführung der Deformationsenergie E_{DEF} notwendig, die den Unterschied zwischen den Gleichgewichts- und

Komplexgeometrien der Reaktanden beschreibt. Um auftretende Deformationen zu verdeutlichen wird der Komplex des Triphenylphosphans mit dem Benzhydrylkation gewählt. In Abbildung 36 ist zuerst die Gleichgewichtsgeometrie des Benzhydrylkations gezeigt, dann die Konformation desselben Systems innerhalb des Komplexes mit Triphenylphosphan. Zur besseren Unterscheidung wird zur Darstellung des Phosphans ein abweichendes Modell (Stabmodell) gewählt.

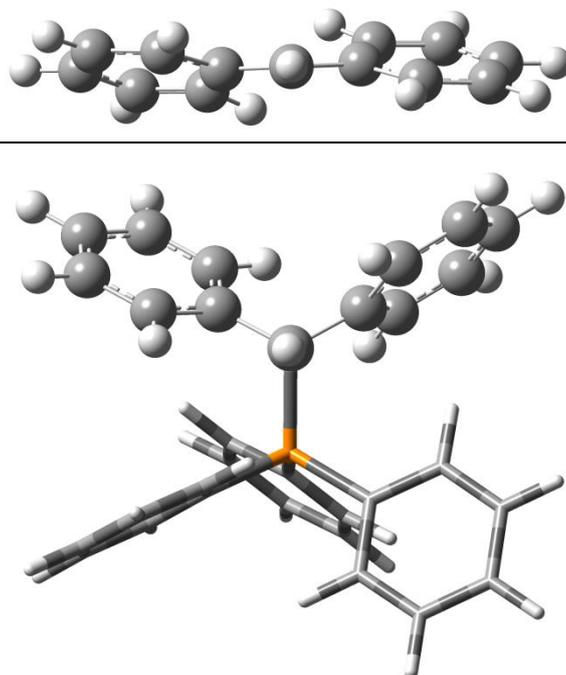


Abb. 36 Struktur des Benzhydrylkations vor (oben) und nach (unten) der Reaktion mit PPh_3 (**P59**) (auf B98/6-31G(d) Niveau).

Um die Pyramidalisierung zu quantifizieren, wird der $d(\text{CCCH})$ -Winkel, wie in Abbildung 37 dargestellt, betrachtet.

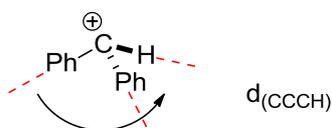


Abb. 37 Schematische Darstellung des Pyramidalisierungswinkel der Benzhydrylgruppe.

Im Falle der Gleichgewichtsgeometrie beträgt der Winkel 180° , im Falle der Komplexgeometrie hingegen nur 119° . Um diese strukturellen Veränderungen durchzuführen, bedarf es der Deformationsenergie E_{DEF} . Sie ist ein Bestandteil zur Berechnung der BSSE-korrigierten Affinitätsdaten. Für flexible Systeme werden die Berechnungen für die jeweils energetisch günstigste Konformation des Nucleophils und des Addukts durchgeführt. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit Affinitätsdaten ohne BSSE Korrektur zu erhalten (MCA), wird die Interaktionsenergie in eine Enthalpie umgeformt. Hierzu werden thermische Korrekturen des Produkts und der Edukte, jeweils ohne BSSE Korrektur, verwendet. In Tabelle 16 werden die BSSE-korrigierten Affinitätsdaten ausgewählter Phosphane mit den nicht korrigierten Ergebnissen verglichen. Letztere sind über alle

Konformationen nach der Boltzmann-Verteilung gemittelt, was in Analogie zu den MCA-Berechnungen erfolgt.

Tab. 16 BSSE-korrigierte und nicht korrigierte BHCA- und TCA-Werte ausgewählter Phosphane sowie Deformationsenergien der Reaktanden.

Phosphan	BHCA / TCA	BHCA / TCA	Δ	$E_{\text{DEF}}(\text{PR}_3)$	$E_{\text{DEF}}(\text{BH}^+)$
	BSSE-korrigiert	nicht korrigiert			
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
PPh_3 (P59) ^a	235.0	292.3	57.3	31.4	176.2
PPh_3 (P59) ^b	158.8	219.9	61.1	24.2	173.6
PPh_2Me (P77) ^a	236.0	291.1	55.1	34.2	156.7
PPh_2Me (P77) ^b	150.6	208.0	57.4	25.9	189.9
PPh_2CHex (P86) ^a	250.5	309.7	59.2	30.4	173.7
PPh_2CHex (P86) ^b	147.4	210.5	63.1	35.7	185.6

^a BHCA-Wert; ^b TCA-Wert.

Der BSSE, also der Unterschied zwischen den BSSE-korrigierten und nicht korrigierten Affinitätsdaten, beträgt meistens um die 60 Kilojoule pro Mol. Hierbei unterscheidet sich der BSSE bei den zwei verwendeten Elektrophilen, dem Benzhydryl- und dem Tritylkation, lediglich um zwei bis vier Kilojoule pro Mol. Das größere Kation führt zu einem geringfügig größeren BSSE. Nachfolgend soll noch auf die Deformationsenergie E_{DEF} der Reaktanden eingegangen werden. Hierfür wird exemplarisch das Addukt aus Triphenylphosphan (**P59**) und dem Benzhydrylkation gewählt. PPh_3 (**P59**) hat beim Übergang von der Gleichgewichtsgeometrie zur Komplexgeometrie eine Energie von 31.4 kJ/mol zu überwinden, das Benzhydrylkation hingegen muss für die notwendigen geometrischen Änderungen 176.2 kJ/mol aufbringen. Zusammengenommen entspricht dies einem Wert von 207.6 kJ/mol, wobei sich die Deformationsenergie ungleichmäßig auf beide Reaktanden verteilt. Beim Übergang des Benzhydrylkations von der Gleichgewichts- zur Komplexgeometrie erfährt das System sowohl Änderungen der Bindungslängen als auch der Torsionswinkel. Beide Arten der Änderung erfolgen fast ausschließlich nahe des zentralen Kohlenstoffatoms. Betrachtet man quantenchemisch das Benzhydrylkation in der Komplexgeometrie und fixiert dessen Winkel bzw. Torsionswinkel, ermöglicht jedoch relaxierte Bindungslängen, so verringert sich der energetische Unterschied von 176.2 kJ/mol auf 148.5 kJ/mol. Somit bleibt festzuhalten, dass die Deformationsenergie des Benzhydrylkations beim Übergang von der Gleichgewichts- zur Komplexgeometrie zu etwa 84 % auf (Torsions-)Winkeländerungen basiert. Das "Abwinkeln" der Phenylgruppen ist hauptsächlich für die hohen Deformationsenergien verantwortlich.

Abschließend bleibt hinzuzufügen, dass die Deformationsenergie groß erscheint. Das Konzept der Korrektur des BSSE wurde für Beispiele entwickelt, in denen die Interaktionsenergie einige Kilojoule pro Mol betragen, so z. B. für Dimere von Benzol.^[32,33] Dies steht im Gegensatz zu den hier gezeigten Berechnungen, in denen Reaktionen erfolgen. Eine Weiterentwicklung und Verbesserung von BSSE-Korrekturen in Fällen hoher Bindungsenergien wäre wünschenswert und bleibt eine Aufgabe für rein theoretische, methodenentwickelnde Arbeiten im Bereich der Quantenchemie.

Des Weiteren soll noch auf die Möglichkeit verwiesen werden, dass man die erhaltenen BSSE-korrigierten Werte arithmetisch mit z. B. experimentell bestimmten Werten, mitteln kann.^[34] Dies ist jedoch nicht Bestandteil dieser Dissertation.

2.2 Reaktionen von Nucleophilen mit Benzhydrylkationen

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Nachfolgend werden die Nucleophilie-Parameter einiger Phosphane besprochen, die durch die Methode von Mayr et al. bestimmt wurden.^[35-37] Sie folgen Gleichung 37, wobei N den Nucleophilie-Parameter, E den Elektrophilie-Parameter und s_N den nucleophilabhängigen Steigungsparameter darstellt. Es wurde gezeigt, dass dieses Konzept sowohl für Phosphane und Phosphite, als auch für andere Klassen wie Alkene, Aromaten, Silyl-Enol-Ether, Enamine, stickstoff- oder sauerstoffbasierte Nucleophile angewendet werden kann.^[35-42]

$$\log k_{20^\circ\text{C}} = s_N (N + E) \quad (37)$$

Allgemein ist eine höhere (positive) Zahl des N -Parameters mit einer höheren Nucleophilie gleichzusetzen. Die Spannweite von Nucleophilie-Parametern, die z. T. starke Lösemittelabhängigkeiten besitzen, reicht von extrem schwachen Nucleophilen (Toluol in DCM; $N = -4.36$) bis hin zu extrem starken Nucleophilen (1-Cyano-1-phenylethan-1-ol in DMSO; $N = +28.95$) und umschließt etwa 33 Einheiten auf der logarithmischen Skala.^[43,44] Die kinetischen Messungen werden unter Nutzung eines „stopped-flow“-Messgerätes durchgeführt und kinetisch mit pseudoerster Ordnung ausgewertet. Hierzu werden getrennte Lösungen des Referenz-Elektrophils und des Nucleophils jeweils in Dichlormethan hergestellt, wobei die Konzentration des Nucleophils 10 – 100fach höher ist. Die Lösungen der Elektrophile (Chinonmethide oder Benzhydrylsalze) sind intensiv gefärbt, häufig blau. Die Lösungen der Nucleophile sind in der Regel farblos. Ebenso farblos ist die Lösung nach beendeter Reaktion zwischen Nucleophil und Elektrophil. Schematisch soll dies in Abbildung 38 mit einem Benzhydrylkation und einem Phosphan gezeigt werden.

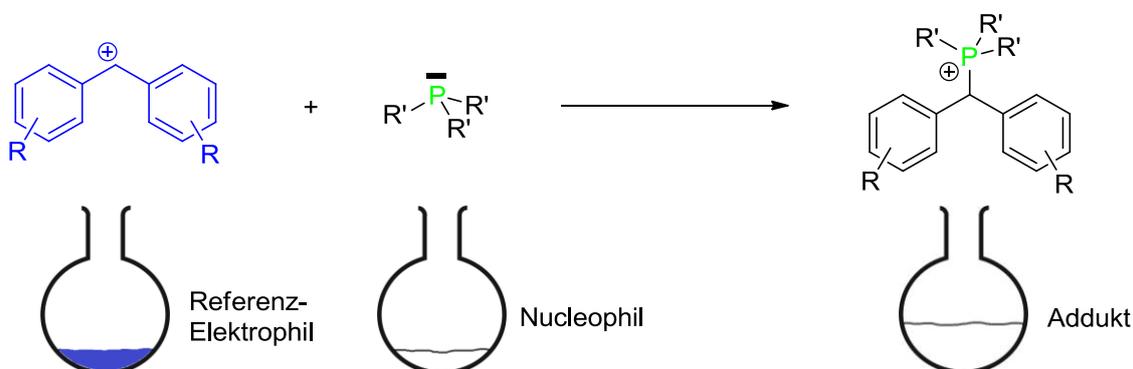


Abb. 38 Farbigkeit der Referenz-Elektrophile, Nucleophile und Addukte.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Als Referenz-Elektrophile kommen sieben unterschiedliche Benzhydrylkationen (Anion BF_4^-) zum Einsatz, deren Namen durch drei Buchstaben, z. B. **lil** oder **thq**, abgekürzt werden. Die Strukturen, Namen und Abkürzungen sind Kapitel 4.1.5 (Seite 145f.) zu entnehmen. Der Verlauf der Reaktion wird nach dem Mischen der beiden Lösungen photometrisch durch den Abfall der Absorption des Elektrophils bestimmt (siehe Abbildung 39).

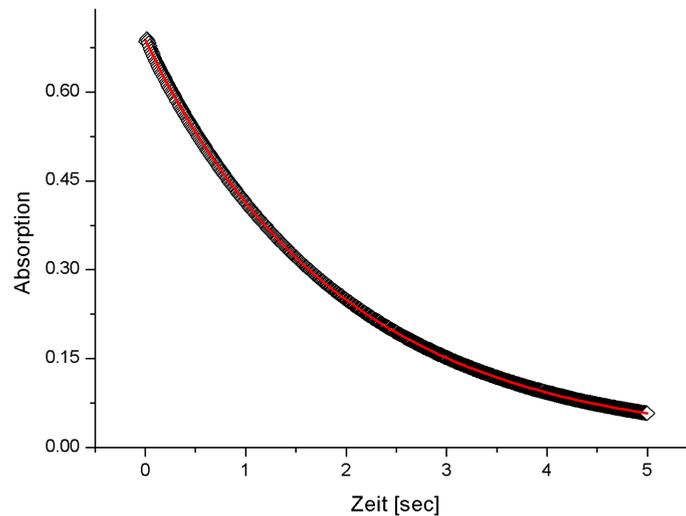


Abb. 39 Beobachteter (hunderte schwarze Datenpunkte) und berechneter (rote Ausgleichskurve) Abfall der Absorption des Elektrophils (nahezu deckungsgleich).

Die Geschwindigkeitskonstanten nach pseudo-erster Ordnung $k_{1\psi}$ leiten sich von den Steigungen ab, die durch die Auftragung von $\ln A_t$ gegen die Zeit erhalten werden, wobei A_t die Absorption des Elektrophils darstellt. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ergeben sich aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung $k_{1\psi}$ und der Konzentration des Nucleophils, also des Phosphans (vgl. Gleichung 38 und Abbildung 40).

$$k_2 = \frac{k_{1\psi}}{[\text{PR}_3]} \quad (38)$$

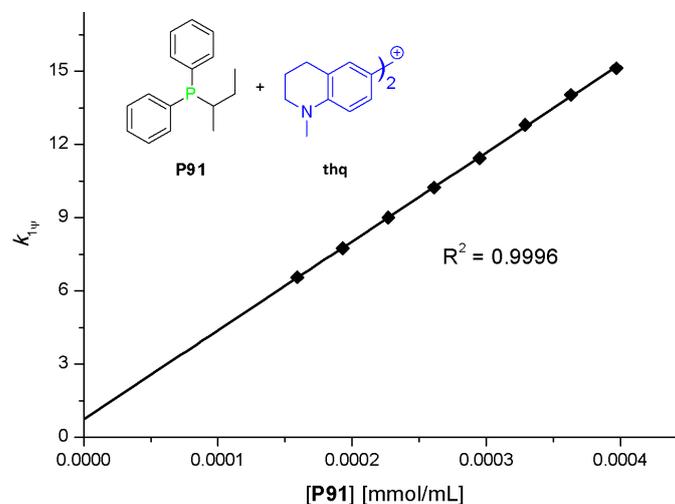


Abb. 40 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten $k_{1\psi}$ gegen die Konzentrationen des Nucleophils $\text{PPh}_2(\text{CHMeEt})$ (**P91**) in der Reaktion mit dem Elektrophil **thq**.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Durch die Verwendung verschiedener Elektrophile erhält man mehrere Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 , die von dem Elektrophilie-Parameter E des Referenz-Elektrophils, abhängen. Eine Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $\log k_2$ gegen die E -Parameter der verwendeten Referenz-Elektrophile führt zu einer linearen Funktion:

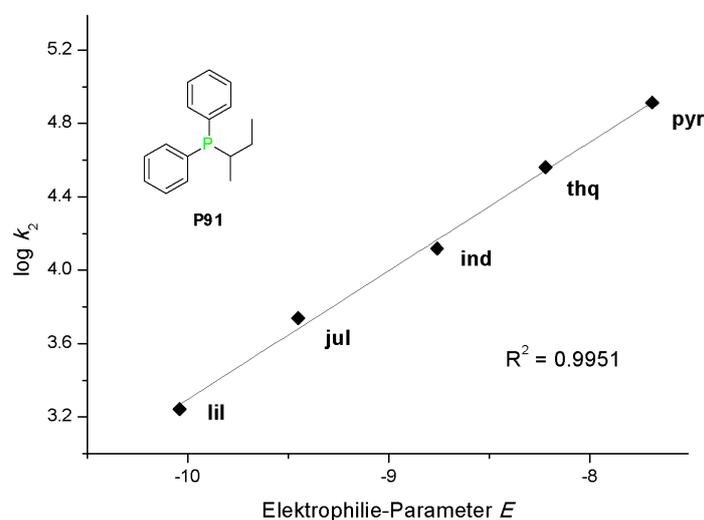


Abb. 41 Korrelation des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $\log k_2$ gegen die Elektrophilie-Parameter E der verwendeten Benzhydrylkationen: $\text{PPh}_2(\text{CHMeEt})$ (P91).

Die Steigung der linearen Gleichung entspricht dem nucleophilabhängigen Steigungsparameter s_N , der Quotient aus dem y-Achsenabschnitt und der Steigung ergibt den Nucleophilie-Parameter N . Die Nucleophilie-Parameter diverser Nucleophile sollen nachfolgend analysiert und mit Affinitätsdaten, einer thermodynamischen Größe, verglichen werden. Zu Beginn wird auf tri-*para*-substituierte Triphenylphosphane eingegangen, deren Nucleophilie-Parameter literaturbekannt sind.^[41]

Tab. 17 Nucleophilie-Parameter, MCA- und BHCA-Werte von tri-*para*-substituierten Triphenylphosphanen.

Phosphan		N (s_N) Parameter ^a	MCA [kJ/mol]	BHCA [kJ/mol]
	(P66)	12.58 (0.65)	586.5	207.7
	(P59)	14.33 (0.65)	618.7	235.0
	(P62)	15.44 (0.64)	637.2	252.5
	(P69)	16.17 (0.62)	651.0	266.5
	(P72)	18.39 (0.64)	694.9	306.2

^a Messungen in DCM.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Die Anordnung der einzelnen Phosphate in Tabelle 17 erfolgt nach aufsteigendem Nucleophilie-Parameter, die im Einklang mit aufsteigenden Affinitätswerten steht. In Abbildung 42 wird die Auftragung der BHCA- und MCA-Werte gegenüber den *N*-Parametern gezeigt:

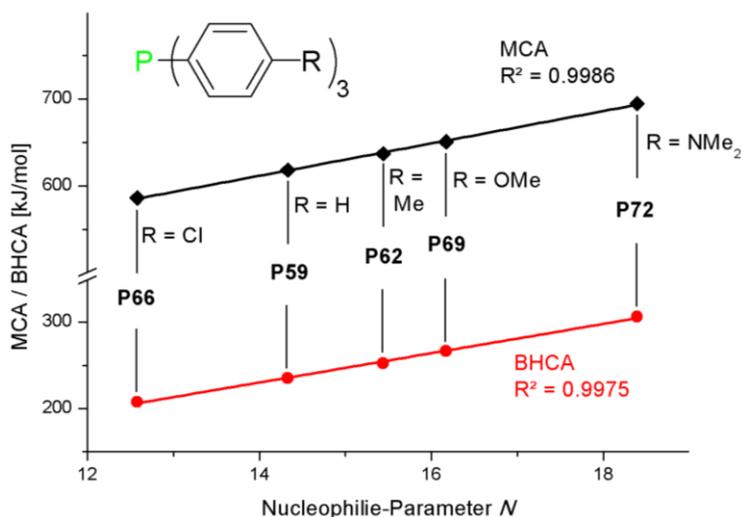
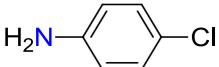
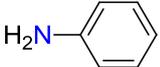
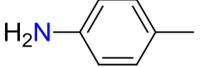
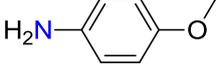


Abb. 42 Korrelation von MCA- und BHCA-Werte mit den Nucleophilie-Parametern von tri-*para*-substituierten Triphenylphosphanen.

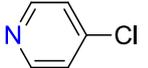
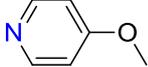
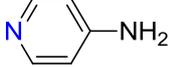
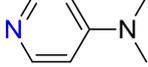
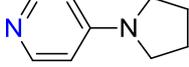
Es ist zu erkennen, dass sowohl Methylkationen- als auch Benzhydrylkationen-Affinitäten die Nucleophilie-Parameter von tri-*para*-substituierten Triphenylphosphanen exakt beschreiben. Vor allem MCA-Werte spiegeln vorwiegend die elektronischen und nicht die sterischen Eigenschaften eines Phosphans wieder. Daher kann gefolgert werden, dass sich im Falle der tri-*para*-substituierten Triphenylphosphate die sterischen Eigenschaften nahe des reaktiven Zentrums nicht ändern. Die Beschreibung der Nucleophilie-Parameter *N* ergibt mit MCA- wie BHCA-Werten nahezu identische R^2 -Werte. Des Weiteren wurde in der Literatur beschrieben, dass die Nucleophilie-Parameter auch eine direkt lineare Abhängigkeit mit σ_{para} -Parametern aufweisen.^[41]

Nachfolgend sollen die Verbindungsklassen der *para*-substituierten Aniline sowie der *para*-substituierten Pyridine untersucht werden. Deren literaturbekannten Nucleophilie-Parameter, die σ_{para} -Parameter und die selbst ermittelten MCA-Werte sind in Tabelle 18 und 19 gezeigt.^[45,46]

Tab. 18 Nucleophilie-, σ_{para} -Parameter und MCA-Werte von *para*-substituierten Anilinen.

Anilin	$N (s_N)$ Parameter	σ_{para} Parameter	MCA [kJ/mol]
 (N18)	12.92 ^a (0.60)	+0.23	457.2
 (N19)	12.64 ^a (0.68)	±0.00	472.1
 (N20)	13.19 ^a (0.69)	-0.17	481.9
 (N21)	13.42 ^a (0.73)	-0.27	488.8

^a Messungen in Acetonitril.**Tab. 19** Nucleophilie-, σ_{para} -Parameter und MCA-Werte von *para*-substituierten Pyridinen.

Pyridin	$N (s_N)$ Parameter	σ_{para} Parameter	MCA [kJ/mol]
 (N21)	11.70 ^a (0.67) 10.50 ^b (0.73)	+0.23	502.4
 (N1)	12.90 ^a (0.67) 11.05 ^b (0.73)	±0.00	518.7
 (N22)	13.70 ^a (0.67) 11.44 ^b (0.68)	-0.27	542.1
 (N23)	15.20 ^a (0.67) 12.19 ^b (0.66)	-0.66	558.4
 (N5)	15.80 ^a (0.66) 13.19 ^b (0.56)	-0.83	581.2
 (N6)	15.90 ^a (0.67) 12.39 ^b (0.66)	< -0.83	590.1

^a Messungen in DCM; ^b Messungen in Wasser.

Der lineare Zusammenhang zwischen Nucleophilie-Parametern und σ_{para} -Parametern von substituierten Pyridinen wurde von Mayr und Mitarbeitern bereits beschrieben.^[45] Im Falle der substituierten Aniline wurde in der Literatur auf eine Gegenüberstellung der Nucleophilie-Parameter und der σ_{para} -Parameter verzichtet. Letzteres ist nachvollziehbar, da die nucleophilabhängigen Steigungsparameter s_N mit einer Spanne von 0.60 bis 0.73 deutliche Variationen aufweisen. Daher wurden für die Korrelation statt N -Parametern die Geschwindigkeitskonstanten ($\log k_2$) verwendet, die wiederum eine lineare Abhängigkeit zeigen.^[46] Nachfolgend sollen die *para*-substituierten Aniline auf einen Zusammenhang zwischen MCA-Werten und σ_{para} -Parametern untersucht werden.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

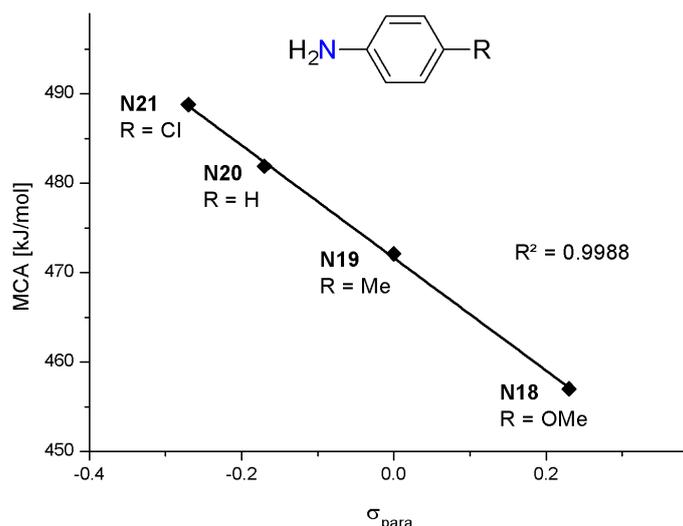


Abb. 43 Korrelation der MCA-Werte mit σ_{para} -Parametern von *para*-substituierten Anilinen.

Aus der vorangehenden Grafik erkennt man, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen den Affinitätswerten und den σ_{para} -Parametern gibt. Somit bleibt festzuhalten, dass MCA-Berechnungen auch bei substituierten Anilinen den Erwartungen der σ_{para} -Parameter der verknüpften Substituenten gerecht werden. Eine lineare Korrelation aller Datenpunkte findet man in den nachfolgenden Abbildung hingegen nicht. Abbildung 44 zeigt zum einen den Vergleich der Affinitätsdaten mit den Nucleophilie-Parametern (in Acetonitril) und zum anderen den Vergleich der MCA-Werte mit den Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktionen (Referenz-Elektrophile **mor**, **dma**, **thq**).

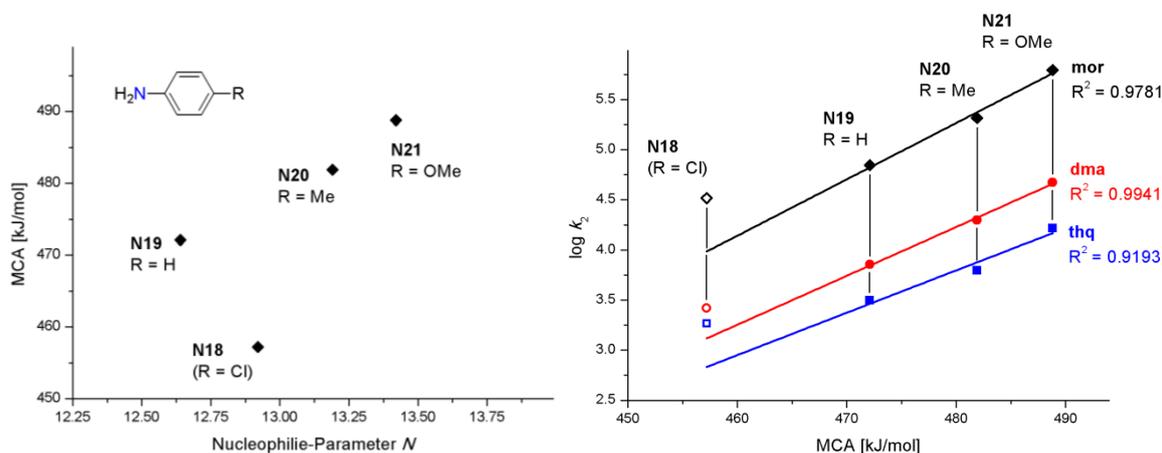


Abb. 44 Korrelation der kinetischen (in Acetonitril) und quantenchemischen Daten von *para*-substituierten Anilinen: MCA-Werte mit Nucleophilie-Parametern (links) und Geschwindigkeitskonstanten mit MCA-Werten (rechts).

In beiden Abbildungen stellt man fest, dass die Datenpunkte der Lewis-Basen **N19**, **N20** und **N21** linear verlaufen, wohingegen das chloro-substituierte Anilin **N18** stets Abweichungen zeigt. Dies steht im Einklang mit dem nucleophilabhängigen Steigungsparameter s_N , der im Falle des Anilins **N18** deutlich von den übrigen abweicht.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Nachfolgend soll die Korrelation der MCA-Werte der *para*-substituierten Pyridine (vgl. Tabelle 19) mit den σ_{para} -Parametern gezeigt werden.

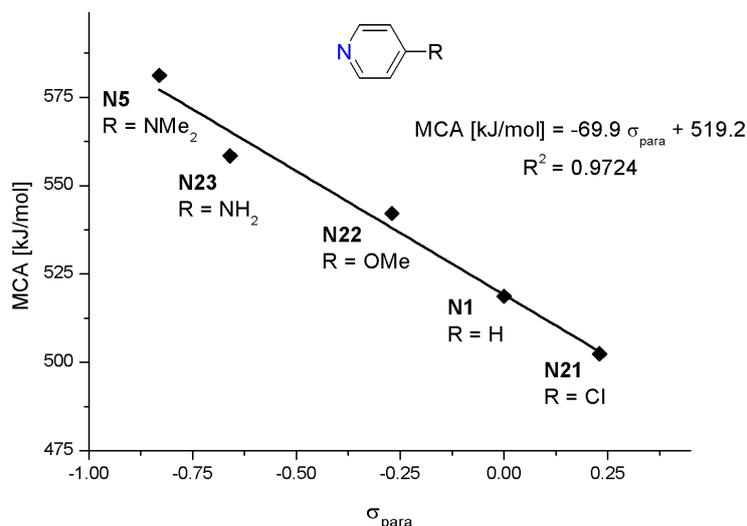


Abb. 45 Korrelation der MCA-Werte mit den σ_{para} -Parameter von *para*-substituierten Pyridinen.

Aus der grafischen Gegenüberstellung der Methylkationenaffinitäten und der σ_{para} -Parameter erkennt man einen linearen Zusammenhang mit hohem R^2 -Wert für die Verbindungsklasse der *para*-substituierten Pyridine. Für den Pyrrolidiny substituenten (vgl. **N6**) liegt kein σ_{para} -Parameter vor, er kann jedoch mittels der Gleichung aus Abbildung 45 bestimmt werden: -1.01 .

Nachfolgend wird der Vergleich der MCA-Werte und der Nucleophilie-Parameter (in Dichlormethan und in Wasser) der *para*-substituierten-Pyridine gezeigt.

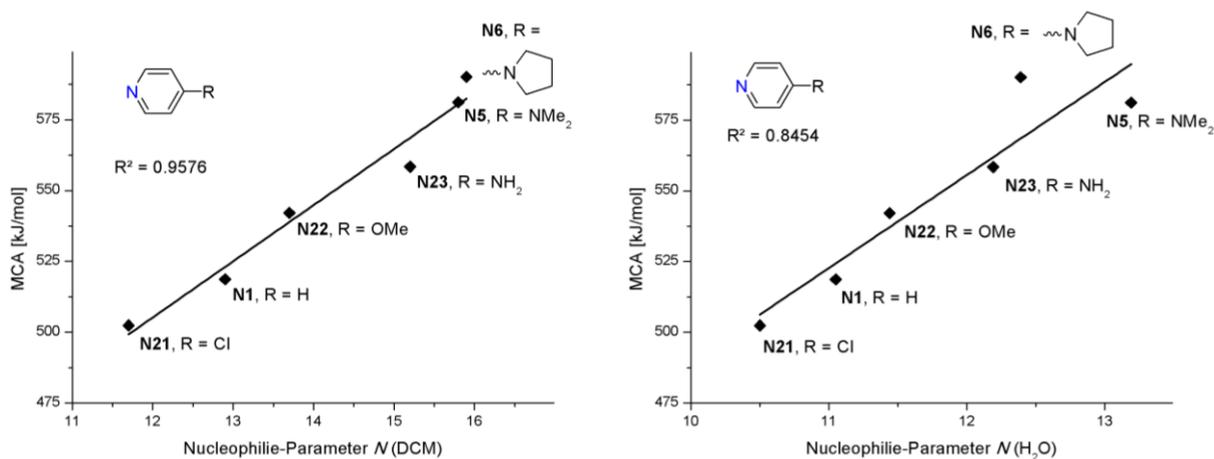


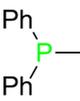
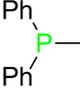
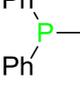
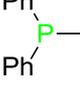
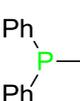
Abb. 46 Korrelation der MCA-Werte mit Nucleophilie-Parametern (links in Dichlormethan, rechts in Wasser) von *para*-substituierten Pyridinen.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Aus den beiden soeben gezeigten Abbildungen ist zu erkennen, dass die Korrelation zwischen den MCA-Werten und den Nucleophilie-Parametern im Falle von Dichlormethan (DCM) als Lösemittel größer ist als im Falle von Wasser. Bei letzterem fällt der *N*-Parameter des 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin (**N6**) auf, der im Wasser niedriger ist als der des 4-Dimethylaminopyridins (**N5**). Die sich daraus ergebende Abweichung der Korrelation in Abbildung 46 (rechts) lässt sich bei Betrachtung der nucleophilieabhängigen Steigungsparameter s_N besser verstehen, die mit Werten von 0.56 (**N5**) und 0.66 (**N6**) deutlich differieren (vgl. Tabelle 19, Seite 57).

Es bleibt festzuhalten, dass es im Falle der *para*-substituierten Pyridine bzw. Aniline und der tri-*para*-substituierten Triphenylphosphane möglich ist, die Nucleophilie-Parameter *N* mittels MCA- und BHCA-Berechnungen zu bestimmen. Dies ist durchführbar, da in den genannten Fällen ein sterischer Einfluss nahe des reaktiven Zentrums vernachlässigt werden kann. Die nucleophilen Eigenschaften dieser Klassen beruhen rein auf elektronischen Effekten. Da dies jedoch bei vielen Substanzklassen, z. B. den Alkylarylphosphanen, nicht gegeben ist, kann eine Bestimmung der Nucleophilie-Parameter in solchen Fällen nicht ausbleiben. In Tabelle 20 sind die selbst gemessenen Nucleophilie-Parameter der Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten, sowie die entsprechenden Affinitätsdaten und die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der jeweiligen Referenz-Elektrophile gezeigt. Letztere sind Benzhydrylkationen der Formel $[R_2CH]^+$, wobei die Abkürzungen dem jeweiligen Rest entsprechen.⁶ Die Strukturen der Elektrophile sind Kapitel 4.1.5 (Seite 145f.) zu entnehmen.

Tab. 20 Affinitätswerte (MCA, BHCA), Nucleophilie-Parameter, Steigungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten.

Phosphan	MCA [kJ/mol] BHCA [kJ/mol]	<i>N</i> (s_N) Parameter R^2 -Wert	k_2 [M ⁻¹ s ⁻¹]
	(P77) 614.1 236.0	15.83 (0.60) 0.9999	jul $6.47 \cdot 10^3$ ind $1.70 \cdot 10^4$ pyr $7.32 \cdot 10^4$
	(P78) 620.0 241.1	15.55 (0.61) 0.9951	ind $1.32 \cdot 10^4$ thq $3.09 \cdot 10^4$ pyr $5.92 \cdot 10^4$
	(P79) 623.6 245.8	15.20 (0.62) 0.9996	lil $1.50 \cdot 10^3$ thq $2.07 \cdot 10^4$ pyr $4.09 \cdot 10^4$
	(P80) 624.6 243.2	15.13 (0.62) 0.9999	lil $1.38 \cdot 10^3$ jul $3.29 \cdot 10^3$ pyr $3.93 \cdot 10^4$
	(P82) 625.9 -	14.93 (0.62) 0.9997	lil $9.90 \cdot 10^2$ jul $2.23 \cdot 10^3$ ind $6.24 \cdot 10^3$ pyr $2.81 \cdot 10^4$

⁶ **lil** Lilolidin-8-yl; **jul** Julolidin-9-yl; **ind** *N*-Methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl; **thq** *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl; **pyr** 4-(*N*-Pyrrolidino)phenyl; **dma** 4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl; **mpa** 4-(Methylphenylamino)phenyl.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Die Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen die Elektrophilie-Parameter E der verwendeten Benzhydryl-Kationen wird nachfolgend gezeigt. Die in Tabelle 20 gezeigten R^2 -Werte beziehen sich auf die nachfolgend dargestellten Ausgleichsgeraden.

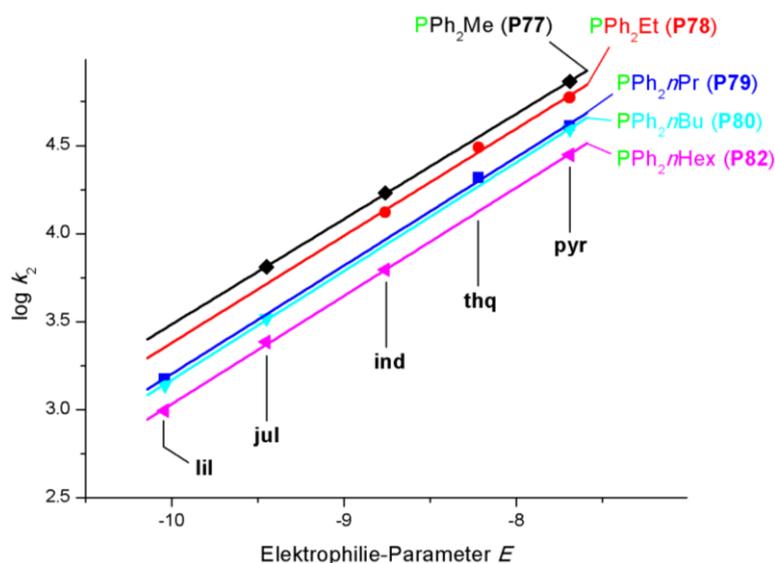


Abb. 47 Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten $\log k_2$ unverzweigt-substituierter Phosphane PPh_2R gegen die Elektrophilie-Parameter der Referenz-Elektrophile.

Man erkennt rasch, dass sich die Nucleophilie-Parameter der untersuchten Phosphane kaum unterscheiden. Es fällt ebenso auf, dass die Nucleophilie-Parameter bei länger werdenden Alkylsubstituenten abfallen. Die Nucleophilie-Parameter werden nachfolgend in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt:

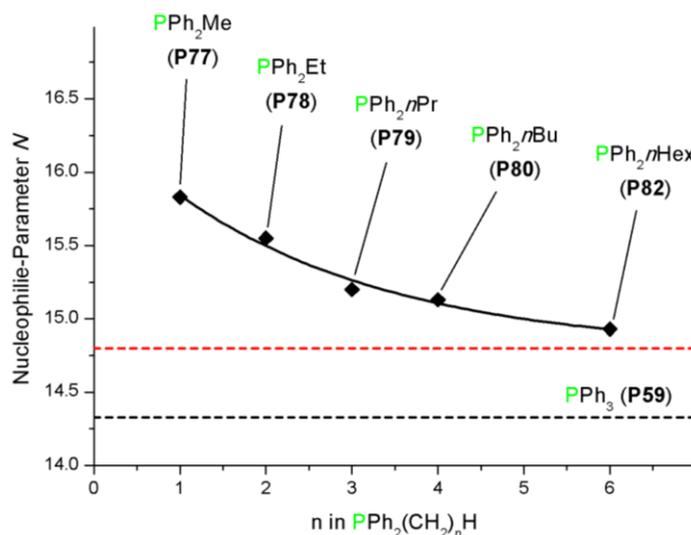


Abb. 48 Übersicht der Nucleophilie-Parameter in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

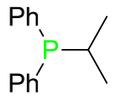
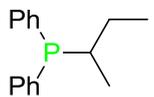
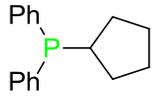
Alle Nucleophilie-Parameter liegen über dem des Triphenylphosphans PPh_3 (**P59**, $N = 14.33$), die Datenpunkte zeigen mit ansteigender Kettenlänge der Substituenten einen asymptotischen Kurvenverlauf. Letzterer lässt sich mittels Gleichung 39 beschreiben und kann wie folgt verstanden werden: Bei ansteigender Kettenlänge des Substituenten wird der Einfluss auf das zentrale Phosphoratom pro Verlängerung (CH_2 -Gruppe) immer geringer.

$$\text{Nucleophilie-Parameter} = 14.8 - 1.6 \cdot 0.67^n \quad (R^2 = 0.9705) \quad (39)$$

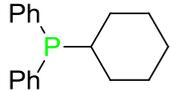
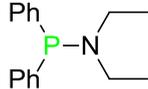
Bei einem unendlich langen Alkylrest sollte der Nucleophilie-Parameter des Phosphans PPh_2R bei etwa 14.8 liegen (vgl. Abbildung 48: rote Linie). Die abfallenden Nucleophilie-Parameter der Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten stehen im Gegensatz zu ansteigenden MCA- und BHCA-Werten (vgl. Tabelle 20, Seite 60). Eine Korrelation der Affinitätsdaten und der Nucleophilie-Parameter entfällt aufgrund der beschriebenen fehlenden Abhängigkeit. Eine derartige Korrelation wurde bereits zuvor bei ausgewählten Pyridinen, Anilinen und Triarylphosphanen beschrieben. Somit kann gefolgert werden, dass sich der sterische Anspruch im Falle der Alkyldiphenylphosphane nahe des reaktiven Zentrum ändert. Aufgrund der elektronischen Gegebenheiten, die anhand der Affinitätsdaten analysiert wurden, sollten die Nucleophilie-Parameter ansteigen. Ungünstige, sterische Wechselwirkungen überkompensieren dies jedoch, was in Summe zu niedrigeren Nucleophilie-Parametern bei steigender Alkylkettenlänge führt.

Nachfolgend werden für Alkyldiphenylphosphane mit verzweigten Substituenten die selbst gemessenen Nucleophilie-Parameter, die entsprechenden Affinitätswerte, sowie die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der jeweiligen Referenz-Elektrophile aufgeführt.

Tab. 21 Affinitätswerte (MCA, BHCA), Nucleophilie-Parameter, Steigungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Alkyldiphenylphosphane mit verzweigten Substituenten.

Phosphan	MCA [kJ/mol] BHCA [kJ/mol]	N (s_N) Parameter R^2 -Wert	k_2 [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
 (P89)	623.0 248.3	14.83 (0.67) 0.9999	jul $3.99 \cdot 10^3$ ind $1.18 \cdot 10^4$ pyr $6.06 \cdot 10^4$ <hr/> lil $1.75 \cdot 10^3$
 (P91)	625.8 246.0	14.70 (0.70) 0.9963	jul $5.48 \cdot 10^3$ ind $1.31 \cdot 10^4$ thq $3.64 \cdot 10^4$ pyr $8.21 \cdot 10^4$ <hr/> jul $2.52 \cdot 10^3$
 (P85)	630.5 251.3	14.39 (0.69) 0.9926	ind $7.21 \cdot 10^3$ thq $2.08 \cdot 10^4$ pyr $3.84 \cdot 10^4$

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Phosphan	MCA [kJ/mol] BHCA [kJ/mol]	$N (s_N)$ Parameter R ² -Wert	k_2 [M ⁻¹ s ⁻¹]
 (P86)	630.2	14.99 (0.68)	jul $5.64 \cdot 10^3$
	250.5	0.9992	ind $1.68 \cdot 10^4$
			thq $4.08 \cdot 10^4$
			pyr $8.66 \cdot 10^4$
 (106)	634.3 ^a	16.45 (0.55)	lil $3.33 \cdot 10^3$
	545.5 ^b	1.0000	ind $1.71 \cdot 10^4$
	245.8 ^a		pyr $6.52 \cdot 10^4$

^a am Phosphor; ^b am Stickstoff.

Die Darstellung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen die Elektrophilie-Parameter E der verwendeten Benzhydryl-Kationen ist nachfolgend gezeigt. Die in Tabelle 21 gezeigten R²-Werte beziehen sich auf die Ausgleichsgeraden dieser Darstellung.

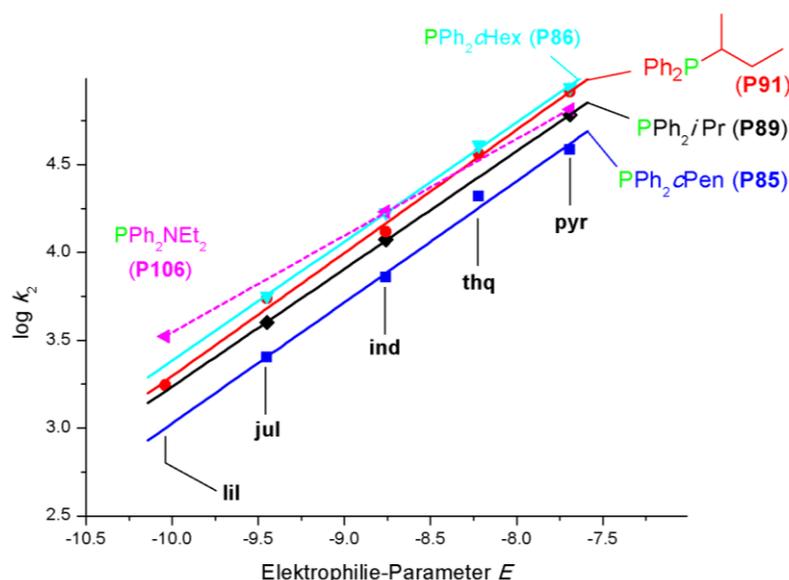


Abb. 49 Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten $\log k_2$ verzweigt-substituierter Phosphate PPh_2R gegen die Elektrophilie-Parameter der Benzhydryl-Kationen.

In Abbildung 49 wird die Ausgleichsgerade für das Phosphan PPh_2NEt_2 (**P106**) aus Gründen der Übersichtlichkeit gestrichelt dargestellt. Die restlichen Ausgleichsgeraden verlaufen alle nahezu parallel, was sich anhand der Steigungsparameter s_N , die in einem Bereich von 0.67 bis 0.70 liegen, erkennen lässt. Die Nucleophilie-Parameter für die Phosphate PPh_2R mit verzweigtem Alkylrest liegen erneut in einem engen Bereich von weniger als einer Größenordnung. Die entsprechenden Affinitätsdaten variieren um weniger als 10 kJ/mol. Eine Analyse der Nucleophilie-Parameter in Bezug auf deren MCA- bzw. BHCA-Werte erscheint bei derart geringen Unterschieden schlicht widersinnig.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

In Abbildung 50 sollen die Nucleophilie-Parameter der Alkyldiphenylphosphane mit verzweigtem Rest gezeigt werden, wobei als Orientierungshilfe auch das Triphenylphosphan (**P59**) und das Methyl-diphenylphosphan (**P77**) abgebildet sind.

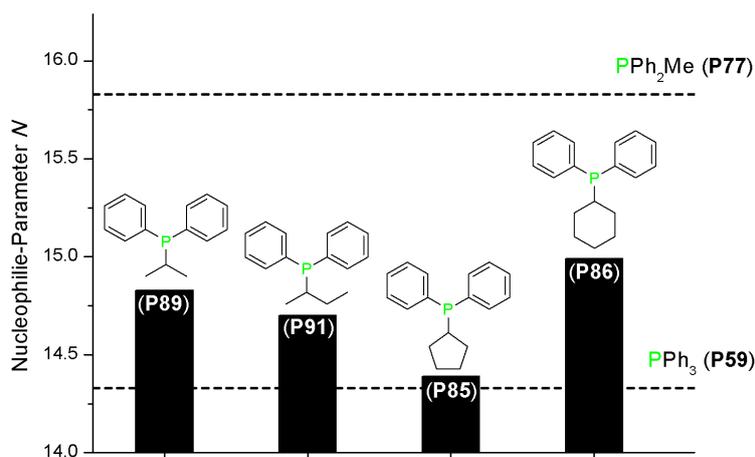


Abb. 50 Vergleich der Nucleophilie-Parameter der Phosphane PPh_2R mit verzweigtem Rest.

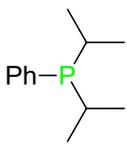
Nachfolgend soll noch auf das Phosphan PPh_2NEt_2 (**P106**) eingegangen werden. Bedingt durch den deutlich niedrigeren Steigungsparameter s_N besitzt es einen höheren Nucleophilie-Parameter ($N = 16.45$, $s = 0.55$). Vergleicht man jedoch die erhaltenen k_2 -Werte für die jeweiligen Elektrophile, so erkennt man, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten im gleichen Bereich liegen. So ist z. B. $k_2(\text{PPh}_2\text{NEt}_2$ (**P106**), **ind**) = $1.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_2(\text{PPh}_2\text{cHex}$ (**P86**), **ind**) = $1.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, also identisch. Aus dem niedrigeren Steigungsparameter für PPh_2NEt_2 (**P106**) folgt ebenso, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit reaktiveren Elektrophilen weniger stark ansteigt als bei den anderen Phosphanen. Hierzu können bereits die Geschwindigkeitskonstanten $k_2(\text{PPh}_2\text{NEt}_2$ (**P106**), **pyr**) = $6.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_2(\text{PPh}_2\text{cHex}$ (**P86**), **pyr**) = $8.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ herangezogen werden.

Die Ergebnisse der Analysen bzgl. der Dialkylphenylphosphane werden in Tabelle 22 gezeigt.

Tab. 22 Affinitätswerte (MCA, BHCA), Nucleophilie-Parameter, Steigungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Dialkylphenylphosphane.

Phosphan	MCA [kJ/mol] BHCA [kJ/mol]	N (s_N) Parameter R^2 -Wert	k_2 [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
	608.5 230.1	16.43 (0.63) 0.9780	lil $9.15 \cdot 10^3$ jul $2.74 \cdot 10^4$ ind $5.86 \cdot 10^4$
	627.7 248.0	16.10 (0.65) 0.9901	lil $8.04 \cdot 10^3$ jul $2.29 \cdot 10^4$ ind $4.89 \cdot 10^4$ thq $1.34 \cdot 10^5$

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

Phosphan	MCA [kJ/mol] BHCA [kJ/mol]	$N (s_N)$ Parameter R ² -Wert	k_2 [M ⁻¹ s ⁻¹]
	(P103)	12.35 (0.76) 0.9936	lil $6.90 \cdot 10^1$
			jul $1.70 \cdot 10^2$
			ind $4.20 \cdot 10^2$
			thq $1.11 \cdot 10^3$
			pyr $2.76 \cdot 10^3$
			dma $1.39 \cdot 10^4$
mpa $8.29 \cdot 10^4$			

Die Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen die Elektrophilie-Parameter E der verwendeten Benzhydryl-Kationen ist nachfolgend gezeigt. Die in Tabelle 22 gezeigten R²-Werte beziehen sich auf die Ausgleichsgeraden dieser Darstellung.

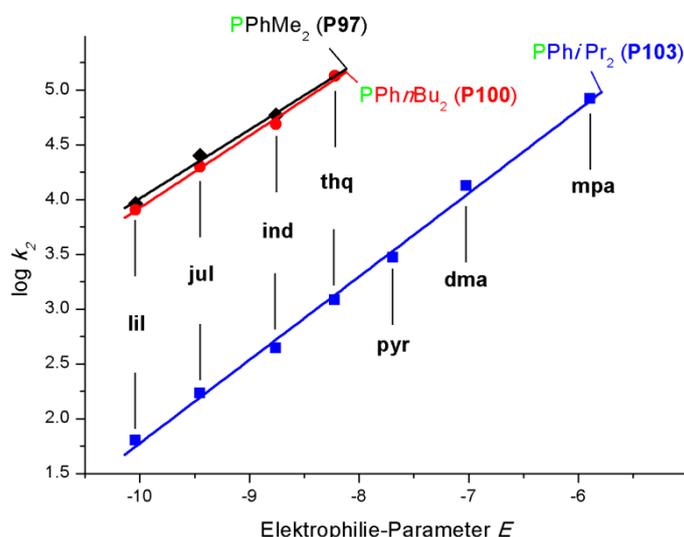


Abb. 51 Auftragung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten $\log k_2$ der Phosphate PPhR_2 gegen die Elektrophilie-Parameter der Referenz-Elektrophile.

Anders als in den Vergleichen der Alkyldiphenylphosphate sieht man anhand von Abbildung 51 für diese Klasse der Phosphate deutliche Unterschiede, die durch die Wahl der Substituenten bedingt sind. Die Phosphate PPhMe_2 (P97) und PPhnBu_2 (P100) besitzen ähnliche Nucleophilie-Parameter, wobei eine längere Kette in Analogie zu den vorherigen Ergebnissen eine Reduktion des N -Parameters verursacht. Hingegen besitzt das Phosphan PPhiPr_2 (P103) einen erstaunlich niedrigen Nucleophilie-Parameter. Anhand der unterschiedlichen Reaktionskonstanten zweiter Ordnung bei gleichen Elektrophilen sieht man einen mehr als 100-fachen Reaktivitätsunterschied. Zur Verifizierung dieser niedrigeren Reaktivität wurden zwei zusätzliche, reaktivere Elektrophile (**dma** und **mpa**) herangezogen. Auch in diesen Fällen bleibt die lineare Korrelation zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten und den Elektrophilie-Parametern der Referenz-Elektrophile erhalten (vgl. Abbildung 51). Eine grafische Darstellung der Nucleophilie-Parameter der Dialkylphenylphosphate ist nachfolgend gezeigt:

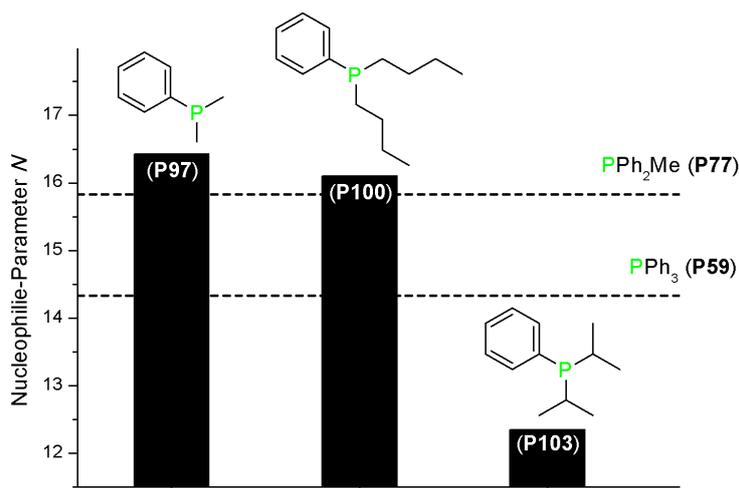


Abb. 52 Vergleich der Nucleophilie-Parameter der Dialkylphenylphosphane PPhR_2 .

Es ist zu erkennen, dass Substitutionen von Phenylgruppen durch Alkylgruppen, ausgehend vom Triphenylphosphan (**P59**), meistens zu höheren Nucleophilie-Parametern führen. Dies ist in Abbildung 52 an den Phosphanen **P77**, **P97** und **P100** zu erkennen.

In Analogie zu den Alkyldiphenylphosphanen vermögen weder die MCA- noch die BHCA-Werte, die Nucleophilie-Parameter der Dialkylphenylphosphane zu beschreiben. Die Ausgleichsgeraden der entsprechenden Korrelationen besitzen R^2 -Werte kleiner als Null, was im Falle der verwendeten korrigierten Bestimmtheitsmaße möglich ist. Auf eine Darstellung der Korrelationen wird infolgedessen verzichtet.

Formal betrachtet leiten sich Alkylphenyl- und Trialkylphosphane vom Triphenylphosphan (**P59**) ab, bei dem eine, zwei oder drei Phenylgruppen substituiert wurden. In Abbildung 53 werden die Nucleophilie-Parameter der Phosphane $\text{PPh}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) mit Methyl-, *n*-Butyl- und *iso*-Propylresten dargestellt.⁷ Dabei wird deutlich, dass die Nucleophilie-Parameter in den einzelnen Reihen keiner strengen Regelmäßigkeit folgen: Bei der Reihe der Methylsubstituenten ist ein zweimaliger Anstieg zu verzeichnen, der Nucleophilie-Parameter des Trimethylphosphan PMe_3 (**P1**) wurde aufgrund der hohen Flüchtigkeit nicht gemessen. Im Falle der *n*-Butyl-Reihe gibt es ebenso zwei Anstiege der Nucleophilie-Parameter, ausgehend vom Triphenylphosphan PPh_3 (**P59**). Bei der dritten Substitution erfolgt jedoch ein Abfallen. Die abschließende Betrachtung der Reihe mit *iso*-Propyl-Substituenten offenbart keine Regelmäßigkeit.

⁷ Zwei Nucleophilie-Parameter sind der Literatur entnommen: $N(s)$: $\text{P}n\text{Bu}_3$ 15.49 (0.69), $\text{P}i\text{Pr}_3$ 13.37 (0.70).^[42]

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

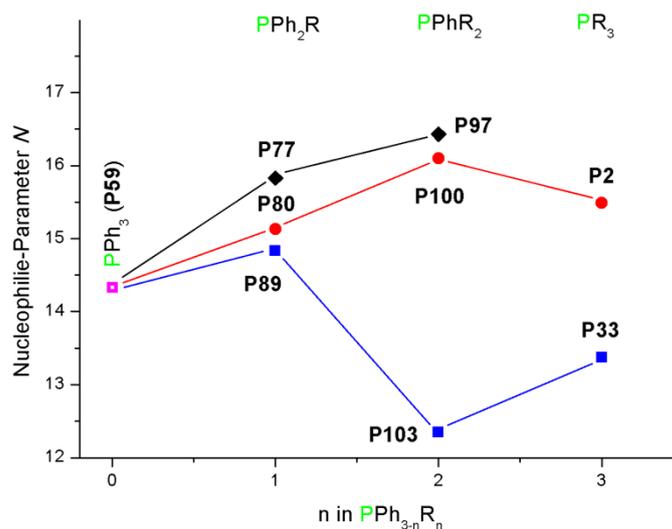


Abb. 53 Nucleophilie-Parameter der substituierten Phosphate $\text{PPh}_{3-n}\text{R}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, i\text{Pr}$).

Abschließend sollen die Korrelation der unterschiedlichen Affinitätsdaten mit den Nucleophilie-Parametern für alle phosphorbasierten Nucleophile gezeigt werden (siehe Abbildung 54).⁸ Darunter sind die Nucleophilie-Parameter von dreizehn selbst gemessenen Phosphanen, sowie die literaturbekannten Nucleophilie-Parameter von acht Phosphanen und zwei Phosphiten.^[42]

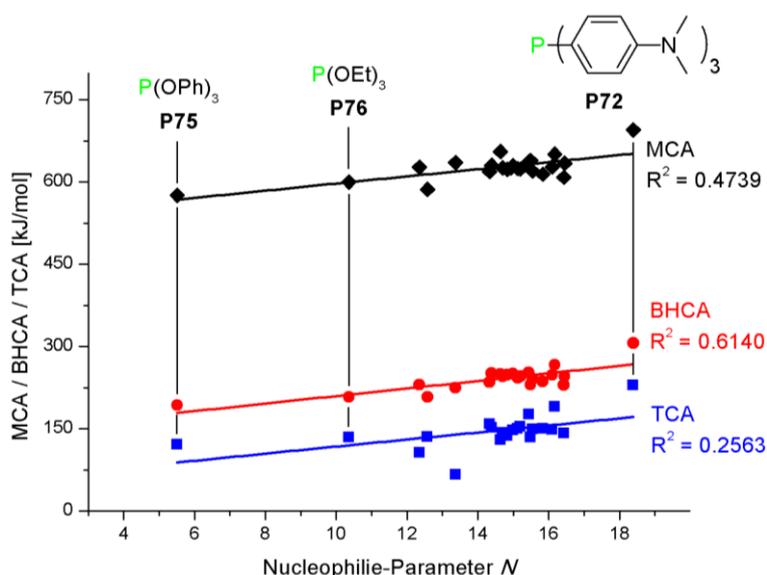


Abb. 54 Korrelation der unterschiedlichen Affinitätsdaten mit den Nucleophilie-Parametern von insgesamt 21 Phosphanen und zwei Phosphiten.

Anhand der vorstehenden Grafik erkennt man, dass bei zunehmender Größe des Elektrophils die entsprechenden Affinitätswerte geringer werden. Mittels der R^2 -Werte lässt sich feststellen, dass die

⁸ Aufgrund großer Konformationsräume werden die Affinitätswerte des $\text{P}(\text{OnBu})_3$ durch die des $\text{P}(\text{OEt})_3$ (P76) genähert. Selbiges gilt für den BHCA- und TCA-Wert des $\text{P}(n\text{Bu})_3$ (P2). Hierbei wird das Phosphan PET_3 (P5) verwendet.

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

BHCA-Werte in der Gesamtkorrelation das beste Ergebnis liefern, wobei der R^2 -Wert mit 0.6140 jedoch nur im mittleren Bereich liegt. Die Berechnungen anhand des einfachsten Elektrophils (Methylokation) liefern in der Gesamtübersicht ein geringfügig schlechteres Ergebnis. Die Erweiterung des Elektrophils vom Benzhydrylkation zum Tritylkation hingegen verschlechtert die Korrelation drastisch.

Neben den soeben gezeigten Versuchen, die Nucleophilie-Parameter mittels Affinitätswerten quantitativ zu beschreiben, soll nun auf alternative Möglichkeiten eingegangen werden. Hierzu werden vier Parameter ausgewählt, wobei sich zwei auf das jeweilige Phosphan und zwei auf das Phosphan-Benzhydryl-Addukt beziehen (siehe Tabelle 23). Basierend auf den quantenchemischen Berechnungen der Phosphane wird für die jeweils energetisch günstigste Konformation die NPA-Ladungsdichteverteilung am Phosphoratom und der Pyramidalisierungswinkel $d(\text{RPRR})$ betrachtet (siehe Abbildung 55). Anhand der Berechnungen der kationischen Addukte wird die NPA-Ladungsdichteverteilung des Phosphoratoms sowie der C-P-Bindungsabstand zwischen dem Phosphan und der Benzhydrylgruppe betrachtet (siehe Abbildung 56).



Abb. 55 Schema zur Messung der NPA-Ladungsdichteverteilung (links) und des Pyramidalisierungswinkel $d(\text{RPRR})$ (rechts).



Abb. 56 Schema zur Messung des Phosphor-Kohlenstoff-Abstandes (links) und der NPA-Ladungsdichteverteilung (rechts).

Tab. 23 Unterschiedliche Parameter der untersuchten Phosphane: NPA-Ladungsdichteverteilung am Phosphoratom des Phosphans, Pyramidalisierungswinkel des Phosphans, NPA-Ladungsdichteverteilung am Phosphoratom des Phosphan-Benzhydryl-Addukts und Bindungslänge der C-P-Bindung des Phosphan-Benzhydryl-Addukts.

System		e_{NPA} (PR_3)	$d(\text{RPRR})$	e_{NPA} ($\text{P}^+\text{R}_3\text{BH}$)	$l(\text{C-P})$ [Å]
	P2	+0.869	104.7 °	+1.687	1.876
	P26	+0.881	107.4 °	+1.709	1.899

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

System		e_{NPA} (P^-R_3)	$d(\text{RPRR})$	e_{NPA} ($\text{P}^+\text{R}_3\text{BH}$)	$l_{(\text{C-P})}$ [Å]
	P33	+0.852	107.1 °	+1.674	1.898
	P59	+0.916	106.1 °	+1.714	1.895
	P62	+0.916	105.9 °	+1.718	1.901
	P66	+0.928	105.9 °	+1.717	1.897
	P69	+0.918	106.2 °	+1.717	1.908
	P72	+0.909	106.3 °	+1.734	1.905
	P75	+1.627	102.7 °	+2.540	1.831
	P76	+1.608	98.6 °	+2.554	1.833
	P77	+0.899	104.8 °	+1.709	1.885
	P78	+0.896	103.4 °	+1.708	1.888
	P79	+0.899	103.5 °	+1.714	1.888
	P80	+0.900	103.5 °	+1.715	1.889
	P82	—	—	—	—
	P85	+0.906	104.1 °	+1.724	1.891
	P86	+0.894	104.5 °	+1.713	1.893
	P89	+0.884	104.7 °	+1.701	1.893
	P91	+0.886	106.4 °	+1.705	1.893
	P97	+0.867	103.3 °	+1.701	1.873
	P100	+0.875	103.5 °	+1.717	1.880
	P103	+0.870	105.9 °	+1.692	1.891
	P106	+1.086	110.0 °	+1.938	1.885

Die Pyramidalisierungswinkel der untersuchten phosphorbasierten Lewis-Basen unterscheiden sich nur geringfügig. Die kleinsten Winkel treten bei den Phosphiten (**P75/P76**) auf, die größten hingegen beim Phosphan **P106**, das als einziges über eine P-N-Bindung verfügt. Im Fall der NPA-Ladungsdichteverteilung der Phosphane stechen die, so eben genannten, Lewis-Basen durch deutlich abweichende Werte erneut hervor. Die übrigen Phosphane zeigen geringere Abweichungen, wobei

2.2.1 Nucleophilie-Parameter von Phosphanen

auffällt, dass sich die Partialladungen innerhalb einer Klasse am ähnlichsten sind: Triarylphosphane von +0.909 bis +0.928 e, Alkyldiphenylphosphane von +0.886 bis +0.906 e, Dialkylphenylphosphane von +0.867 bis +0.875 e und Trialkylphosphane von +0.852 bis +0.881 e. Es bleibt festzuhalten, dass die NPA-Ladungsdichteverteilung am Phosphoratom stets positive Werte besitzt, die durch Alkylgruppen verringert wird.

Betrachtet man den Bindungsabstand zwischen dem Phosphor- und dem zentralen Kohlenstoffatom der Benzhydrylgruppe, so ergeben sich nur geringe Unterschiede. Er liegt zwischen 1.908 Å für ein Triarylphosphan (**P69**) und 1.876 Å für ein Trialkylphosphan (**P2**), wobei die Phosphite (**P75/P76**) Ausnahmen darstellen. Die C-P-Bindungslängen der Phosphite liegen mit 1.831 und 1.883 Å unter den zuvor genannten.

Im Falle der NPA-Ladungsdichteverteilung am Phosphoratom der Benzhydryladdukte stellen erneut die Phosphite (**P75/P76**) und das Phosphan **P106** Ausnahmen dar. Die restlichen Werte liegen in einem engen Bereich von 1.674 e (**P33**) bis 1.724 e (**P85**).

Versucht man nun, die soeben diskutierten Parameter mit den Nucleophilie-Parametern zu korrelieren, erhält man folgende Abbildungen:

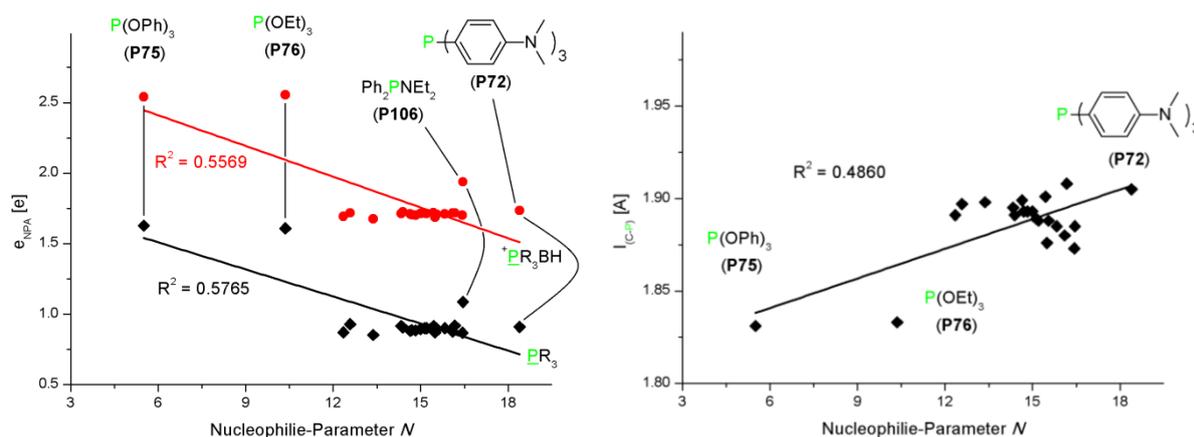


Abb. 57 Korrelation der NPA-Ladungsdichteverteilungen (links) und der C-P-Bindungslänge (rechts) mit den Nucleophilie-Parametern.

Die beiden NPA-Ladungsdichteverteilungen (vgl. Abbildung 57 links) führen zu Korrelationen mit wenig zufriedenstellenden R^2 -Werten (0.5765 bzw. 0.5569). Betrachtet man die Bindungslänge der zentralen C-P-Bindung (vgl. Abbildung 57 rechts), so liegt das korrigierte Bestimmtheitsmaß unter den zuvor genannten ($R^2 = 0.4860$). Im Falle der nicht dargestellten Korrelation der Pyramidalisierungswinkel mit den Nucleophilie-Parametern erhält man einen R^2 -Wert von 0.1220.

Die vier diskutierten Parameter wurden gewählt, um sowohl elektronische als auch sterische Eigenschaften der Phosphane/Phosphite bzw. Phosphan-/Phosphit-Addukte zu beschreiben. Es bleibt festzuhalten, dass sie ebenso wie Affinitätswerte nicht in der Lage sind, die Nucleophilie-Parameter aller phosphorzentrierten Nucleophile verlässlich zu beschreiben. Dies gelang lediglich mit der Untergruppe der tri-*para*-substituierten Triphenylphosphane (vgl. Abbildung 42, Seite 56).

2.2.2 Gleichgewichtskonstanten von Phosphanen

In Arbeiten von Mayr *et al.* konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von Phosphanen mit Benzhydryl-Kationen nicht zwingend zu vollständigem Umsatz führen muss.^[42] In diesen Fällen ist oft eine Messung der Gleichgewichtskonstanten möglich, die die Lage des Gleichgewichts angibt.

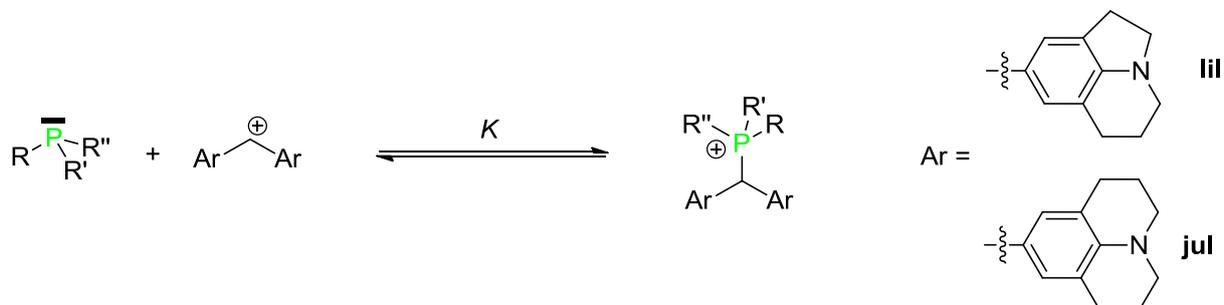


Abb. 58 Darstellung der Gleichgewichtsreaktion von Phosphanen mit zwei Benzhydrylkationen.

Die Messungen erfolgen mittels UV/Vis-Spektroskopie in Dichlormethan, wobei die zwei am wenigsten reaktiven Benzhydryl-Kationen (**lil** und **jul**) sowie ausgewählte Phosphane verwendet werden. Die Gleichgewichtskonstante lässt sich mittels Formel 40 ermitteln, wobei sich die Bezeichnungen 'E' auf das Elektrophil, 'Nuc' auf das Nucleophil, '0' auf den Nullzeitpunkt und 't' auf den jeweiligen Zeitpunkt der Messung beziehen.

$$K = \frac{[E]_0 - [E]_t}{[E]_t ([Nuc]_0 - [E]_0 + [E]_t)} \quad (40)$$

Die Konzentration des Elektrophils wird mittels Eichgeraden bestimmt, die vorab erstellt wurden (siehe Kapitel 4.1.5, Seite 147). Die bei 20 °C gemessenen Gleichgewichtskonstanten K mit Standardabweichung sind in Tabelle 24 für jeweils beide Referenz-Elektrophile gezeigt.

Tab. 24 Gemessene Gleichgewichtskonstanten ausgewählter Phosphane.

Phosphan	K_{lil} [· 10 ³ M ⁻¹]	K_{jul} [· 10 ³ M ⁻¹]
PPh ₂ Me (P77)	30.64 ± 0.47	47.73 ± 1.42
PPh ₂ <i>n</i> Bu (P80)	19.99 ± 0.36	32.52 ± 0.68
PPh ₂ <i>i</i> Pr (P89)	7.93 ± 0.25	12.34 ± 0.19
PPh ₂ cPen (P85)	17.80 ± 0.22	26.74 ± 0.50
PPh ₂ cHex (P86)	8.59 ± 0.19	14.65 ± 0.37
PPh ₂ NEt ₂ (P106)	6.02 ± 0.17	11.68 ± 0.30
PPhMe ₂ (P97)	- ^a	- ^a
PPh <i>n</i> Bu ₂ (P100)	- ^a	- ^a
PPh/ <i>i</i> Pr ₂ (P103)	13.65 ± 0.40	17.91 ± 0.24

^a nahezu quantitativer Umsatz.

2.2.2 Gleichgewichtskonstanten von Phosphanen

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist erkennbar, dass die Gleichgewichtskonstanten bei der Verwendung von **jul** stets größer sind als im Falle von **lii**. Dies bedeutet, dass die Reaktion im letzteren Falle (**lii**) weiter auf der Seite der Edukte liegt als im Falle des reaktiveren Elektrophils **jul**. Das Verhältnis K_{jul}/K_{lii} liegt im Falle der Alkyldiphenylphosphane zwischen 1.50 und 1.71, was einem gemittelten Wert von 1.59 ± 0.07 entspricht. Von dieser Regelmäßigkeit weichen sowohl das Phosphan PPh_2NEt_2 (**P106**) ($K_{jul}/K_{lii} = 1.94$) als auch das Dialkylphenylphosphan PPh_iPr_2 (**P103**) ($K_{jul}/K_{lii} = 1.31$) ab. Beim Vergleich der Gleichgewichtskonstanten fällt in Analogie zu den zuvor ermittelten Nucleophilie-Parametern auf, dass die erhaltenen Werte alle in einem ähnlichen Bereich liegen und zwar zwischen $6 \cdot 10^3 M^{-1}$ und $3 \cdot 10^4 M^{-1}$ (**lii**) bzw. $1 \cdot 10^4 M^{-1}$ und $5 \cdot 10^4 M^{-1}$ (**jul**). Über Gleichung 41 stehen Gleichgewichtskonstanten in Zusammenhang mit der freien Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Energie $\Delta_r G^0$.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (41)$$

Somit lassen sich die freien Enthalpien bei Standardbedingungen der jeweiligen Phosphane ermitteln, was in Tabelle 25 gezeigt wird.

Tab. 25 Ermittelte freie Reaktionsenthalpien ausgewählter Phosphane mit den Referenz-Elektrophilen **lii** und **jul**.

Phosphan	$\Delta_r G^0_{lii}$ [kJ/mol]	$\Delta_r G^0_{jul}$ [kJ/mol]
PPh_2Me (P77)	-25.18	-26.26
PPh_2nBu (P80)	-24.14	-25.32
PPh_2iPr (P89)	-21.88	-22.96
PPh_2cPen (P85)	-23.85	-24.85
PPh_2CHex (P86)	-22.09	-23.38
PPh_2NEt_2 (P106)	-21.21	-22.83
$PPhMe_2$ (P97)	— ^a	— ^a
$PPhnBu_2$ (P100)	— ^a	— ^a
PPh_iPr_2 (P103)	-23.21	-23.87

^a nicht bestimmt.

Anhand der freien Reaktionsenthalpien wird klar, dass der Unterschied zwischen den einzelnen Phosphanen sehr gering ist. Die Werte aller Phosphane bei beiden Elektrophilen liegen zwischen -21 und -26 kJ/mol. Aufgrund des geringen Unterschieds soll auf eine detaillierte Diskussion der vorliegenden Gleichgewichtskonstanten verzichtet werden.

An dieser Stelle soll jedoch auf die beiden Dialkylphenylphosphane mit unverzweigtem Rest ($PPhMe_2$ (**P97**) und $PPhnBu_2$ (**P100**)) eingegangen werden. Beide Phosphane besitzen Gleichgewichtskonstanten, die deutlich von den übrigen abweichen. Man erhält bei beiden Reaktionen (mit **lii** bzw. **jul**) nahezu quantitativen Umsatz. Hierfür wird exemplarisch die Reaktion des

Dimethylphenylphosphans PPhMe_2 (**P97**) und des Methyldiphenylphosphan PPh_2Me (**P77**) gezeigt. Dabei wird das Verhältnis von Absorption (Abs) zur Ausgangsabsorption (Abs_0) mit dem Quotienten der Nucleophil-Konzentration ($[\text{Nuc}]_t$) gegen die Ausgangskonzentration des Elektrophils ($[\text{E}]_0$) verglichen.

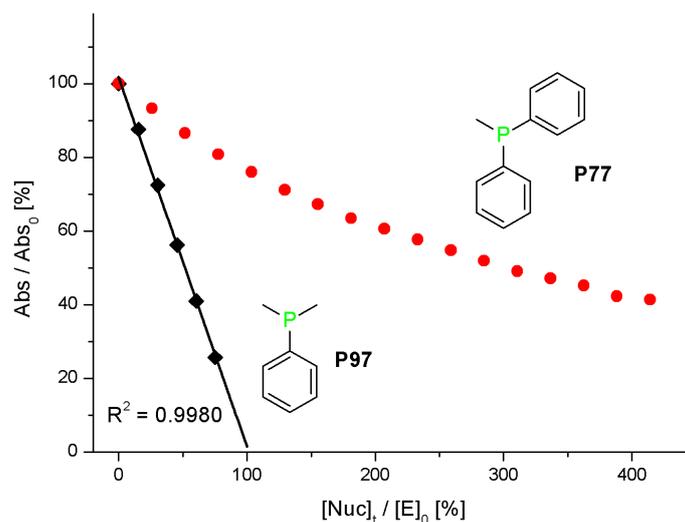


Abb. 59 Korrelation des Quotienten Abs/Abs_0 mit dem Quotienten $[\text{Nuc}]_t/[\text{E}]$ für die Phosphate **P77** und **P97** in der Reaktion mit dem Referenz-Elektrophil **lii**.

Im Fall einer idealisierten Reaktion, deren Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Produkte liegt, erwartet man eine Ausgleichsgerade mit Steigung -1 und einem Ordinatenabschnitt von 100 . Anders formuliert: Liegt in der Lösung kein Nucleophil vor, so beträgt die Absorption 100% . Gibt man nun exakt ein Äquivalent (100%) des Nucleophils hinzu, so fällt die Absorption auf Null ab. Die in Abbildung 59 gezeigte Ausgleichsgerade besitzt folgende Formel:

$$\frac{\text{Abs}}{\text{Abs}_0} \cdot 100\% = -1.002 \frac{[\text{Nuc}]_t}{[\text{E}]_0} + 101.7 \quad (R^2 = 0.9980) \quad (42)$$

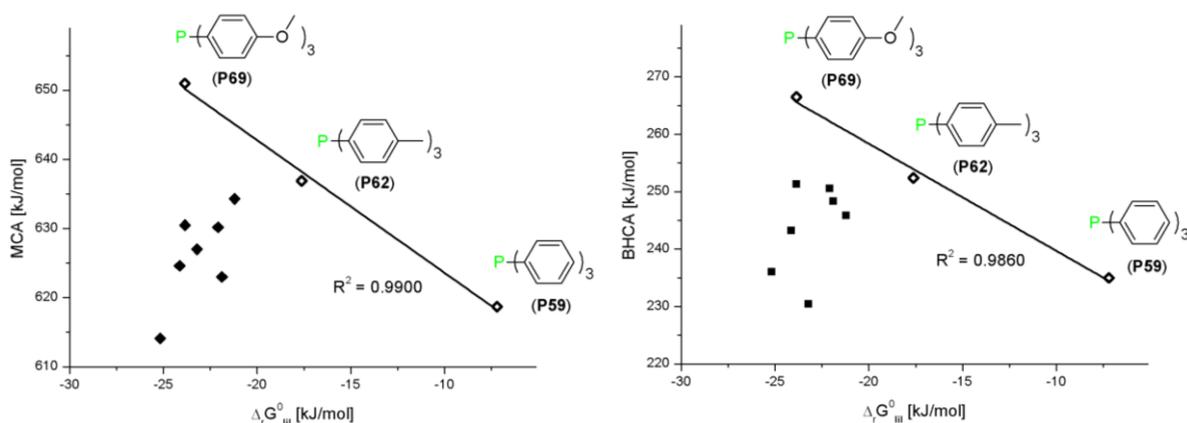
Es bleibt festzuhalten, dass im Falle der Reaktion des Dimethylphenylphosphans PPhMe_2 (**P97**) mit **lii** nahezu vollständiger Umsatz vorliegt. Hiervon weicht die Reaktion zwischen dem Methyldiphenylphosphan (**P77**) und dem gleichen Elektrophil deutlich ab. Das Phosphan **P77** steht beispielhaft für das Verhalten der meisten untersuchten Phosphate.

Neben den gerade diskutierten Phosphanen mit nahezu komplettem Umsatz bei Reaktionen mit Benzhydrylkationen gibt es auch Phosphate, die über niedrige Gleichgewichtskonstanten verfügen. Hierfür sollen die literaturbekannten Gleichgewichtskonstanten (ohne Standardabweichung) von vier weiteren Phosphanen mit dem Elektrophil **lii** herangezogen werden (vgl. Tabelle 26).^[42] Diese Messungen wurden nach dem gleichen Schema durchgeführt, wobei das Lösemittel ebenso Dichlormethan war.

Tab. 26 Gleichgewichtskonstanten ausgewählter Phosphane mit dem Benzhydrylkationen **III**.^[42]

Eintrag	Phosphan		K_{III} [$\cdot 10^3 M^{-1}$]	$\Delta_r G_{III}^0$ [kJ/mol]
1	PPh_3	(P59)	0.019	-7.19
2	$P(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	(P66)	$\ll 10^{-3}$	—
3	$P(\text{C}_6\text{H}_4)_3$	(P62)	1.38	-17.62
4	$P(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$	(P69)	17.86	-23.86
5	PPh_2Me	(P77)	30.64	-25.18
6	PPh_2iPr	(P89)	7.93	-21.88

In Tabelle 26 sind die ersten vier Einträge der Literatur entnommen, Eintrag fünf und sechs wurden durch eigene Messungen bestimmt. Die Einträge drei bis sechs sind alle in einem ähnlichen Bereich der Gleichgewichtskonstanten, die ersten beiden fallen hingegen aus diesem Bereich heraus. Triphenylphosphan hat eine unerwartet niedrige Gleichgewichtskonstante, die etwa 70mal geringer ist als die des strukturell ähnlichen Tri-*para*-tolylphosphans (**P62**). Im Fall des tri-*para*-chloro-substituierten Triphenylphosphan **P66** ist die Gleichgewichtskonstante so niedrig, dass sie lediglich mit reaktiveren Elektrophilen (**thq**, **mpa**, **dpa**) bestimmt wurde. Somit kann der Wert in Tabelle 26 nur grob geschätzt werden. Die Gleichgewichtskonstante des **P66** steht im Einklang mit dem ebenso geringen Nucleophilie-Parameter von 12.58 (0.65).^[42] Nachfolgend wird die Korrelation der MCA-Werte mit den freien Reaktionsenthalpien $\Delta_r G_{III}^0$ aller untersuchten Phosphane gezeigt:

**Abb. 60** Korrelation der MCA-Werte (links) bzw. BHCA-Werte (rechts) mit den freien Reaktionsenthalpien aller Phosphane in der Reaktion mit dem Elektrophil **III**.

Die tri-*para*-substituierten Triphenylphosphane bilden lineare Korrelationen mit hohem R^2 -Wert. Die übrigen Datenpunkte, die vor allem auf Messungen der Alkyldiphenylphosphane beruhen, zeigen keine erkennbare Regelmäßigkeit.

2.2.3 Intrinsische Marcus-Barrieren

Durch die in Kapitel 2.2.1 bestimmten Nucleophilie-Parameter und Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Benzhydrylkationen **lii** und **jul** ist es möglich, anhand der Eyring-Gleichung nun die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Reaktionen zu bestimmen:

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} + \ln \frac{k_b}{h} \quad (43)$$

Aus vorherigem Kapitel sind anhand der Gleichgewichtsmessungen die freie Enthalpien bei Standardbedingungen $\Delta_r G^0$ bekannt, was es letztlich ermöglicht, mit Hilfe der Marcus-Gleichung die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger zu bestimmen:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + 0.5 \Delta_r G^0 + \frac{\Delta_r G^0}{16\Delta G_0^\ddagger} \quad (44)$$

Die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger entspricht der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger einer Identitätsreaktion, also bei $\Delta_r G^0 = 0$. „Mit anderen Worten: ΔG_0^\ddagger spiegelt den kinetischen Beitrag zu ΔG^\ddagger wider, aus dem die thermodynamische Komponente eliminiert wurde.“^[47] Die Ergebnisse der intrinsischen Barrieren nach Marcus sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Tab. 27 Intrinsische Barrieren nach Marcus für ausgewählte Phosphane in der Reaktion mit den Benzhydrylkationen **lii** und **jul**.

Phosphan	ΔG_0^\ddagger lii [kJ/mol]	ΔG_0^\ddagger jul [kJ/mol]
PPh ₂ Me (P77)	64.30	62.81
PPh ₂ <i>n</i> Bu (P80)	65.66	64.05
PPh ₂ <i>i</i> Pr (P89)	64.22	62.50
PPh ₂ cPen (P85)	66.32	64.50
PPh ₂ cHex (P86)	63.85	61.85
PPh ₂ NEt ₂ (P106)	61.35	61.04
PPh <i>i</i> Pr ₂ (P103)	72.58	70.67

Die intrinsische Marcus-Barrieren für die Alkyldiphenylphosphane betragen bei der Reaktion mit **lii** (64.87 ± 0.95) kJ/mol und mit **jul** (63.14 ± 0.99) kJ/mol. Auffällig sind die intrinsischen Barrieren beim PPh*i*Pr₂ (**P103**), die deutlich erhöht sind. Dies spiegelt das auffallend abweichende Verhalten dieses Phosphans in den bisher gezeigten Reaktionen wieder. Die in der Literatur beschriebenen intrinsischen Marcus-Barrieren für tri-*para*-substituierte Triphenylphosphane P(*p*-C₆H₄R)₃ betragen in etwa 58 kJ/mol und liegen somit 5 - 7 kJ/mol unter den selbst ermittelten intrinsischen Barrieren der Alkyldiphenylphosphane.

2.3 Die (aza-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion

In den nachfolgenden Abschnitten wird im Bereich der kinetischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 2.3.2 bis 2.3.5) auf die *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion (azaMBH) eingegangen.^[48] Hierfür wird *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzulfonamid (**1a**) als Imin-Komponente mit einer Reihe von Michael-Akzeptoren (**2**) umgesetzt, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden.^[49] Nachfolgend wird der Mechanismus der Reaktion von Methylvinylketon (MVK, **2a**) mit **1** gezeigt, wobei PPh₃ (**P59**) den Katalysator darstellt:

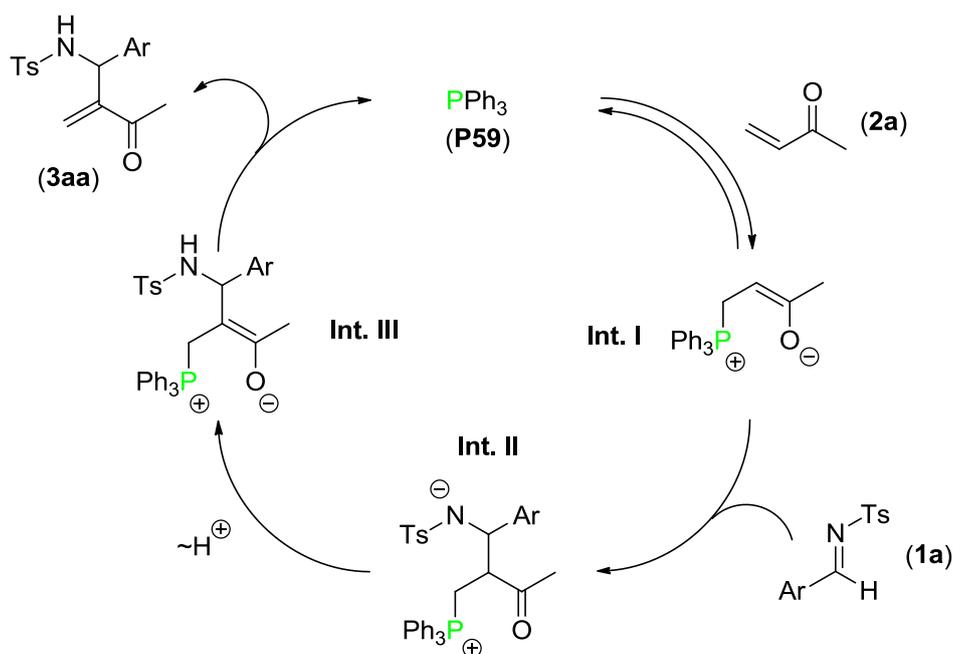


Abb. 61 Postulierter Mechanismus der azaMBH Reaktion: Reaktion von Methylvinylketon (MVK, **2a**) mit einem Tosylimin (**1**, Ar = *p*-C₆H₄Cl) unter Katalyse von PPh₃ (**P59**).

Der Katalysator greift den Michael-Akzeptor an, wodurch sich das erste zwitterionische Intermediat bildet. Dieses kann die Imin-Komponenten (**1a**) angreifen, wodurch es zur Bildung des zweiten und nach Protonenwanderung des dritten Intermediats kommt. Unter Freisetzung des Produkts (**3aa**) wird der Katalysator regeneriert.

Zur katalytischen Untersuchung der azaMBH Reaktion wird das Verschwinden der Imin-Komponente (**1a**) mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei ein interner Standard zum Einsatz kommt. Der Umsatz ist wie folgt definiert, wobei die Intensitäten *I* der Imin-Komponente (**1a**) und des Standards zu Beginn (Zeitpunkt 0) und während der Reaktion (Zeitpunkt *t*) betrachtet wird:

$$\text{Umsatz [\%]} = 1 - \frac{I(\mathbf{1a})_t / I(\text{Standard})_t}{I(\mathbf{1a})_0 / I(\text{Standard})_0} \quad (45)$$

Zur Beschreibung von katalytischen Prozessen werden häufig Zeit-Umsatz-Grafiken genutzt. Exemplarisch soll in Abbildung 62 das Zeit-Umsatz-Diagramm für die Triphenylphosphan-katalysierte Reaktion von **1a** und MVK (**2a**) gezeigt werden:

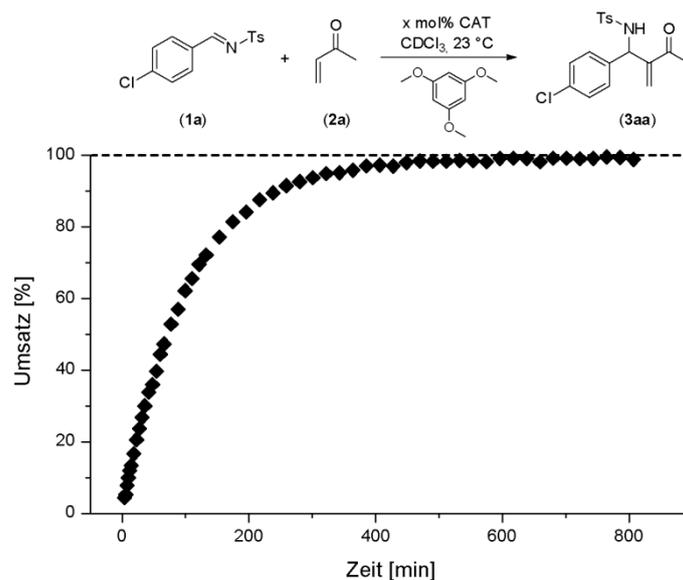


Abb. 62 Umsatzkurve bei der kinetischen Referenzreaktion von **1a** und MVK (**2**) mit 5 mol% Triphenylphosphan (**P59**).

2.3.1 Auswertungsmöglichkeiten kinetischer Untersuchungen

Als effektive Möglichkeiten zur Auswertung von Zeit-Umsatz-Diagrammen haben sich in der vorliegenden Arbeit ein effektives Zeitgesetz (EZG) (siehe Gleichung 46) oder Simulationen (SIM) gezeigt.⁹ Das effektive Zeitgesetz wurde bereits in der Dissertation von Y. Liu als Möglichkeit zur Beschreibung kinetischer Untersuchungen der *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion (*aza*MBH) verwendet.^[52] Es beinhaltet neben der effektiven Geschwindigkeitskonstante k_{eff} den maximal erreichbaren Umsatz conv_{max} und den Zeitverschiebungsfaktor t_0 .

$$\text{Umsatz [\%]} = \text{conv}_{\text{max}} (1 - e^{-k_{\text{eff}}(t-t_0)}) \cdot 100 \quad (46)$$

Anhand der effektiven Geschwindigkeitskonstante k_{eff} kann die kinetische Halbwertszeit $t_{1/2}$ ermittelt werden. Letztere gibt an, wie viel Zeit bis zum Erreichen von 50 % Umsatz verstreicht.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{eff}}} \quad (47)$$

Im Falle von Simulationen hingegen ist das Aufstellen eines Modells notwendig. Das nachfolgend in Abbildung 63 beschriebene Simulations-Modell wird durchgängig in der vorliegenden Dissertation verwendet. Details zu weiteren Modellen, die nicht zur Auswertung von kinetischen Experimenten genutzt werden, sind in Kapitel 4.1.4 (Seite 142ff.) gezeigt.

⁹ Für das effektive Zeitgesetz wird Origin 8.0 genutzt.^[50] Die Simulationen werden mit Copasi 4.8 durchgeführt.^[51]

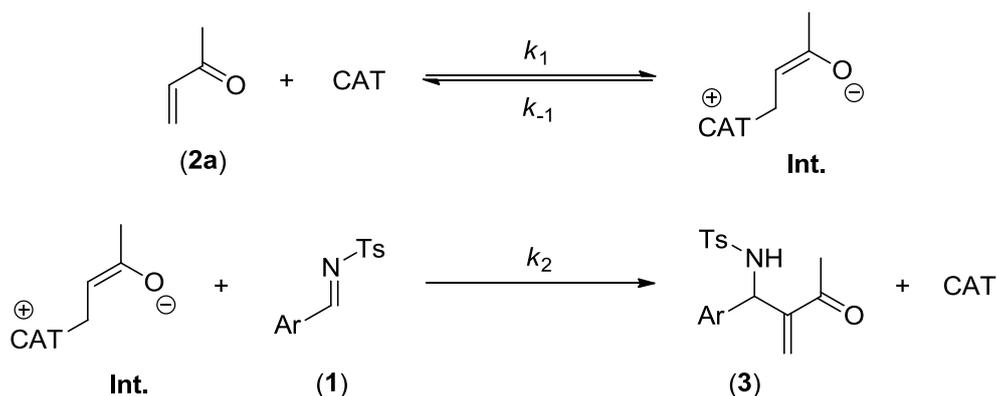


Abb. 63 Verwendetes Simulationsmodell der kinetischen Untersuchungen: Reaktion von MVK (**2a**) mit der Imin-Komponente (**1**) mittels eines allgemeinen Katalysators (CAT).

Im gezeigten Modell wird der Mechanismus, der ausführlich in Abbildung 61 (siehe Seite 76) dargestellt ist, stark vereinfacht aufgegriffen. Der Michael-Akzeptor reagiert reversibel mit dem Katalysator zum Intermediat (**Int.**). Anschließend kommt es zur irreversiblen Produktbildung durch die Reaktion des Intermediats mit der Imin-Komponente.

Nachfolgend wird die Frage erörtert, ob das effektive Zeitgesetz (EZG, vgl. Gleichung 46) oder die Simulation (SIM, vgl. Abbildung 63) die bessere Beschreibung der kinetischen Untersuchungen liefert. Hierfür wird exemplarisch die kinetische Untersuchung der Reaktion von **1a** mit MVK (**2a**) unter Katalyse von PPh_3 (**P59**, 2.5 mol%) analysiert. Die Abweichungen zwischen den gemessenen Datenpunkten und den angepassten Kurven ist in Abbildung 64 dargestellt:

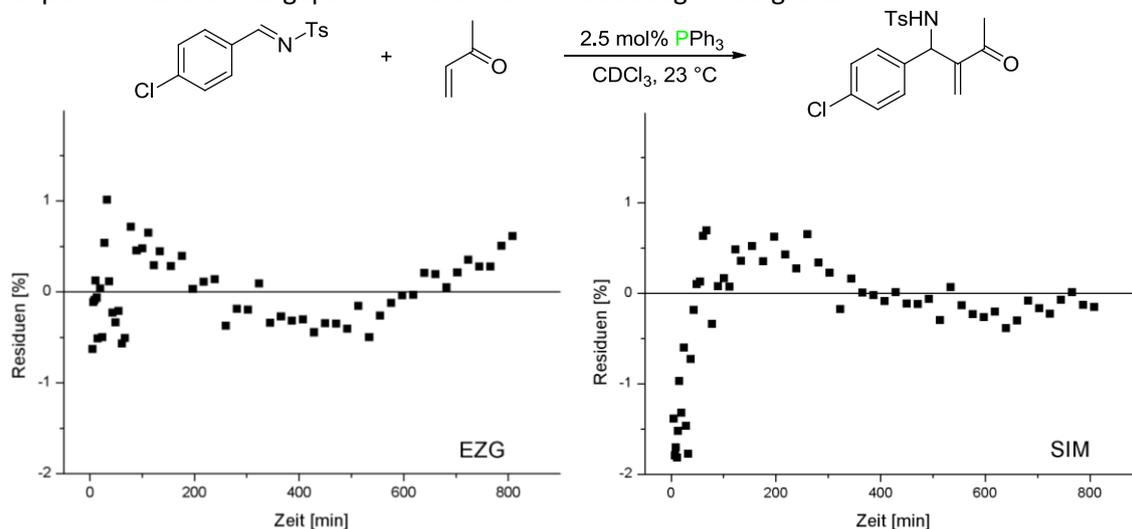


Abb. 64 Residuen der Auswertungsmöglichkeiten (links effektives Zeitgesetz, rechts Simulation).

Es lässt sich feststellen, dass es in beiden Fällen nicht zu rein statistischen, sondern zu systematischen Streuungen kommt. Der Grad der Abweichung ist für die meisten nachfolgenden kinetischen Untersuchungen im Falle des effektiven Zeitgesetzes kleiner. Die Standardabweichungen der Residuen im obigen Fall betragen 0.38 % (effektives Zeitgesetz) bzw. 0.66 % (Simulation).

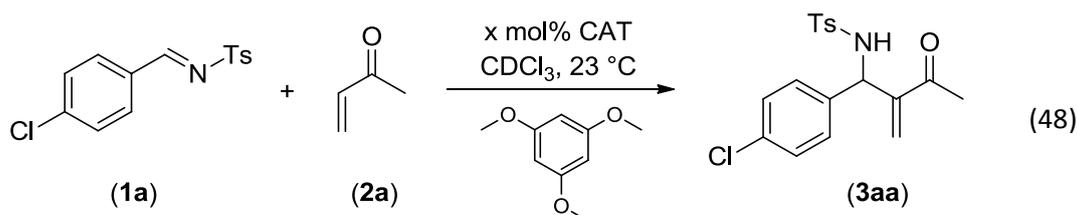
2.3.1 Auswertungsmöglichkeiten kinetischer Untersuchungen

Im Bereich der kinetischen Untersuchungen pyridin- und aminkatalysierter Reaktionen, durchgeführt von Hrn. R. Tandon, wird deutlich, dass das eben gezeigte effektive Zeitgesetz keinen befriedigenden Deskriptor darstellt.^[53] Die Residuen sind zumeist deutlich größer als in den phosphankatalysierten Reaktionen. Dahingegen ermöglicht die zuvor beschriebene Art der Simulation, auch pyridin- und aminkatalysierte Reaktionen zu beschreiben. Für die Simulation scheint es, anders als beim effektiven Zeitgesetz, unerheblich, welche Klasse von Katalysatoren verwendet wird. Daher bleibt festzuhalten, dass die gewählte Möglichkeit der Simulation eine ähnlich gute Beschreibung der Messpunkte darstellt bzw. überhaupt erst einen Vergleich zwischen Phosphanen und Pyridinen/Aminen ermöglicht.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass das effektive Zeitgesetz den Simulationen überlegen ist, sofern ausschließlich Phosphane betrachtet werden. Soll ein Vergleich mit Pyridinen/Aminen gezogen werden, so sind Simulationen als Auswertungsmöglichkeit die bessere Wahl. In den kommenden Kapiteln werden Halbwertszeiten stets über beide Möglichkeiten ermittelt und gegenüber gestellt. Es bleibt noch hinzuzufügen, dass sich die ermittelten Halbwertszeiten anhand der beiden Möglichkeiten vor allem für schnelle Reaktionen nur geringfügig unterscheiden.

2.3.2 Kinetische Untersuchungen an einem Michael-Akzeptor hoher Reaktivität mit Phosphanen ohne Heteroatome

Zu Beginn der kinetischen Untersuchungen der *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion soll auf Methylvinylketon (MVK, **2a**) als reaktiven Michael-Akzeptor eingegangen werden. Die Referenzreaktion, die für dieses und das kommende Kapitel identisch bleibt, ist in Gleichung 48 aufgeführt. Die Imin-Komponente (**1a**, 0.125 M) reagiert phosphankatalysiert mit MVK (**2a**, 0.15 M), wobei 1,3,5-Trimethoxybenzen als interner Standard fungiert.



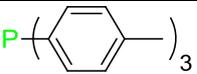
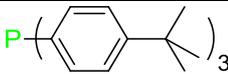
Die ersten kinetischen Experimente wurden mit Triphenylphosphan PPh_3 (**P59**) durchgeführt und zeigen bei 10 mol% Katalysatorkonzentration vollständigen Umsatz nach wenigen Stunden. Die kinetische Halbwertszeit liegt bei 36.8 ± 1.1 Minuten (effektives Zeitgesetz, EZG) bzw. 35.4 ± 0.1 Minuten (Simulation, SIM). Die Standardabweichungen ergeben sich durch die mindestens zweifache Durchführung jeglicher (nachfolgenden) kinetischen Messungen. Durch die rasche Reaktion ermutigt, wurde die Konzentration des Phosphans sukzessive gesenkt. Die Ergebnisse der kinetischen Experimente sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tab. 28 Kinetische Halbwertszeiten für die PPh₃ (**P59**) katalysierte azaMBH Referenzreaktion.

PPh ₃ (P59)	<i>t</i> _{1/2} (EZG) [min]	<i>t</i> _{1/2} (SIM) [min]
10 mol%	36.8 ± 1.1	35.4 ± 0.1
5 mol%	70.0 ± 1.0	70.3 ± 1.0
2.5 mol%	147.8 ± 0.3	145.9 ± 0.4
1.25 mol%	319.5 ± 3.0	337.4 ± 1.4

Anhand der erhaltenen kinetischen Halbwertszeiten erkennt man, dass die beiden Auswertungsmöglichkeiten zu geringen Abweichungen führen. Die kinetischen Halbwertszeiten steigen mit sinkender Katalysatorkonzentration. Nach diesem wenig überraschenden Ergebnis werden zwei weitere Triarylphosphane auf ihre katalytische Effizienz getestet. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen bei unterschiedlichen Konzentrationen des jeweiligen Katalysators (Phosphan) sind in Tabelle 29 zusammengefasst:

Tab. 29 Kinetische Halbwertszeiten für die phosphankatalysierte Referenzreaktion.

Phosphan	<i>t</i> _{1/2} (EZG) [min]	<i>t</i> _{1/2} (SIM) [min]	<i>t</i> _{1/2} (EZG) [min]	<i>t</i> _{1/2} (SIM) [min]
 (P62)			 (P64)	
10 mol%	26.4 ± 0.5	27.7 ± 0.3	22.8 ± 0.3	22.2 ± 0.2
5 mol%	45.5 ± 0.5	46.6 ± 0.0	42.0 ± 1.2	41.4 ± 0.7
2.5 mol%	79.0 ± 0.4	75.9 ± 1.1	83.2 ± 0.6	81.4 ± 3.0
1.25 mol%	60 – 62 %		56 – 58 %	

Beide Phosphane (**P62/P64**) besitzen bei hoher und mittlerer Katalysatorkonzentration eine höhere katalytische Aktivität als Triphenylphosphan (**P59**). Bei 1.25 mol% hingegen erreicht sowohl **P62** als auch **P64** nicht vollständigen Umsatz. Durch Oxidation des Katalysators kommt die Reaktion zum Erliegen, der maximal erreichbare Umsatz liegt bei etwa 60 %. Da unter Inertgas-Bedingungen gearbeitet wurde, kann gefolgert werden, dass die zur Oxidation notwendigen Sauerstoffatome von einem der Reaktanden (MVK, **2a**) stammen. Als möglicher Mechanismus der Oxidation wurde bereits von Y. Liu eine ylidartige Zwischenstufe, bestehend aus je einem Molekül des Phosphans und des Methylvinylketons (**2a**), diskutiert. Diese führt durch Reaktion mit einem zweiten Molekül des Methylvinylketons zum Phosphanoxid.^[52]

Nachfolgend wird die Korrelation der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Triarylphosphane mit ihren MCA-Werten gezeigt (vgl. Tabelle 10, Seite 37f.). Die horizontalen Linien geben die Niveaus der effektiven Geschwindigkeitskonstanten des Triphenylphosphans (**P59**) an.

2.3.2 Kinetische Untersuchungen an einen Michael-Akzeptor hoher Reaktivität

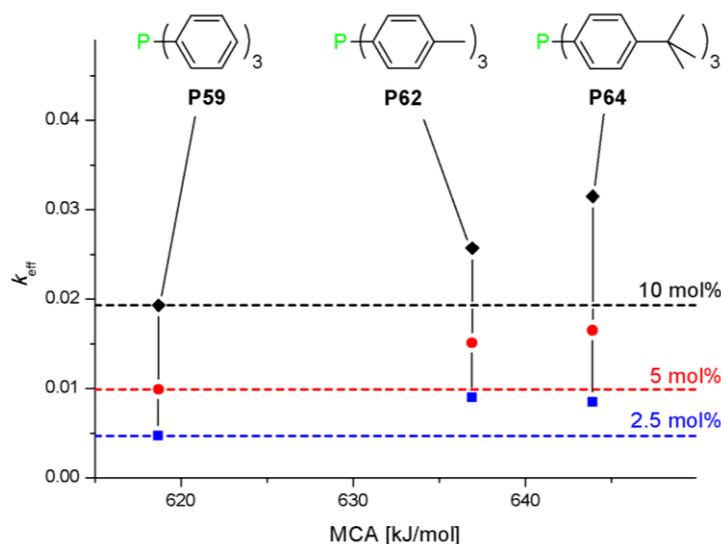


Abb. 65 Auftragung der ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstanten der azaMBH Referenzreaktion bei unterschiedlicher Katalysatorkonzentration gegen die MCA-Werte.

Es ist erkennbar, dass die effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Phosphane **P62** und **P64** stets über denen des Triphenylphosphans (**P59**) liegen. Dies lässt sich ebenso anhand von Abbildung 66 feststellen, wobei nun die effektiven Geschwindigkeitskonstanten mit den Konzentrationen der Katalysatoren korreliert werden.

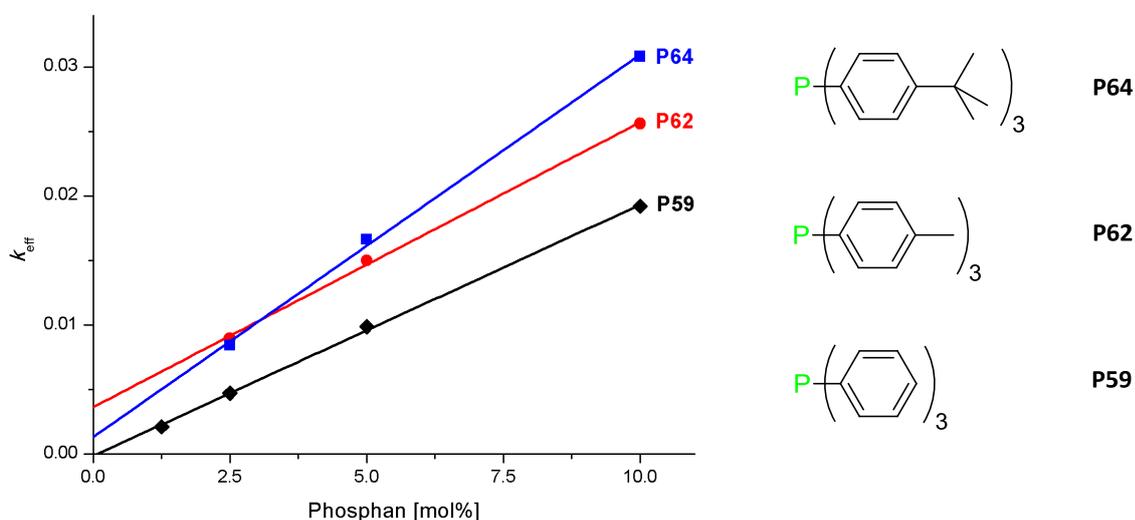


Abb. 66 Korrelation der verwendeten Katalysatorkonzentrationen mit den erhaltenen effektiven Geschwindigkeitskonstanten.

Aus Abbildung 66 lässt sich folgern, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Katalysatoren und den effektiven Geschwindigkeitskonstanten gibt. Die Ausgleichsgeraden besitzen R^2 -Werte von 0.9989 (**P59**), 0.9977 (**P62**) und 0.9974 (**P64**). Durch die lineare Abhängigkeit der beiden Parameter kann gefolgert werden, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion exakt ein Phosphan-Molekül beteiligt ist. Die

Ordinatenabschnitte der gezeigten Gleichungen sind vor allem für die Phosphane **P59** und **P64** nahe bei Null. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Reaktion unkatalysiert nicht abläuft. Daher ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstanten k_2 mittels der effektiven Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

$$k_{\text{eff}} = k_2 [\text{PR}_3] \quad (49)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktion inkl. ihrer Standardabweichung besitzen folgende Werte: $(1.55 \pm 0.03) \text{ M}^{-1}$ (**P59**), $(2.45 \pm 0.34) \text{ M}^{-1}$ (**P62**) und $(2.62 \pm 0.08) \text{ M}^{-1}$ (**P64**). Die ermittelten Werte lassen sich mit den MCA-Werten der Phosphane korrelieren:

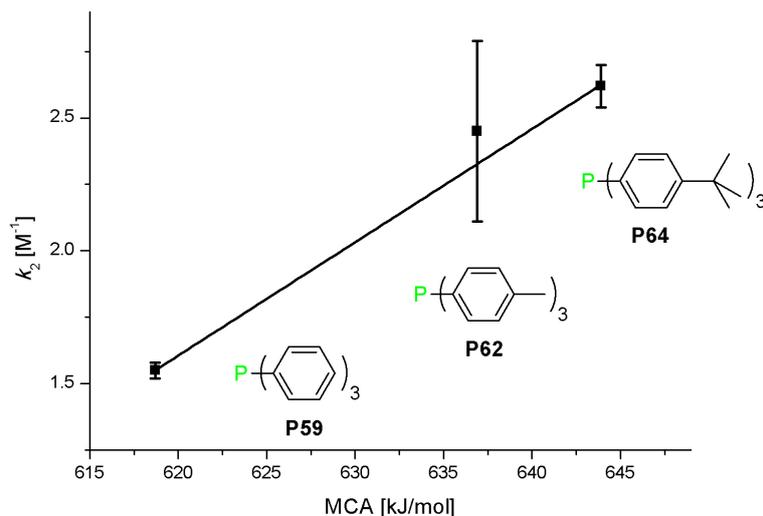
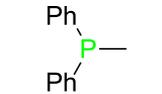
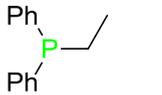
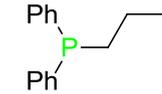
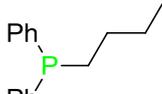


Abb. 67 Korrelation der Geschwindigkeitskonstante k_2 der azaMBH Referenzreaktion mit den MCA-Werten der jeweiligen Katalysatoren.

Im Falle der phosphankatalysierten (**P59**, **P62**, **P64**) azaMBH Referenzreaktion zeigt sich eine lineare Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten k_2 mit den MCA-Werten. Die katalytische Aktivität der drei Phosphane steigt mit deren MCA-Werten. Der k_2 -Wert für das Phosphan **P62** besitzt die höchste Standardabweichung, die 14 % des Wertes ausmacht. Die Standardabweichungen für die Phosphane **P59** und **P64** liegen mit 2 % bzw. 3 % deutlich niedriger.

Die Nucleophilie-Parameter der Phosphane **P59** und **P62** betragen 14.33 bzw. 15.44. In Kapitel 2.2.1 wurden Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten diskutiert, deren Nucleophilie-Parameter z. T. höher liegen (vgl. Tabelle 20, Seite 60). Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der azaMBH Referenzreaktion mit den entsprechenden Phosphanen sind nachfolgend dargelegt:

Tab. 30 Kinetische Halbwertszeiten für die phosphankatalysierte azaMBH Referenzreaktion.

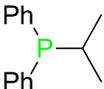
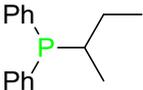
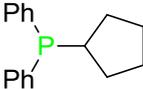
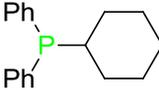
Phosphan	$t_{1/2}$ (EZG) 10 mol% [min]	$t_{1/2}$ (SIM) 10 mol% [min]	$t_{1/2}$ (EZG) 5 mol% [min]	$t_{1/2}$ (SIM) 5 mol% [min]
 (P77)	73 – 76 %		39 – 40 %	
 (P78)	14.4 ± 0.8	18.5 ± 0.5	45 – 49 %	
 (P79)	16.8 ± 0.8	18.6 ± 0.7	55 – 57 %	
 (P80)	18.1 ± 0.7	17.9 ± 1.2	64 – 66 %	

Im Bereich der Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten (**P78 – P80**) fällt auf, dass die erhaltenen, gemittelten kinetischen Halbwertszeiten mit 15 bis 18 Minuten (10 mol% Katalysator) deutlich unter den ermittelten 36 Minuten im Falle des Triphenylphosphans (**P59**) liegen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Phosphane **P78 – P80** (10 mol%) katalytisch wirksamer als die tri-*para*-substituierten Triphenylphosphane **P62** und **P64** sind. Die kinetischen Halbwertszeiten steigen im Falle der Alkyldiphenylphosphane geringfügig mit der Kettenlänge der Substituenten an. Dies steht im Einklang mit den ermittelten Nucleophilie-Parametern, die in gleicher Richtung geringfügig sinken. Daraus lässt sich für diese Phosphane schließen, dass eine größere Nucleophilie zu einer erhöhten katalytischen Effizienz führt.

Bei Verwendung von 5 mol% der Katalysatoren erreicht keine der kinetischen Reaktionen vollen Umsatz, Gleiches gilt für das Methyldiphenylphosphan (**P77**) bei 10 mol%. In den genannten Fällen führt die Oxidation des Katalysators zur Inaktivierung, wodurch die Produktbildung stoppt. Die Oxidationsneigung scheint mit zunehmender Kettenlänge (und abnehmendem Nucleophilie-Parameter) zu sinken. Die maximal erreichbaren Umsätze steigen in der Reihe von **P77** bis **P80** stetig an.

Die Alkyldiphenylphosphane mit verzweigten Substituenten besitzen Nucleophilie-Parameter zwischen 14.39 und 14.99 (vgl. Tabelle 21, Seite 62f.). Diese liegen zwischen dem Nucleophilie-Parameter des Triphenylphosphans (**P59**) und der Phosphane **P77 – P80**. Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen der azaMBH Referenzreaktion der Alkyldiphenylphosphane mit verzweigten Substituenten werden in Tabelle 31 gezeigt.

Tab. 31 Kinetische Halbwertszeiten für die phosphankatalysierte azaMBH Referenzreaktion.

Phosphan		$t_{1/2}$ (EZG) 10 mol% [min]	$t_{1/2}$ (SIM) 10 mol% [min]	$t_{1/2}$ (EZG) 5 mol% [min]	$t_{1/2}$ (SIM) 5 mol% [min]
	(P89)	22.3 ± 0.7	24.0 ± 0.1	46.4 ± 1.7	45.6 ± 0.9
	(P91)	18.9 ± 1.4	23.2 ± 1.1	43.9 ± 2.9	44.8 ± 0.7
	(P85)	32.5 ± 1.4	31.7 ± 2.7	73.3 ± 1.5	(82.9 ± 0.5) ^a
	(P86)	19.5 ± 0.1	22.1 ± 0.2	41.8 ± 0.5	45.2 ± 0.1

^a Die Residuen der Simulation übersteigen in beiden Fällen (Experiment und Wiederholungsexperiment) z. T. 10 %.

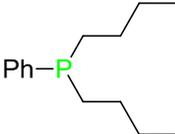
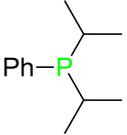
Es lässt sich feststellen, dass die Alkyldiphenylphosphane mit verzweigten Substituenten größere Variationen im kinetischen Verhalten besitzen als die zuvor besprochenen Phosphane. Hierbei fällt **P85** auf, dessen kinetische Halbwertszeit mit etwa 32 Minuten (10 mol%) bzw. 73 Minuten (5 mol%) deutlich von den anderen abweicht. Dies lässt sich durch den niedrigsten Nucleophilie-Parameter aus dieser Gruppe ($N = 14.39$) erklären, wohingegen die anderen Phosphane N -Parameter zwischen 14.70 und 14.99 besitzen. **P85** ähnelt sowohl in seinem Nucleophilie-Parameter als auch seiner katalytischen Aktivität dem Triphenylphosphan (**P59**). Die N -Parameter weichen um weniger als 1 % voneinander ab, die kinetischen Halbwertszeiten um bis zu drei Minuten.

Für beide Katalysatorkonzentrationen zeigt sich das Phosphan PPh_2CHex (**P86**) als das katalytisch wirksamste. Es ist, ebenso wie **P89**, ein Feststoff, der unter Inertgas-Bedingungen wochenlang lagerbar ist, ohne Oxidationsprodukte aufzuweisen. Hingegen besitzen die Phosphane **P85** und **P91**, beides Flüssigkeiten, bei Lagerung eine höhere Oxidationsneigung. Letztere ist von der Oxidationsneigung während der Reaktionsdurchführung zu unterscheiden, die bereits z. B. beim Phosphan PPh_2Me (**P77**) diskutiert wurde.

Die Empfindlichkeit der Phosphane **P85**, **P86**, **P89** und **P91** gegenüber Oxidation unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist geringer als bei den zuvor diskutierten Alkyldiphenylphosphanen mit unverzweigten Substituenten. Dies wird ersichtlich, da selbst bei 5 mol% Katalysatorkonzentration in allen Fällen vollständiger Umsatz erreicht wird.

Nachfolgend wird auf die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der Dialkylphenylphosphane eingegangen.

Tab. 32 Kinetische Halbwertszeiten für die phosphankatalysierte azaMBH Referenzreaktion.

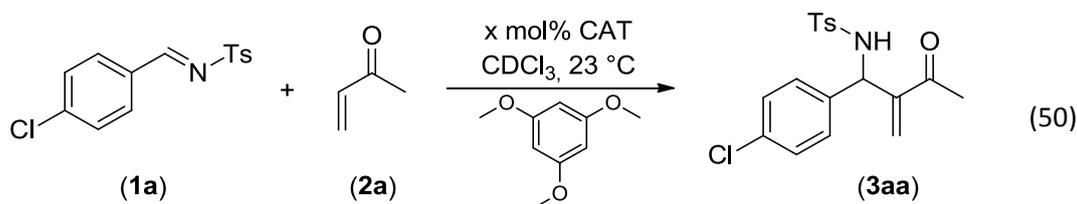
Phosphan		t_{1/2} (EZG) 10 mol% [min]	t_{1/2} (SIM) 10 mol% [min]	t_{1/2} (EZG) 5 mol% [min]	t_{1/2} (SIM) 5 mol% [min]
	(P97)	60 – 63 %		33 – 34%	
	(P100)	86 – 88 %		55 – 56 %	
	(P103)	47.5 ± 2.8	41.6 ± 4.4	117.1 ± 6.0	103.7 ± 1.0

In Analogie zu den unverzweigten Alkyldiphenylphosphane (**P77** – **P80**) besitzen die Phosphate **P97** und **P100** eine hohe Oxidationsempfindlichkeit. Die Reaktionen wären innerhalb von weniger als einer Stunde beendet, jedoch reagiert der vorhandene Katalysator rasch zum katalytisch unwirksamen Phosphanoxid. Dies gilt nur bedingt für das Phosphan **P103**, welches auch bei den Messungen der Nucleophilie-Parameter eine Ausnahme darstellte (vgl. Tabelle 22, Seite 64f.). Das Phosphan **P103** erreicht bei der Referenzreaktion sowohl mit 10 mol% als auch mit 5 mol% Konzentration des Katalysators vollen Umsatz. Bei niedrigerer Katalysatorkonzentration sinkt die katalytische Effizienz jedoch überproportional stark.

Es bleibt festzuhalten, dass die Dialkyldiphenylphosphane vor allem im Vergleich mit den Alkyldiphenylphosphane schlechte bzw. ungeeignete Katalysatoren für die azaMBH Reaktion darstellen. Die Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten besitzen eine deutlich höhere Oxidationsneigung als die selbe Katalysatorklasse, die über verzweigte oder cyclische Substituenten verfügen. Die Triarylphosphane hingegen zeigen sich bei Verwendung niedriger Katalysator-Konzentrationen am robustesten. In der zuletzt genannten Klasse soll das Tri-*para*-tolylphosphan (**P62**) hervorgehoben werden. Dieses kommerziell relativ günstig erhältliche Phosphan senkt die notwendigen Reaktionszeiten deutlich, wobei es nahezu so oxidationsstabil wie Triphenylphosphan (**P59**) ist. Die kinetischen Halbwertszeiten des Phosphans **P62** sind bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen um 27 % (10 mol%) bis 48 % (2.5 mol%) niedriger als die des Triphenylphosphans (**P59**). Um den sterischen Einfluss der Alkylsubstituenten zu untersuchen, wurde das Tri-*ortho*-tolylphosphan $P(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P63**) in der kinetischen Referenzreaktion untersucht. Es stellt sich heraus, dass **P63** selbst nach 24 Stunden zu keinem Umsatz führt: es liegt keine katalytische Aktivität vor. Somit wird klar, dass Alkylsubstituenten nur in *para*-Stellung, im Gegensatz zur *ortho*-Position, katalytisch lohnenswerte Modifikationen für Phosphate darstellen.

2.3.3 Kinetische Untersuchungen an einem Michael-Akzeptor hoher Reaktivität mit Phosphanen mit Heteroatomen

Nach den kinetischen Untersuchungen von Phosphanen mit reinen Kohlenwasserstoff-Substituenten sollen nachfolgend Phosphate untersucht werden, die ein oder mehrere Heteroatome besitzen. Hierfür wird als Referenzreaktion die azaMBH Reaktion in gleicher Ausführung wie im vorigen Kapitel gewählt. Diese ist in Gleichung 50 erneut dargestellt.



Die untersuchten Phosphate und deren kinetischen Ergebnisse sind in Tabelle 33 gezeigt, wobei die Ergebnisse des Triphenylphosphans (**P59**) aus dem vorherigen Abschnitt erneut aufgeführt sind.

Tab. 33 Kinetische Halbwertszeiten für die phosphankatalysierte azaMBH Referenzreaktion.

Phosphan		$t_{1/2}$ (EZG) 10 mol% [min]	$t_{1/2}$ (SIM) 10 mol% [min]	$t_{1/2}$ (EZG) 5 mol% [min]	$t_{1/2}$ (SIM) 5 mol% [min]
(P59)		36.8 ± 1.1	35.4 ± 0.1	70.0 ± 1.0	70.3 ± 1.0
(P65)		keine Reaktion		keine Reaktion	
(P66)		(284.7 ± 4.1) ^{a,b}	301.2 ± 6.5 ^b	—	—
(P106)		23 %		—	
(P70)		24.3 ± 0.1	25.0 ± 0.8	60.1 ± 1.3	56.2 ± 1.8
(P69)		31.3 ± 0.6	32.1 ± 1.8	65.7 ± 1.0	63.1 ± 0.4

^a Die Residuen des effektiven Zeitgesetzes übersteigen die der Simulation um das Doppelte.

^b Die Konzentration des Katalysators beträgt 20 mol% anstatt von 10 mol%.

Triphenylphosphate, deren Elektronendichte mittels Heteroatome gesenkt wird, besitzen keine oder eine geringe katalytische Aktivität. So führt das perfluorierte Phosphan **P65** selbst nach einer

Reaktionsdauer von 24 Stunden zu keinem Umsatz. Das tri-*para*-chlor-substituierte Triphenylphosphan **P66** besitzt bei einer Katalysatorkonzentration von 20 mol% eine kinetische Halbwertszeit von etwa 300 Minuten. Dies entspricht in etwa dem achtfachen Wert des Triphenylphosphans (**P59**), obwohl die Katalysatorkonzentration des **P66** bereits verdoppelt wurde.

Das Phosphan **P106** soll stellvertretend für Katalysatoren stehen, die über eine direkte P-N-Bindung verfügen. Die kinetische azaMBH Referenzreaktion mit **P106** erreicht einen maximalen Umsatz von lediglich 23 %, wobei dieser bereits nach etwa einer halben Stunde erreicht ist. Die Reaktion stoppt durch die Oxidation und damit Inaktivierung des Katalysators. Die hohe Oxidationsneigung scheint strukturell bedingt zu sein, da mittels der Analyse der Affinitätswerte ($MCA(\mathbf{P106}) = 634.3 \text{ kJ/mol}$) nicht von einer außergewöhnlich hohen Elektronendichte am Zentralatom ausgegangen werden kann.

Die Phosphane **P69** und **P70** sind *para*-substituierte Derivate des Triphenylphosphans und besitzen in etwa die gleichen MCA-Werte: $MCA(\mathbf{P69}) = 646.7 \text{ kJ/mol}$ und $MCA(\mathbf{P70}) = 651.0 \text{ kJ/mol}$. Anhand der kinetischen Halbwertszeiten fällt auf, dass **P70** trotz eines geringfügig niedrigeren MCA-Wertes die höhere katalytische Aktivität aufweist. Des Weiteren zeigt der Vergleich der kinetischen Halbwertszeiten des Phosphans **P70**, dass sich bei der Halbierung der Katalysatorkonzentration die Halbwertszeit mehr als verdoppelt. Daraus lässt sich schließen, dass auch dieser Katalysator unter den gewählten Reaktionsbedingungen der azaMBH Referenzreaktion zur Oxidation neigt. Reaktionen mit **P70** profitieren von einer kurzen Reaktionsdauer, die sich mittels hoher Katalysatorkonzentration bewerkstelligen lässt.

Es bleibt festzuhalten, dass die ausgewählten Katalysatoren **P69** und **P70** mit ihrer katalytischen Aktivität unter den zuvor diskutierten Phosphanen $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) und $P\text{Ph}_2\text{cHex}$ (**P86**) bleiben. Bei der niedrigeren Katalysatorkonzentration besitzen **P69** und **P70** nur geringfügig kurze kinetische Halbwertszeiten als Triphenylphosphan (**P59**). Dies ist überraschend, da die Elektronendichte am Zentralatom deutlich erhöht ist, welches sich anhand der MCA-Werte beurteilen lässt: $MCA(\mathbf{P59}) = 618.7 \text{ kJ/mol}$; $MCA(\mathbf{P69}) = 651.0 \text{ kJ/mol}$; $MCA(\mathbf{P70}) = 646.7 \text{ kJ/mol}$. Somit bleibt festzuhalten, dass die Erhöhung der Elektronendichte bei den diskutierten Phosphanen nicht zu einer vergleichbaren Steigerung der katalytischen Aktivität führt, wie dies bei den tri-*para*-alkyl-substituierten Triphenylphosphanen der Fall ist (vgl. Abbildung 65 und 66, Seite 81). Bei letzteren schien das Phosphan $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) ein Optimum zwischen katalytischer Aktivität und Stabilität darzustellen, wobei es einen MCA-Wert von 636.9 kJ/mol besitzt. Insofern erscheinen Phosphane mit einem sehr hohen MCA-Wert für die gewählten katalytischen Reaktionen keine lohnenswerten Katalysatoren darzustellen. Um dies zu überprüfen wird das Phosphan $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ (**P72**) mit einem MCA-Wert von 694.9 kJ/mol in der azaMBH Reaktion kinetisch untersucht. Es zeigt sich, dass **P72** eine geringe katalytische Aktivität besitzt. Nach 14 Stunden erreichen die kinetischen Untersuchungen lediglich 80 – 85 % bzw. etwa 50 % Umsatz bei Verwendung von 10 mol% bzw. 5 mol% des Katalysators. Im Gegensatz zu Untersuchungen an anderen, wenig Erfolg versprechenden Phosphanen kommt es nicht zu einer vollständigen Oxidation des Phosphans innerhalb der ersten Stunden, obwohl man dies aufgrund der hohen Elektronendichte von **P72** vermuten könnte. Nichtsdestotrotz ist das Phosphan $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ (**P72**), welches als Beispiel für sehr elektronenreiche Phosphane fungiert, für die azaMBH Reaktion kein empfehlenswerter Katalysator.

Abschließend werden die Phosphane mit und ohne Heteroatom verglichen. In Abbildung 68 ist die Korrelation der Nucleophilie-Parameter mit den effektiven Geschwindigkeitskonstanten der azaMBH Referenzreaktion (10 mol% Katalysator) dargestellt.

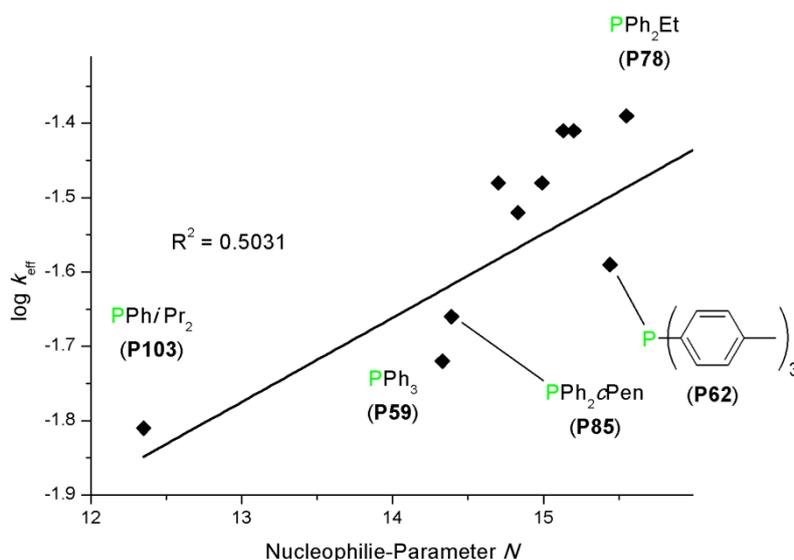


Abb. 68 Korrelation der effektiven Geschwindigkeitskonstante der azaMBH Referenzreaktion (10 mol% Katalysator) mit den Nucleophilie-Parametern der jeweiligen Phosphane.

Die gezeigte Ausgleichsgerade besitzt einen R^2 -Wert von 0.5031. Daraus lässt sich schließen, dass die Nucleophilie bzw. der Nucleophilie-Parameter eines Phosphans und dessen katalytische Wirksamkeit eine eingeschränkte Abhängigkeit besitzen. Die Ausgleichsgerade teilt die Katalysatoren in zwei Gruppen: Die katalytisch hoch effizienten Phosphane (z. B. **P78**), die jedoch eine starke Oxidationsneigung besitzen, sind oberhalb. Die katalytisch weniger effizienten Phosphane (z. B. **P59/P62**), die aufgrund ihrer geringeren Oxidationsneigung auch in niedrigeren Konzentrationen eingesetzt werden können, befinden sich unterhalb der Ausgleichsgeraden.

Nach den kinetischen Untersuchungen von Phosphanen mit und ohne Heteroatome soll nun ein Vergleich zu bifunktionellen Phosphanen gezogen werden. In Arbeiten von Y. Liu werden Triphenylphosphane durch eine Amidgruppe in *ortho*-Position funktionalisiert.^[52] In Abbildung 69 sind drei der untersuchten Phosphane gezeigt, die ebenso mittels der azaMBH Reaktion kinetisch untersucht wurden. Die angegebenen Halbwertszeiten beziehen sich auf die Referenzreaktion bei 10 mol% Katalysatorkonzentration, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Als Vergleich der entsprechenden Reaktion dient Triphenylphosphan (**P59**) mit einer kinetischen Halbwertszeit von etwa 37 Minuten.

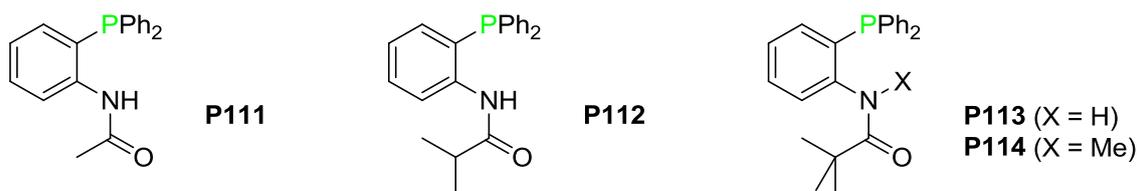


Abb. 69 Von Y. Liu in der azaMBH Reaktion untersuchten Phosphane: $t_{1/2}$ (**P111**) = 12.4 ± 0.3 min; $t_{1/2}$ (**P112**) = 16.6 ± 0.1 min; $t_{1/2}$ (**P113**) = 71.7 ± 0.6 min.^[45]

Anhand der kinetischen Halbwertszeiten wird ersichtlich, dass die Phosphane **P111** und **P112** eine geringfügig höhere katalytische Aktivität besitzen, als die zuvor beschriebenen, monofunktionellen Katalysatoren. Im Vergleich zur Stammverbindung Triphenylphosphan (**P59**) weisen **P111** und **P112** deutlich geringere Halbwertszeiten auf. Somit bleibt festzuhalten, dass die reine Steigerung der Elektronendichte am Zentralatom der Phosphane nur bedingt zu effizienteren Katalysatoren für die azaMBH Reaktion führt. Als Erklärung für den positiven Effekt der *ortho*-Amidgruppe kommt sowohl die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke während des katalytischen Zyklus als auch die Funktion als Säure in Betracht. Beides steht im Einklang mit dem Befund, dass bei Abwesenheit der 'NH'-Funktionalität, wie im Phosphan **P114**, kein positiver Effekt auf die katalytische Aktivität festzustellen ist. Verwunderlich ist hingegen die Tatsache, dass für das Phosphan **P114** selbst nach zehn Stunden nur ein Umsatz von 2 % Umsatz zu beobachten ist. Nahe liegend ist, dass der sterische Einfluss der Methylgruppe das Absinken der katalytische Aktivität auf Null verursacht.

2.3.4 Kinetische Untersuchungen an Michael-Akzeptoren niedriger Reaktivität

Nach den Untersuchungen der *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion (azaMBH) am reaktiven Methylvinylketon (MVK, **2a**) sollen nun weitere Michael-Akzeptoren (MA) untersucht werden. Hierfür werden Ethylacrylat (**2b**), Cyclohex-2-enon (**2c**) und (*E*)-Pent-3-en-2-on (**2d**) ausgewählt, die in Abbildung 70 dargestellt sind. Neben den nachfolgend abgebildeten Phosphanen soll auch auf kinetische Experimente mit zwei ausgewählten Pyridinen verwiesen werden, deren Strukturen ebenso in Abbildung 70 dargelegt sind.¹⁰

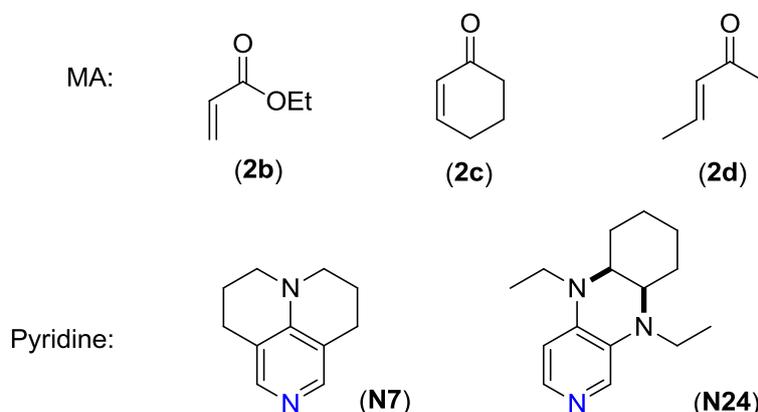


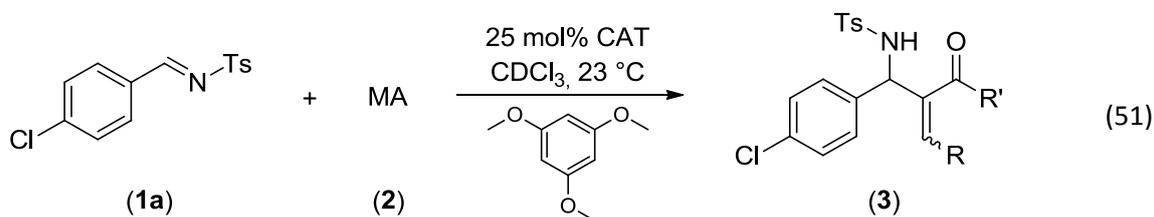
Abb. 70 Die Strukturen ausgewählter Michael-Akzeptoren (MA): Ethylacrylat (**2b**), Cyclohex-2-enon (**2c**) und (*E*)-Pent-3-en-2-on (**2d**). Die Struktur ausgewählter Pyridine (**N7** und **N24**).

Die Michael-Akzeptoren (MA) wurden gezielt ausgewählt, um eine große Bandbreite der Reaktivität abzudecken. Ausgehend von MVK (**2a**) ist Ethylacrylat (**2b**) durch die elektronenziehende Ethoxygruppe, die anderen beiden gezeigten Michael-Akzeptoren hingegen durch sterische Einflüsse deaktiviert. Die Referenzreaktion ist in Gleichung 51 angegeben, wobei MA für die drei

¹⁰ Die Durchführung der kinetischen Experimente mit Pyridinen erfolgte durch Hrn. Raman Tandon.

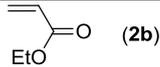
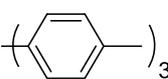
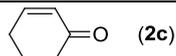
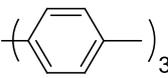
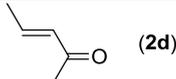
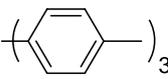
2.3.4 Kinetische Untersuchungen an Michael-Akzeptoren niedriger Reaktivität

unterschiedlichen Michael-Akzeptoren aus Abbildung 70 steht. Bedingt durch die niedrigere Reaktivität der Michael-Akzeptoren (**2b**, **2c**, **2d**) werden die Konzentrationen der Reaktanden angepasst ($[1a] = 0.25 \text{ M}$, $[2] = 1.00 \text{ M}$).



Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen wurden mittels Kinetik-Simulationen ausgewertet und sind in Tabelle 34 dargestellt, wobei jeweils zwei ausgewählte Phosphan- und Pyridin-basierte Katalysatoren berücksichtigt werden.

Tab. 34 Die maximalen Umsätze und die kinetischen Halbwertszeiten der Referenzreaktion mit Michael-Akzeptoren niedriger Reaktivität.

Katalysator		Umsatz [%]	$t_{1/2}$ [min]
			
PPh₃	(P59)	99 (5 d) ^a	1322
P () ₃	(P62)	99 (2 d) ^a	585
N7		99 (3 d) ^a	612
N24		99 (4 d) ^a	747
			
PPh₃	(P59)	<3	–
P () ₃	(P62)	<3	–
N7		98 (30 h) ^a	242
N24		99 (30 h) ^a	264
			
PPh₃	(P59)	<2	–
P () ₃	(P62)	<2	–
N7		92 (29 d)	7200
N24		98 (29 d)	9840

^a Die maximalen Umsätze wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nach der angegebenen Zeit bestimmt.

Aus obiger Tabelle fallen augenblicklich Abweichungen zu den kinetischen Untersuchungen mit Methylvinylketon (MVK (**2a**), vgl. Kapitel 2.3.2 und Kapitel 2.3.3) auf. Es scheint nicht möglich, mit Phosphanen die Reaktion des gewählten Imins (**1a**) mit Cyclohex-2-enon (**2c**) bzw. (*E*)-Pent-3-en-2-on (**2d**) zu katalysieren. Dies gelingt mit den gezeigten Pyridinen hingegen schon. Somit bleibt festzuhalten, dass sich Phosphane und Pyridine in ihrem Verhalten als Katalysator in Bezug auf sterisch deaktivierte Michael-Akzeptoren deutlich unterscheiden. Bei den soeben genannten Michael-Akzeptoren fällt ebenso auf, dass (*E*)-Pent-3-en-2-on (**2d**) eine Halbwertszeit besitzt, die im Vergleich zum Cyclohex-2-enon (**2c**) um den Faktor 30–40 erhöht ist. Dies lässt den Rückschluss zu, dass eine (*E*)-ständige Methylgruppe den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einem ungleich höheren Maße verlangsamt, als dies bei einer (*Z*)-ständige Methylengruppe, fixiert in einem Sechsring, der Fall ist.

Im Falle des elektronisch deaktivierten Michael-Akzeptors Ethylacrylat zeigen sich sowohl Phosphane als auch Pyridine in der Lage, die gewählte Reaktion zu katalysieren. Man stellt fest, dass Triphenylphosphan (**P59**) der Katalysator mit der geringsten, Tri-*para*-tolylphosphan (**P62**) hingegen der Katalysator mit der höchsten katalytischen Effizienz ist. Die Erhöhung der Geschwindigkeit, bedingt durch *para*-ständige Alkylgruppen bei Triphenylphosphanen wurde bereits bei Reaktionen mit MVK (**2a**) gezeigt.

Für einen grafischen Vergleich von Pyridinen und Phosphanen wird das Verhalten aller Michael-Akzeptoren in Abbildung 71 bis 73 gezeigt. Hierfür wird für drei ausgewählte Katalysatoren jeweils der Zeitbereich der ersten dreißig Stunden dargestellt. Im Falle der kinetischen Untersuchungen mit Methylvinylketon (MVK, **2a**) werden die Konzentrationen, in Abweichung zu Kapitel 2.3.2, den weniger reaktiven Michael-Akzeptoren angepasst, um eine Vergleichbarkeit zu erhalten.

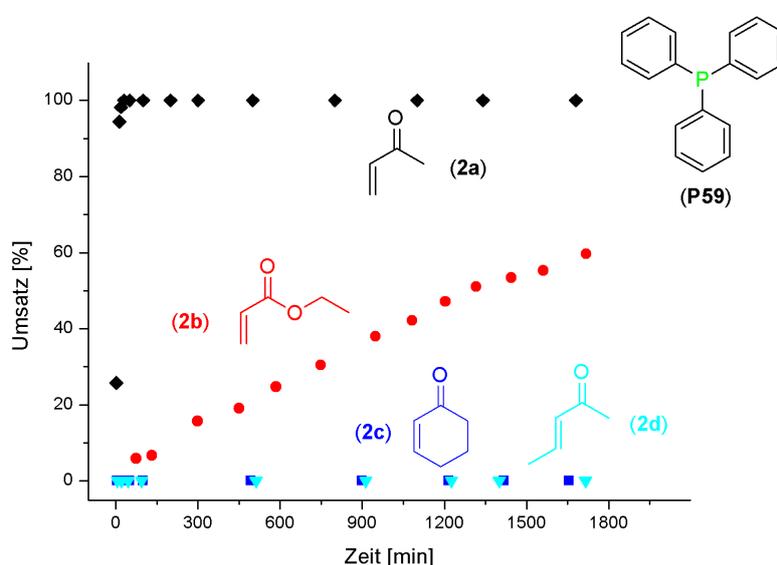


Abb. 71 Vergleich der Michael-Akzeptoren in der azaMBH Referenzreaktion (CDCl_3 , 23 °C) mit 25 mol% PPh_3 (**P59**).

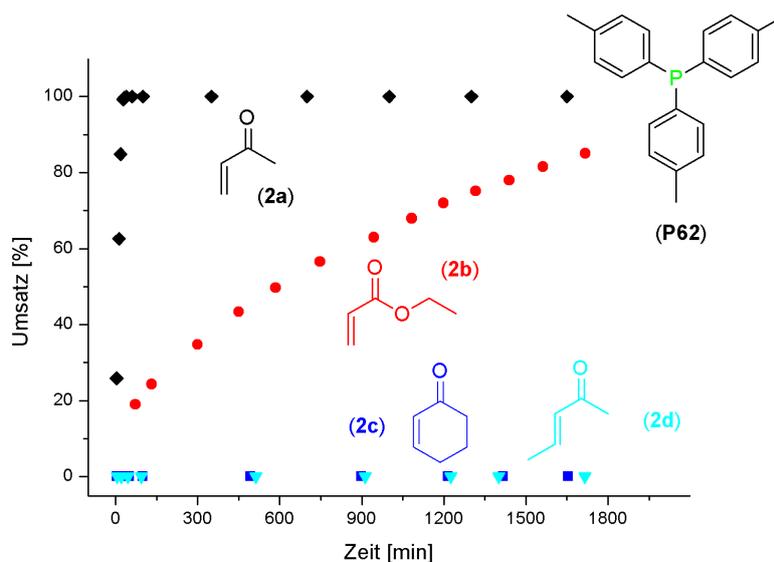


Abb. 72 Vergleich der Michael-Akzeptoren in der azaMBH Referenzreaktion (CDCl_3 , 23°C) mit 25 mol% $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**).

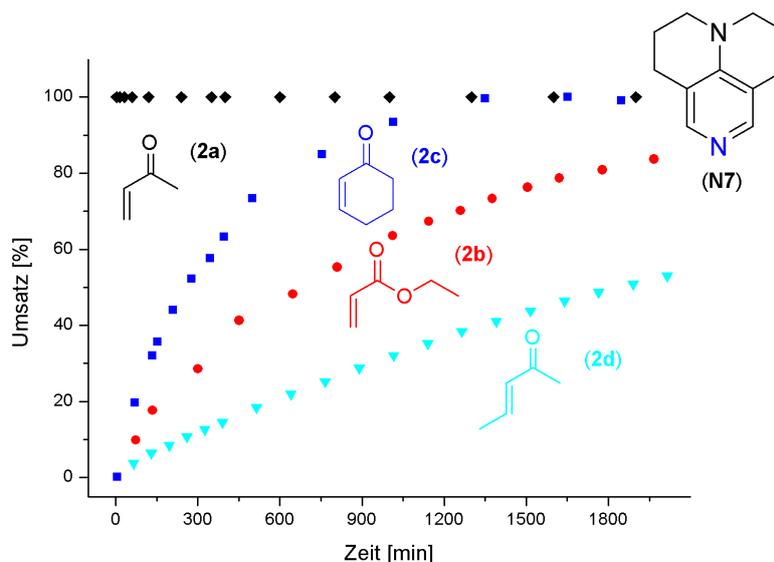
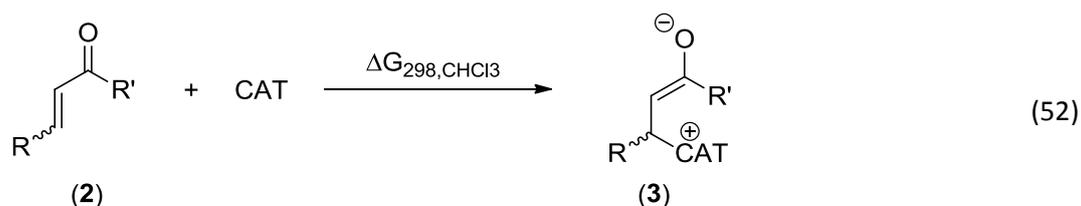


Abb. 73 Vergleich der Michael-Akzeptoren in der azaMBH Referenzreaktion (CDCl_3 , 23°C) mit 25 mol% **N7**.

Aus den vorherigen Abbildungen ist, wie auch aus Tabelle 34, erkennbar, dass für sterisch deaktivierte Michael-Akzeptoren pyridinbasierte Katalysatoren zu wählen sind. Der Unterschied im katalytischen Verhalten von Phosphanen und Pyridinen soll nachfolgend quantenchemisch geklärt werden. Hierfür wird die freie Reaktionsenergie der Additionsreaktion des Katalysators an unterschiedliche Michael-Akzeptoren betrachtet, was in Gleichung 52 dargestellt ist. Die Gleichung orientiert sich an zuvor diskutierten Methylkationen-Affinitäten, bezieht sich jedoch abweichend von den MCA-/BHCA-/TCA-Werten auf die Additions- und nicht die Dissoziationsreaktion.



Für die Michael-Akzeptor-Affinitäten (MAA) wird als theoretische Methode MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//mPW1k/6-31+G(d) mit einem PCM Modell (RHF/6-31G(d)) verwendet, was einen Unterschied zu den anderen, zuvor diskutierten Affinitätsdaten (MCA/BHCA/TCA) darstellt. Die verwendete Methode zur Optimierung (mPW1k) besitzt im Gegensatz zu B98-Optimierungen Stärken in der Beschreibung zwitterionischer Strukturen.^[54] Die erhaltenen freien Reaktionsenergien sind in Tabelle 35 aufgeführt, wobei sie sich, abweichend zu den MCA-/BHCA- und TCA-Werten, auf die Additionsreaktion beziehen.¹¹

Tab. 35 Die freien Reaktionsenergien $\Delta G_{298, \text{CHCl}_3}$ beim Additionsschritt des Katalysators an den Michael-Akzeptor.

$\Delta G_{298, \text{CHCl}_3}$ [kJ/mol]	PPh ₃ (P59)	N24
 (2a)	+61.9	+56.9
 (2b)	+86.2	+78.8
 (2c)	+113.8	+92.4

Die Diskussion der freien Reaktionsenergien soll sich nachfolgend auf das gewählte Phosphan (PPh₃, **P59**) konzentrieren. Hierbei fällt auf, dass der Additionsschritt des Phosphans an die Michael-Akzeptoren, ebenso wie der des Pyridins, endergone Reaktionen darstellen. Dies steht im Kontrast zu anderen Affinitätsberechnungen, in denen exotherme Reaktionssschritte betrachtet wurden. Es bleibt jedoch hinzuzufügen, dass für die Michael-Akzeptor-Affinität(en) (MAA) eine abweichende theoretische Methode und neutrale Elektrophile verwendet wurden.

Beim Vergleich der Michael-Akzeptoren für das Triphenylphosphan (**P59**) fällt auf, dass die freien Reaktionsenergien konstant ansteigen. Dies steht im Einklang mit den ansteigenden Halbwertszeiten (vgl. Tabelle 34, Seite 90) für die entsprechenden kinetischen Untersuchungen. Im Falle des Cyclohex-2-enons (**2c**) erhält man für das Phosphan keine Reaktion. Dies kann anhand der Berechnungen ($\Delta G_{298, \text{CHCl}_3} = +113.8$ kJ/mol) als eine zu ungünstige Thermodynamik im ersten Schritt der Reaktion interpretiert werden. Dies erklärt somit den experimentellen Befund, dass keine Reaktion mit dem Michael-Akzeptor Cyclohex-2-enon (**2c**) zu beobachten ist. Auf einen quantitativen Vergleich zwischen freien Reaktionsenergien und Halbwertszeiten soll aufgrund der geringen Datendichte verzichtet werden.

¹¹ Die Berechnung der freien Reaktionsenergien erfolgte durch Hrn. Dr. B. Maryasin.^[55]

Weitere Experimente, die zum besseren Verständnis mechanistischer Aspekte der (*aza*-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion beitragen, sollen im Kapitel 2.3.6 diskutiert werden.

2.3.5 Kinetische Untersuchungen mit Triphenylpnictogenen

Der in Phosphanen als Zentralatom enthaltene Phosphor befindet sich in der 15. Gruppe des Periodensystems. Die Elemente dieser Gruppe werden Pnictogene¹² genannt, was auf das griechische Wort für "Ersticken" zurück geht und welches in Anlehnung an das deutsche Wort Stickstoff gewählt wurde.^[56] Neben Stickstoff und Phosphor existieren als Pnictogene noch Arsen, Antimon und Bismut. Bedingt durch die gleiche Gruppe besitzen diese Elemente z. T. ähnliche Eigenschaften, so auch die Anzahl der Valenzelektronen. Es ist jedoch bekannt, dass im Falle der Pnictogene mit zunehmender Größe bzw. Ordnungszahl der metallische Charakter zunimmt. Nichtsdestotrotz soll jeweils ein Vertreter der Pnictogene auf die katalytische Effizienz im Bereich der *aza*MBH Reaktion untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurden jeweils die Triphenylpnictogen-Verbindungen gewählt, die in Abbildung 74 dargestellt sind.

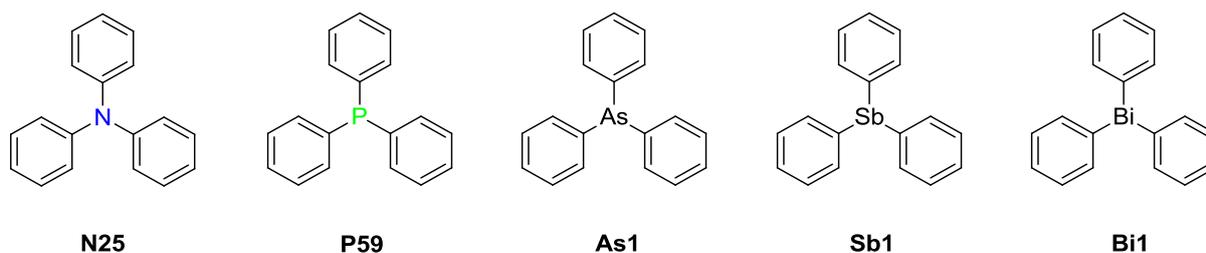
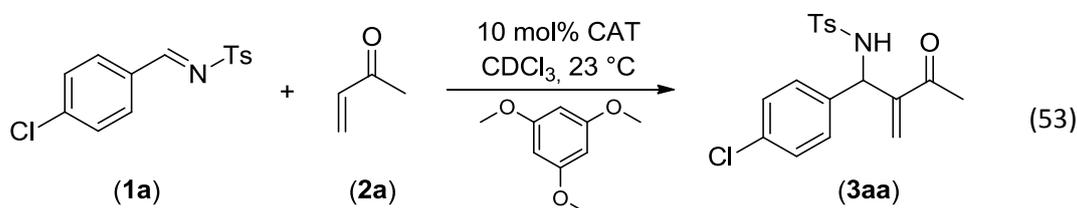


Abb. 74 Untersuchte Triphenylpnictogen-Verbindungen.

Als Referenzreaktion wird die in Gleichung 53 dargestellte Reaktion von *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbensulfonamid (**1a**) und Methylvinylketon (MVK, **2a**) in deuteriertem Chloroform gewählt.



In Abbildung 75 sind die Zeit-Umsatz-Kurven für die obige Referenzreaktion gezeigt, wobei sich die Darstellung auf die erste Stunde des Reaktionszeitraumes beschränkt.

¹² Zum Teil existiert die Bezeichnung Pentele, die jedoch nicht verwendet werden soll.

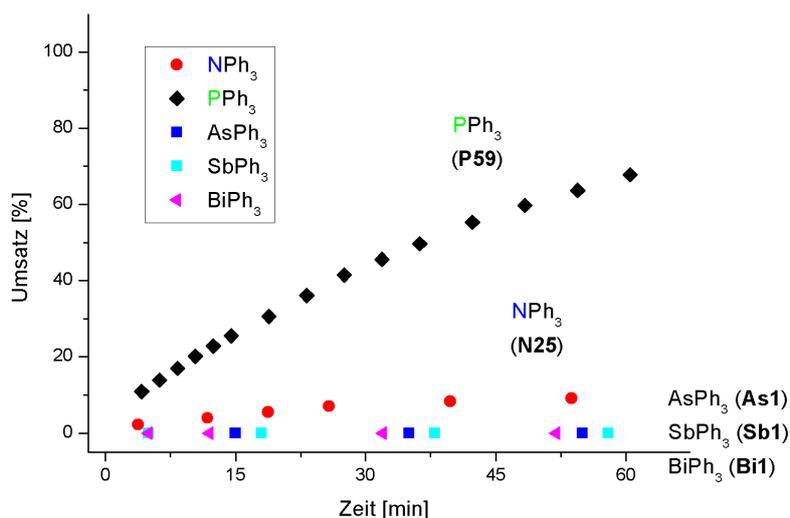
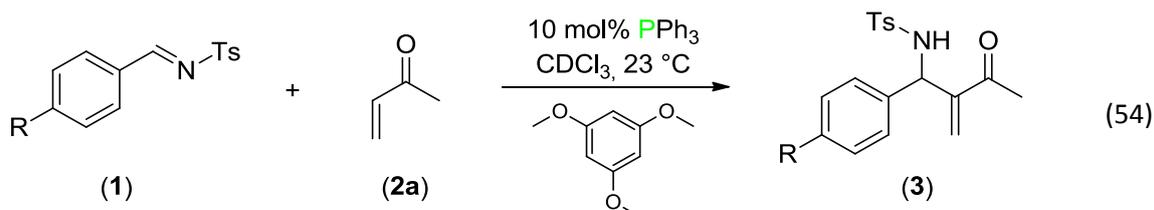


Abb. 75 Kinetisch untersuchte Triphenylpnictogen-Verbindungen.

Es wird deutlich, dass weder Triphenylarsan (**As1**) noch Triphenylstiban (**Sb1**) oder Triphenylbismutan (**Bi1**) in der Lage sind, die gewählte azaMBH Reaktion zu katalysieren. Im Falle des Triphenylamins (**N25**) erreicht die Reaktion innerhalb weniger Stunden zehn Prozent Umsatz, der jedoch selbst nach 24 Stunden nicht weiter ansteigt. Das gewählte Phosphan (**PPh₃**, **P59**) hingegen besitzt eine Halbwertszeit von etwa 36 Minuten, wobei vollständiger Umsatz erreicht wird. Somit bleibt festzuhalten, dass sich für die Katalyse der azaMBH Reaktion neben den Phosphanen nur die Amine bedingt eignen. Die schwereren Homologen (**As1**, **Sb1**, **Bi1**) hingegen besitzen keine katalytische Aktivität in der azaMBH Reaktion. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Nichtmetall-Charakter, der aus der Gruppe der Pnictogene einzig dem Stickstoff und dem Phosphor zugeschrieben wird.^[57]

2.3.6 Mechanistische Aspekte der (*aza*-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion

Nachfolgend soll der Einfluss des *para*-ständigen Substituenten des *N*-Benzylidenimin-4-methylbenzensulfonamids (**1**) in der azaMBH Reaktion untersucht werden. Die in Gleichung 54 dargestellte Referenzreaktion wird in Analogie zu den Untersuchungen aus Kapitel 2.3.2 (Seite 79ff.) und Kapitel 2.3.3 (Seite 86ff.) gewählt.



Als Substituenten wurde die Bandbreite von stark elektronenziehend (NO₂-Gruppe) bis stark elektronenschiebend (NMe₂-Gruppe) ausgeschöpft. Insgesamt wurden sieben verschiedene Imine kinetisch untersucht, deren Ergebnisse inkl. ihrem σ_{para} -Wert in Tabelle 36 dargestellt sind.

Tab. 36 Die gemittelten kinetischen Halbwertszeiten und effektiven Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlicher *para*-substituierter Imine angeordnet nach ihren σ_{para} -Werten.

Substituent R	Produkt	σ_{para}	$t_{1/2}$ [min]	k_{eff}
-NO ₂	3ba	+0.78	11.8 ± 0.2	5.86 · 10 ⁻²
-Br	3ca	+0.26	35.4 ± 0.7	1.95 · 10 ⁻²
-Cl	3aa	+0.24	36.8 ± 1.1	1.89 · 10 ⁻²
-H	3da	±0.00	61.9 ± 0.6	1.12 · 10 ⁻²
-Me	3ea	-0.17	72.5 ± 2.3	9.58 · 10 ⁻³
-OMe	3fa	-0.28	128.2 ± 0.3	5.41 · 10 ⁻³
-NMe ₂	3ga	-0.83	-	(3.82 · 10 ⁻⁴)

Anhand obiger Tabelle ist erkennbar, dass die kinetischen Halbwertszeiten mit zunehmend kleiner bzw. negativer werdenden σ_{para} -Werten ansteigen. Beim Übergang vom nitrosubstituierten zum methoxy-substituierten Imin steigt die kinetische Halbwertszeit um etwa den Faktor 6 an. Im Falle des stärksten elektronenschiebenden Substituenten wird keine kinetische synthetische Halbwertszeit ermittelt, da die Reaktion selbst nach sechs Wochen Dauer lediglich einen Umsatz geringer als 50 % erreicht hat. Zur Verifizierung dieses Sachverhaltes wird die Reaktion insgesamt vier Mal durchgeführt. Die entsprechenden Zeit-Umsatz-Kurven sind nachfolgend gezeigt:

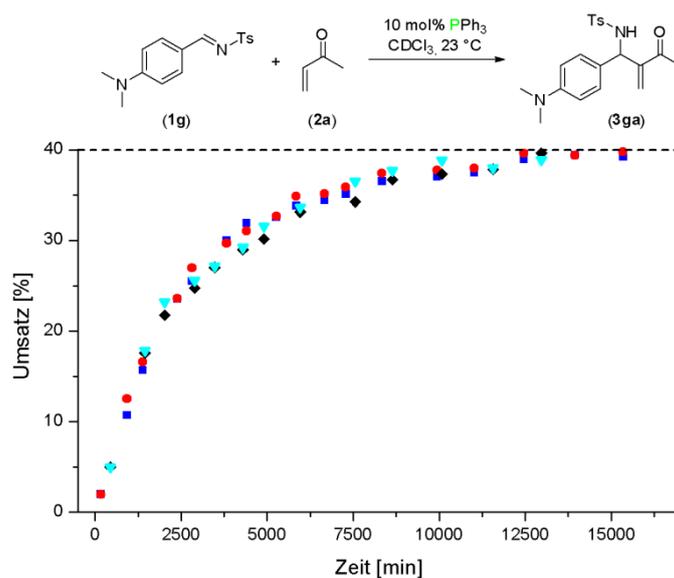


Abb. 76 Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven für die azaMBH Referenzreaktion mit NMe₂-substituiertem Imin (**1g**).

Auf eine Nummerierung der einzelnen Messungen wurde verzichtet, da sich die Ergebnisse stark ähneln. Alle Reaktionen führen nach über einer Woche Reaktionszeit zu etwa 40 % Umsatz. Kontrollmessungen nach drei und fünf Wochen, die nicht in Abbildung 76 dargestellt sind, zeigen, dass der Umsatz nicht weiter ansteigt. Da sich mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigen ließ, dass der Katalysator selbst nach zehn Tagen nicht oxidiert war, lässt dies den Rückschluss zu, dass die Produktbildung in diesem speziellen Fall reversibel erfolgt. Dies unterscheidet die *aza*MBH Reaktion, die zur Bildung von **3ga** (NMe_2 -Substituent) führt, von den übrigen (**3aa** – **3fa**).

Um den Kontrast zu den übrigen sieben unterschiedlich substituierten Iminen zu zeigen, sollen die Zeit-Umsatz-Kurven aller kinetischen Experimente der ersten 300 Minuten verglichen werden:

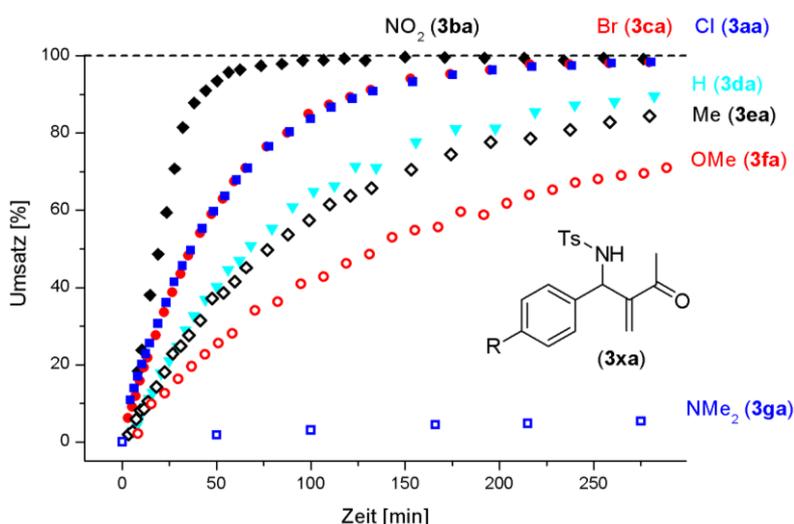


Abb. 77 Zeit-Umsatz-Kurven aller *para*-substituierten Imine mit PPh_3 (**P59**, 10 mol%) als Katalysator.

Anhand der Zeit-Umsatz-Kurven und der Auswertung mittels effektivem Zeitgesetz (EZG, vgl. Kapitel 2.3.1, Seite 77f.) lassen sich effektive Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Setzt man diese in Relation zum unsubstituierten Imin (**1d**, $\text{R} = \text{H}$) und trägt die entsprechenden Quotienten gegen die σ_{para} -Werte auf, so erhält man eine Hammett-Analyse der Reaktion (siehe Abbildung 78). Im Falle des dimethylamino-substituierten Imins **1g** ist die ermittelte effektive Geschwindigkeitskonstante nur bedingt mit den übrigen vergleichbar. Die effektive Geschwindigkeitskonstante bezieht sich in diesem Fall auf eine Reaktion, die lediglich einen maximalen Umsatz von 40 % besitzt.

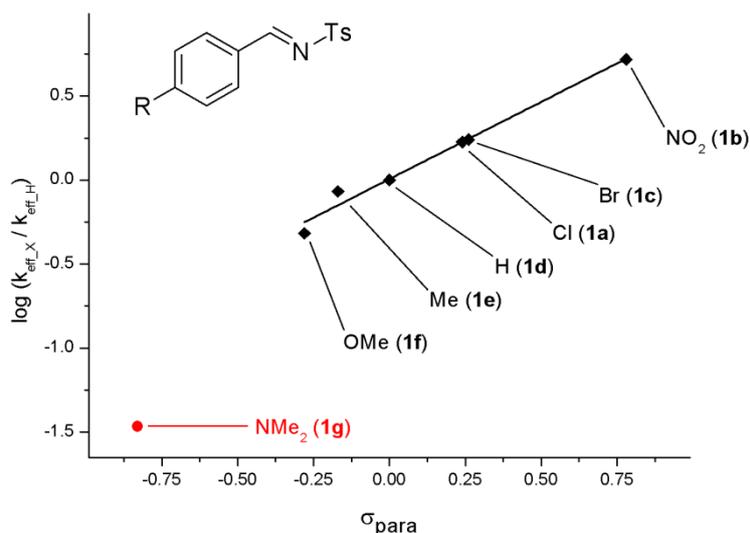


Abb. 78 Hammett-Analyse der azaMBH Reaktion mit unterschiedlich *para*-substituierten Iminen.

Die Ausgleichsgerade besitzt einen R^2 -Wert von 0.9777, die Steigung ρ beträgt 0.9180 und der Ordinatenabschnitt 0.0068. Im Vergleich mit literaturbekannten Hammett-Analysen liegt der ermittelte Wert von ρ im mittleren Bereich typischer ρ -Werte.^[58-65] Der ρ -Wert gibt an, wie sensitiv eine Reaktion auf unterschiedliche Substrate und deren elektronischen Eigenschaften reagiert.

Nachfolgend wird auf weitere mechanistische Aspekte der der azaMBH Reaktion eingegangen. Y. Liu konnte bereits die Lösemittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen.^[52,66] Hierfür wurde die azaMBH Referenzreaktion in unterschiedlichen, deuterierten Lösemitteln untersucht, was in Abbildung 79 gezeigt ist.

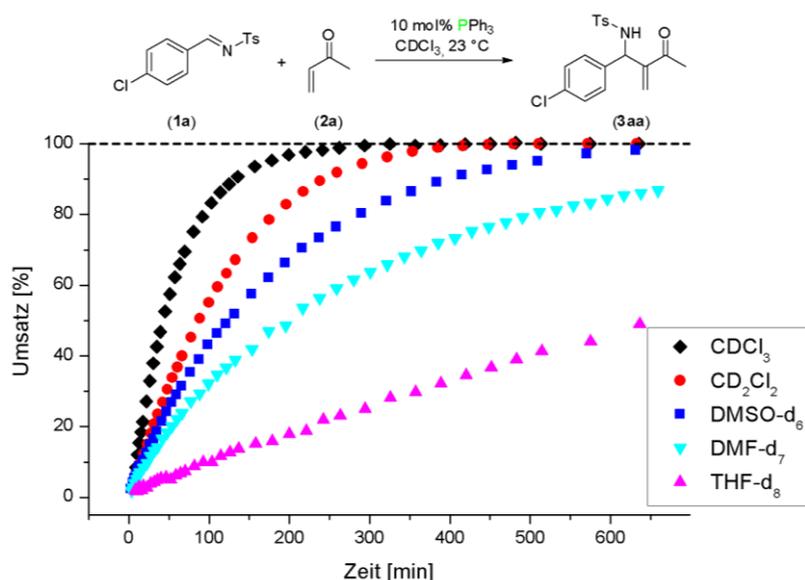


Abb. 79 Lösemittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der azaMBH Referenzreaktion.

Die Reaktion läuft am schnellsten in Chloroform und am langsamsten in THF ab. Die Eigenschaften der Lösemittel lassen sich anhand der Gutmann Akzeptornummern (AN) quantifizieren.^[67,68] Letztere sind auch als Polarisierbarkeit für aprotische Lösemittel bekannt.^[66] Anders formuliert kann man eine hohe AN als hohe Lewis-Acidität auffassen. Chloroform besitzt somit die höchste Fähigkeit, Elektronenpaare zu 'akzeptieren' und kann mittels Wasserstoffbrückenbindungen die, bei der Reaktion entstehenden zwitterionischen Intermediate besser solvatisieren. In Abbildung 80 ist die quantitative Beschreibung der kinetischen Halbwertszeiten durch die Gutmann Akzeptornummern gezeigt. Es wird eine ausgeprägte Korrelation deutlich, die einen hohen R^2 -Wert (0.9446) besitzt. Ähnliche Lösemittelleffekte sind in literaturbekannten Untersuchungen zu finden, die zwitterionische Intermediate beinhalten.^[69,70]

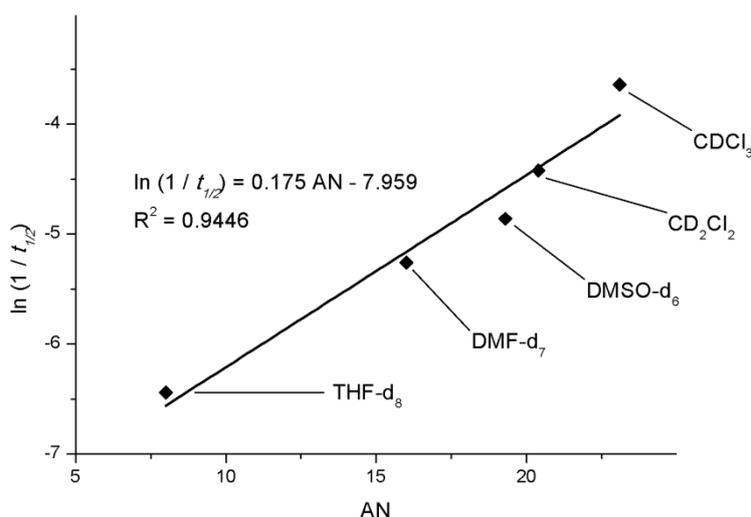


Abb. 80 Lösemittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der *aza*MBH Referenzreaktion.

Nach den Untersuchungen der *aza*MBH Referenzreaktion in ihrer ursprünglichen Variante soll nun auf den Einsatz eines Co-Katalysators eingegangen werden. Hierzu soll der Einfluss von *para*-Nitrophenol (PNP) auf die Reaktion untersucht werden, da Phenole bei synthetischen Fragestellungen häufig als Co-Katalysatoren zum Einsatz kommen.^[71,72] Y. Liu konnte bereits das unterschiedliche Verhalten von *para*-Nitrophenol (PNP) in drei Lösemitteln (CDCl₃, CD₂Cl₂, THF-d₈) zeigen (vgl. Abbildung 81). Die untersuchten Reaktionen laufen im Falle von Chloroform und Dichlormethan bei Zugabe von *para*-Nitrophenol (PNP) bereits ab 20 mol%, im Vergleich zur PNP-freien Reaktion, um ein Vielfaches langsamer ab. Gibt man weiteres PNP hinzu, z. B. 100 mol%, so sinken die maximalen Umsätze, mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt, unter 20 %. Dies unterscheidet die beiden genannten Lösemittel von THF, welches durch Zugabe von PNP erst eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit erfährt, bevor es bei der Verwendung von mehr als einem Äquivalent des Co-Katalysators zu einem moderaten Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit kommt. In dem zuletzt genannten Fall erreicht die Reaktion annähernd den maximalen Umsatz von 100 %.

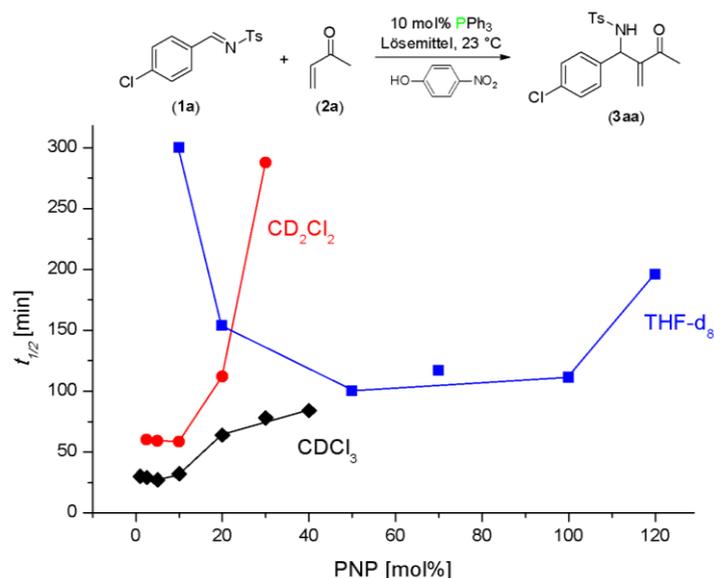
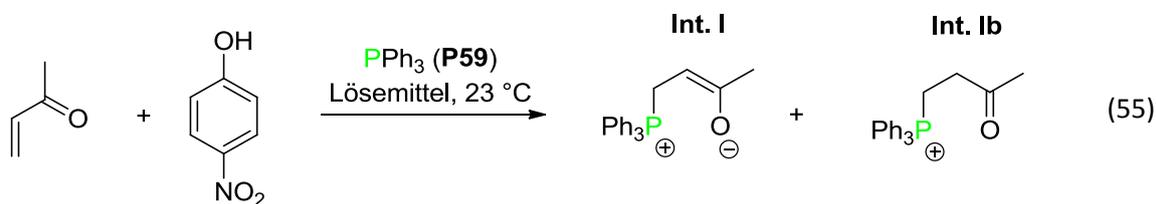


Abb. 81 Abhängigkeit der kinetischen Halbwertszeiten von der Menge an *para*-Nitrophenol (PNP) in der azaMBH Referenzreaktion für verschiedene Lösemittel.

Um das unterschiedliche Verhalten der Lösemittel zu klären, erfolgten ³¹P-NMR-Studien, die nachfolgend beschrieben werden. Die in Gleichung 55 dargestellte Reaktion erfolgt, bedingt durch die Detektionsgrenzen eines üblichen NMR-Gerätes, bei höheren Konzentrationen ([PPh₃] = 0.32 M) als zuvor diskutierte kinetische Untersuchungen (vgl. Kapitel 2.3.2 – 2.3.5).



Die Reaktion ohne Imin zeigt im ¹H-entkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum zwei Signale, die beide Singulets sind. Das erste Signal, bei –4.7 ppm, lässt sich dem freien Triphenylphosphan zuordnen. Das zweite Signal bei +25.7 ppm kann mittels unterschiedlicher NMR-Techniken und theoretischen NMR-Berechnungen zweifelsfrei dem Intermediat **Int. Ib** zugewiesen werden.^[52,55,66] Somit wird klar, dass unter Verwendung von PNP als Co-Katalysator der Beginn des Reaktionsmechanismus, wie in Abbildung 61 (vgl. Seite 76) gezeigt, um ein Gleichgewichtsschritt erweitert werden muss (siehe Abbildung 82).

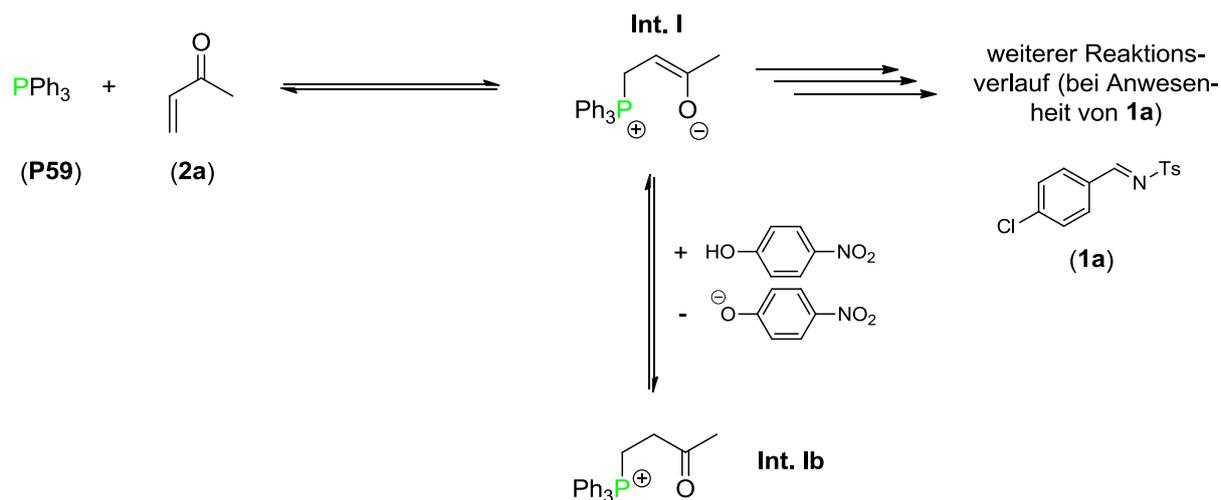


Abb. 82 Bildung des protonierten Intermediats **Int. Ib** bei der Reaktion von PPh_3 (**P59**, 0.32 M) mit MVK (**2a**, 3.2 M) und PNP (variable Konzentrationen).

In weiteren Experimenten wird das, für den weiteren Reaktionsverlauf notwendige, Imin zugesetzt. Hierbei zeigen sich erneut die zuvor besprochenen Signale des freien Triphenylphosphans sowie des protonierten Intermediats **Int. Ib**. In Abbildung 83 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der beiden diskutierten Experimente zusammen mit den Spektren reiner Proben von PPh_3 (**P59**) und PPh_3O dargestellt.

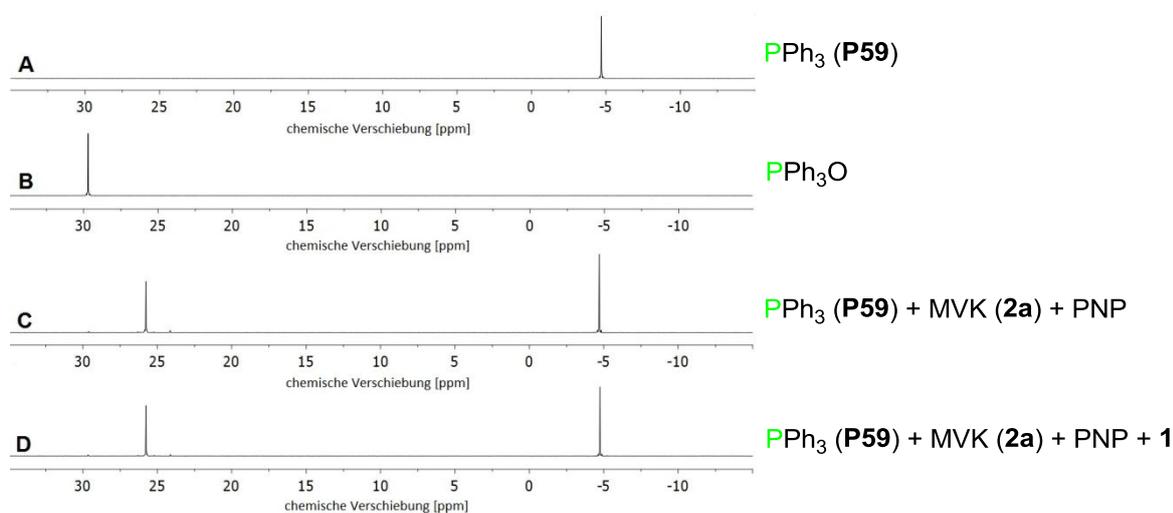


Abb. 83 ^{31}P -NMR-Spektren von: **A** PPh_3 (**P59**); **B** PPh_3O ; **C** PPh_3 (**P59**, 0.32 M), MVK (**2a**, 3.2 M) und PNP (0.16 M); **D** PPh_3 (**P59**, 0.32 M), MVK (**2a**, 3.2 M), PNP (0.16 M) und *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzensulfonamid (**1a**, 0.16 M).

Anhand vorstehender Abbildung erkennt man, dass das detektierte Signal bei +25.7 ppm nicht vom Triphenylphosphanoxid stammt. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass das Verhältnis der beiden Signale nicht von der Zugabe des Imins abhängt. Eine Abhängigkeit besteht hingegen von der Verwendung unterschiedlicher Lösemittel sowie variabler Konzentrationen an PNP. Dies soll nachfolgend gezeigt werden.

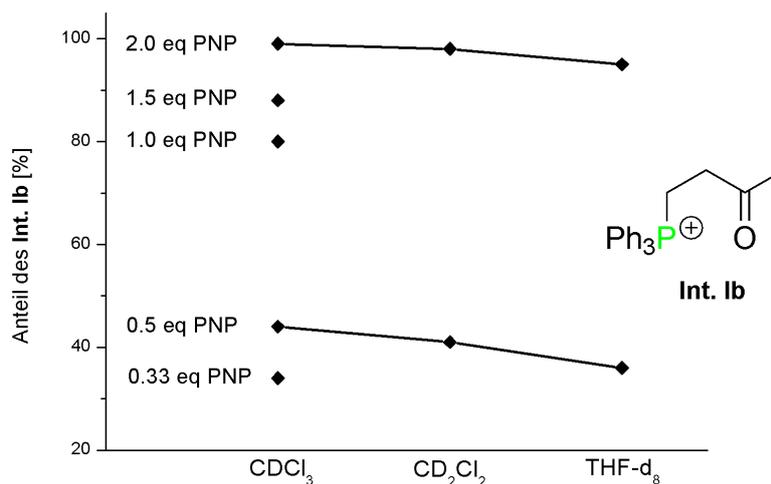


Abb. 84 Anteil des protonierten Intermediats **Int. Ib** in der Reaktion von PPh_3 (**P59**, 0.32 M) mit MVK (**2a**, 3.2 M) bei unterschiedlichen Konzentrationen von PNP.

Bei der Bildung des protonierten Intermediates **Int. Ib** existiert eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des *para*-Nitrophenols (PNP) sowie eine schwächer ausgeprägte Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel. Die Zugabe eines halben Äquivalents PNP führt zur Bildung von 44 %, 41 % bzw. 36 % des Intermediats **Int. Ib** (in CDCl_3 , CD_2Cl_2 bzw. THF-d_8). Im Gegensatz dazu liegt bei Verwendung von zwei Äquivalenten PNP praktisch kein freies Triphenylphosphan mehr vor. Das Intermediat **Int. Ib** besitzt einen Anteil von 99 %, 98 % bzw. 95 % (in CDCl_3 , CD_2Cl_2 bzw. THF-d_8). Die Lösemittel mit höherer Gutmann Akzeptornummer (CDCl_3 und CD_2Cl_2) zeigen im Gegensatz zu THF verstärkt die Bildung des protonierten Intermediats **Int. Ib**. Die Einstellung des Gleichgewichts, das zur Bildung des Intermediats **Int. Ib** führt, ist ein rascher Vorgang. Die durchgeführten Messungen, die auf ^{31}P -NMR-Spektroskopie basieren, zeigen beim ersten Messpunkt, nach etwa fünf Minuten, bereits das voll eingestellte Gleichgewicht. Anhand der gezeigten Ergebnisse soll ein erweiterter Mechanismus postuliert werden, der in Abbildung 85 dargestellt ist.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die erhaltenen Ergebnisse sich am besten erklären lassen, wenn man von einem schnellen, vorgelagerten Gleichgewicht ausgeht (Schritte **A** und **B2**). Dieses Gleichgewicht verändert sich durch die Zugabe eines Imins (**1**) nicht. Des Weiteren lassen sich keine Signale der weiteren Intermediate (**Int. III** und **Int. IV**) detektieren. Aus dem genannten Gleichgewicht heraus erfolgen dann die weiteren Reaktionsschritte mit einem Imin (**1**), wobei die Schritte **B1** und **C** die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte darstellen.

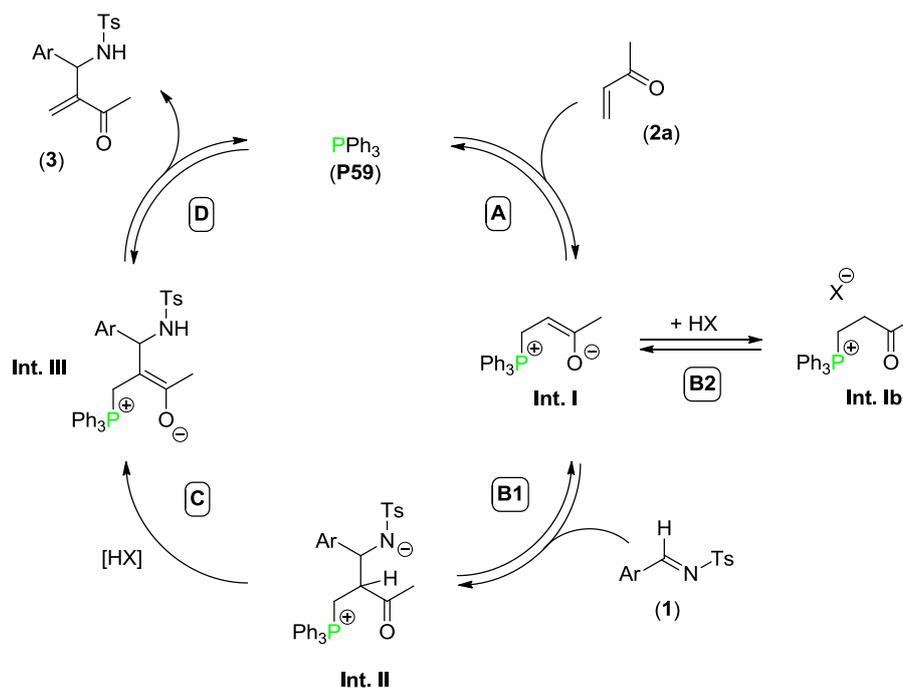


Abb. 85 Postulierter Mechanismus der azaMBH Reaktion: Reaktion von MVK (2a) mit einem Tosylimin (1) unter Katalyse von PPh_3 (P59) und Co-Katalyse einer Säure HX.

Die Bildung des Intermediats **Int. Ib** ist nur wenig von der Wahl des Lösemittels, jedoch stark von der verwendeten Konzentration des (sauren) Co-Katalysators abhängig. In Chloroform erfolgt die gezeigte Reaktion ohne Zugabe eines Co-Katalysators so rasch, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nur wenig oder nicht von der Verwendung eines Co-Katalysators profitiert. Dies steht im Gegensatz zum Lösemittel THF, indem die Bildung des protonierten Intermediats **Int. Ib** sowie die geschwindigkeitsreduzierende Wirkung bei Anwesenheit großer Mengen des Co-Katalysators weniger stark ausgeprägt sind.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit Resultaten von M. Shi und Mitarbeitern, die bifunktionelle Phosphan-Phenol-Katalysatoren zur asymmetrischen azaMBH Reaktion genutzt haben.^[71,72] Hierbei zeigt sich, dass die Lösemittel THF und Dichlormethan zu abweichenden Ergebnissen führen (vgl. Abbildung 86).

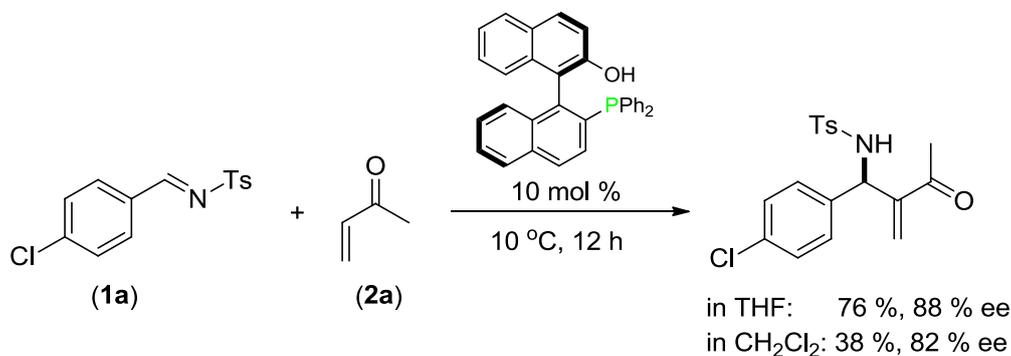


Abb. 86 Stereoselektive azaMBH Reaktion nach Shi und Mitarbeitern.^[71,72]

Abschließend soll verdeutlicht werden, dass sich im Falle der azaMBH Reaktion eine erfolgreiche Kombination aus Katalysator und Co-Katalysator beim Wechsel des Lösemittels als schlechte Wahl herausstellen kann.

2.4 Theoretische Affinitätsdaten weiterer Lewis-Basen

2.4.1 MCA-Werte von Trialkylaminen

Nachfolgend sind in Tabelle 37 die MCA-Werte von Trialkylaminen mit unverzweigten Substituenten aufgeführt, wobei die Gruppe der Alkyldimethylamine zusätzlich graphisch dargestellt ist (siehe Abbildung 87).

Tab. 37 MCA-Werte von Aminen, zumeist Trialkylaminen mit unverzweigten Substituenten.

Amin	MCA [kJ/mol]	Amin	MCA [kJ/mol]
NH ₃ (N26)	436.5	NH ₂ Me (N27)	488.7
NHMe ₂ (N28)	523.1	NMe ₃ (N9)	543.5
NMe ₂ Et (N29)	548.6	NMeEt ₂ (N30)	555.3
NEt ₃ (N10)	562.3	NMe ₂ nPr (N31)	552.1
NMenPr ₂ (N32)	561.7	nPr ₃ (N33)	567.5
NMe ₂ nBu (N34)	553.8	NMenBu ₂ (N35)	564.1
NMe ₂ nPen (N36)	554.5	NMe ₂ nHex (N37)	555.4
NMe ₂ nHep (N38)	555.7		

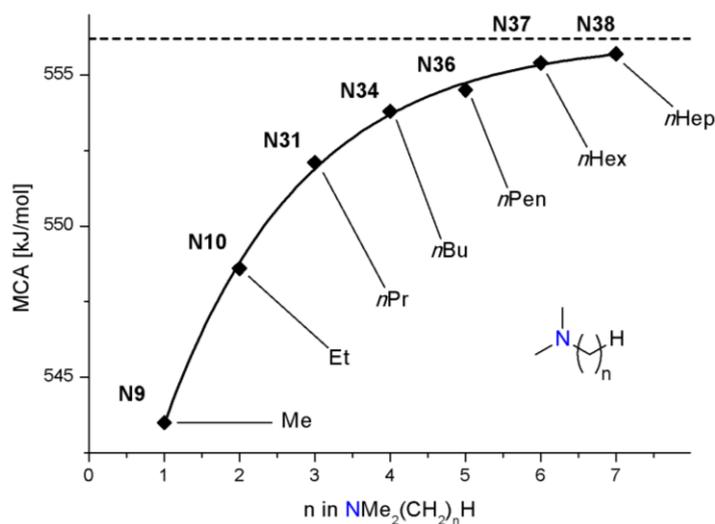


Abb. 87 MCA-Werte unverzweigter Amine der Formel NMe₂(CH₂)_nH.

2.4.1 MCA-Werte von Trialkylaminen

Trialkylamine mit unverzweigten Substituenten besitzen, in Analogie zu den entsprechenden Phosphanen (vgl. Kapitel 2.1.1, Seite 21ff.), mit zunehmender Anzahl und Länge von Alkylsubstituenten höhere MCA-Werte. Letztere liegen etwa 60 kJ/mol niedriger als die der entsprechenden Phosphane. Betrachtet man die Alkyldimethylamine (vgl. Abbildung 87), so erkennt man einen regelmäßigen Verlauf der MCA-Werte. Dieser kann mittels der nachfolgenden, analytischen Funktion beschrieben werden:

$$\text{MCA [kJ/mol]} = 556.2 - 21.9 \cdot 0.58^n \quad (R^2 = 0.9981) \quad (56)$$

Anhand von Gleichung 56 ist zu erkennen, dass es zu einem Sättigungseffekt der MCA-Werte bei zunehmender Kettenlänge der Substituenten kommt. Ein Alkyldimethylamin mit einem unendlich langen Alkylsubstituent sollte einen MCA-Wert von 556.2 kJ/mol besitzen, was einem Anstieg von 12.7 kJ/mol, ausgehend vom Trimethylamin (**N9**), entspricht.

Um einen Vergleich von Phosphanen und Aminen zu ermöglichen, werden beide Kurvenverläufe der Alkyldimethylphosphane bzw. -amine in Abbildung 88 zusammen abgebildet. Hierbei wird nicht mehr der absolute MCA-Wert der einzelnen Lewis-Basen, sondern der Unterschied zum Ausgangspunkt betrachtet.

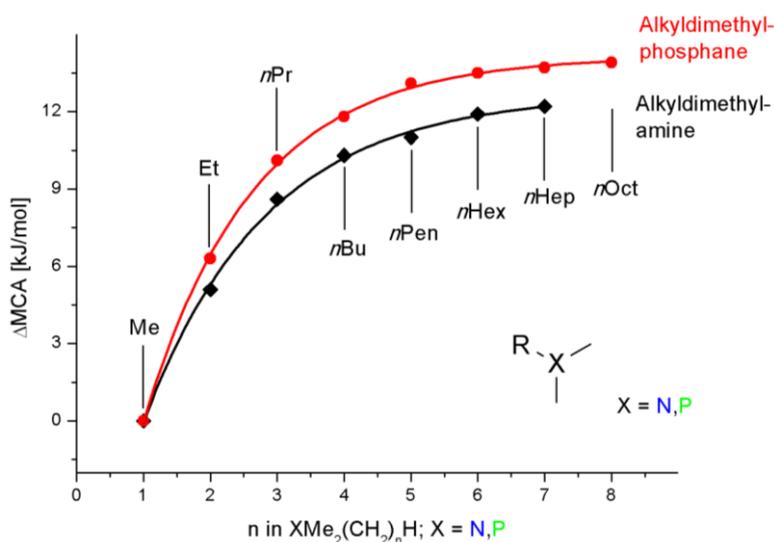


Abb. 88 Δ MCA-Werte von Alkyldimethylaminen und -phosphanen.

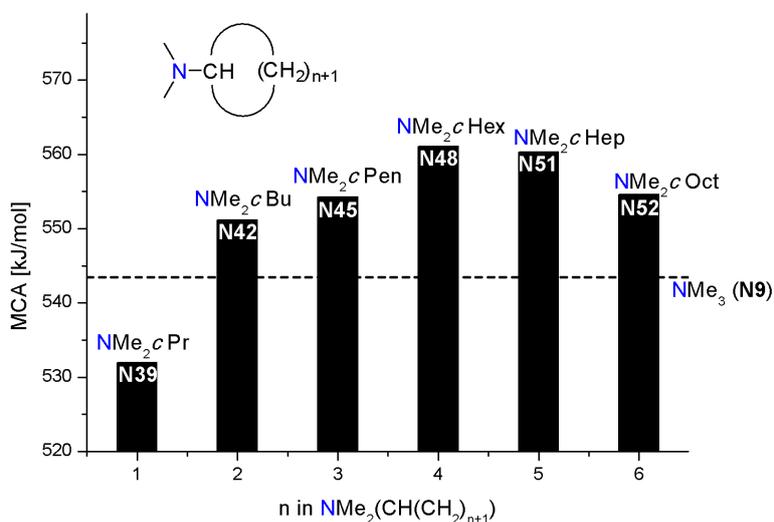
Anhand von obiger Abbildung wird deutlich, dass die MCA-Werte von Phosphanen durch Alkylgruppen etwas stärker ansteigen, als dies bei Aminen der Fall ist. Der Eindruck ähnlicher Kurvenverläufe kann über die mathematischen Funktionen verifiziert werden. Im Falle der Phosphane lässt sich der Kurvenverlauf über das Produkt $26.5 \cdot 0.54^n$, im Falle der Amine über das Produkt $21.9 \cdot 0.58^n$ beschreiben (vgl. Gleichungen 10 und 56).

Nachfolgend werden in Tabelle 38 die MCA-Werte der Trialkylamine mit cyclischen Substituenten gezeigt.

Tab. 38 MCA-Werte von Trialkylaminen mit cyclischen Substituenten.

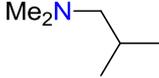
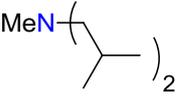
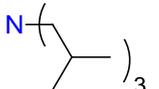
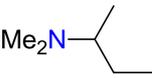
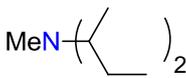
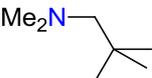
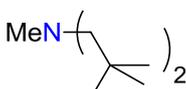
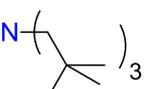
Amin	MCA [kJ/mol]	Amin	MCA [kJ/mol]
NMe ₂ cPr (N39)	532.0	NMecPr ₂ (N40)	523.7
NcPr ₃ (N41)	521.2	NMe ₂ cBu (N42)	551.2
NMecBu ₂ (N43)	560.4	NcBu ₃ (N44)	570.9
NMe ₂ cPen (N45)	554.3	NMecPen ₂ (N46)	570.6
NcPen ₃ (N47)	568.3	NMe ₂ cHex (N48)	561.1
NMecHex ₂ (N49)	572.0	NcHex ₃ (N50)	556.9
NMe ₂ cHep (N51)	560.3	NMe ₂ cOct (N52)	554.6

Aus den oben gezeigten Daten lässt sich erkennen, dass die MCA-Werte von mehrfach cyclisch-substituierten Aminen im Gegensatz zu den entsprechenden Phosphanen nicht regelmäßig ansteigen. Beim Übergang von z. B. **N48** zu **N49** steigt der MCA-Wert um 10.9 kJ/mol. Hingegen sinkt der MCA-Wert von **N49** zu **N50** um 15.1 kJ/mol. Dieses Abweichen vom Verhalten der Trialkylphosphane mit cyclischen Substituenten ist durch die geringere Größe des Zentralatoms in Aminen bedingt. Auf diesen Umstand wird später noch verstärkt eingegangen. Zuvor soll die Übersicht der cyclischen Alkyldimethylamine und ihrer MCA-Werte gezeigt werden, die durch den MCA-Wert des NMe₃ (**N9**) ergänzt wird:

**Abb. 89** MCA-Werte von Alkyldimethylaminen mit cyclischen Substituenten.

Anhand der identischen Analyse der Phosphane würde man einen regelmäßigen Anstieg der MCA-Werte erwarten, die mittels Sättigung einen Maximalwert annehmen. Bei den ausgewählten Aminen sinken die MCA-Werte jedoch bereits ab einer Ringgröße von sieben Kohlenstoffatomen. Dieses Verhalten soll anhand von verzweigt-substituierter Aminen erläutert werden, deren MCA-Werte in Tabelle 39 zusammen gefasst sind.

Tab. 39 MCA-Werte von Trialkylaminen mit verzweigten Substituenten.

Amin	MCA [kJ/mol]	Amin	MCA [kJ/mol]
NMe_2iPr (N53)	551.7	$\text{NMe}i\text{Pr}_2$ (N54)	557.3
NiPr_3 (N55)	536.0	NMe_2tBu (N56)	552.6
$\text{NMe}t\text{Bu}_2$ (N57)	549.4	$\text{N}t\text{Bu}_3$ (N58)	545.5
 (N59)	541.5	 (N60)	538.2
 (N61)	529.4	 (N62)	552.5
 (N63)	555.2	 (N64)	535.9
 (N65)	531.1	 (N66)	521.4

Das mehrmalige Einführen verzweigter Substituenten reduziert zumeist den MCA-Wert der entsprechenden Verbindungen, ausgehend von den weniger stark substituierten Aminen. Der MCA-Wert beschreibt den Unterschied zwischen dem methylierten, kationischen Addukt und der neutralen Verbindung. Im Falle zahlreicher Amin-Systeme besitzt das Addukt zahlreichere, sterisch ungünstige Wechselwirkungen als das Amin. Dies soll am Beispiel der *iso*-Propyl-substituierten Amine NMe_2iPr (N53), $\text{NMe}i\text{Pr}_2$ (N54) und NiPr_3 (N55) und deren entsprechenden Methyladdukte verdeutlicht werden: N53 besitzt in seiner Vorzugskonformation zwei *gauche*-Wechselwirkungen, das methylierte Addukt hingegen vier (siehe Abbildung 90). Im Falle von N54 steigt die Anzahl der *gauche*-Wechselwirkungen bereits auf fünf (Amin) und acht (Addukt). Analysiert man N55, so stellt man fest, dass im Addukt zahlreiche, nicht exakt zählbare 1,5-*syn*-Pentan-Wechselwirkungen auftreten. Diese sterisch stark repulsiven Wechselwirkungen treten häufiger im Methylkationen-Addukt als in der neutralen Spezies auf und reduzieren somit den MCA-Wert beträchtlich.



Abb. 90 *Gauche*-Wechselwirkungen im NMe_2iPr (N55) (links) und dem entsprechenden Methyladdukt (N55Me) (rechts): Newman-Projektion durch die $\text{N-C}(i\text{Pr})$ -Bindung

Um weitere Unterschiede zwischen Aminen und Phosphanen zu verdeutlichen, wird der HOMO-LUMO-Abstand, der Pyramidalisierungswinkel $d(\text{RNRR})$ bzw. $d(\text{RPRR})$ und die s/p Zusammensetzung des freien Elektronenpaares für sechs Modellsysteme untersucht (siehe Tabelle 40). Die Definition der Pyramidalisierungswinkel ist in Abbildung 91 schematisch gezeigt.



Abb. 91 Definition des Pyramidalisierungswinkels in Aminen und Phosphanen.

Tab. 40 Der HOMO-LUMO-Abstand, der Pyramidalisierungswinkel und die Zusammensetzung des freien Elektronenpaares für sechs Modellnucleophile.

System	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ [a.u.]	Winkel $d(\text{RXRR})$	Zusammensetzung fr. Elektronenpaar
NH ₃	0.3463	112.1 °	25 % s 75 % p
PH ₃	0.3154	93.8 °	54 % s 46 % p
NMe ₃	0.3027	124.8 °	16 % s 84 % p
PMe ₃	0.2914	101.2 °	53 % s 57 % p
NPh ₃	0.1756	179.2 °	0 % s 100 % p
PPh ₃	0.1976	106.1 °	49 % s 51 % p

Die Abstände zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital zeigen bei Phosphanen und Aminen keine nennenswerten Unterschiede. Im Gegensatz dazu wird mittels des Pyramidalisierungswinkel deutlich, dass Phosphane bei gleichem Substitutionsmuster stets eine höhere Pyramidalisierung als Amine aufweisen. Dies steht im Einklang mit der Zusammensetzung des Orbitals für die freien Elektronenpaare, bei dem Amine stets einen höheren p -Anteil besitzen.

Abschließend zur Betrachtung der MCA-Werte von Trialkylaminen soll auf das Ferrocen-Derivat (**N67**) verwiesen werden. Es findet Einsatz bei Acylierungsreaktionen und besitzt den höchsten bekannten MCA-Wert von stickstoffzentrierten, neutralen Lewis-Basen.^[73]

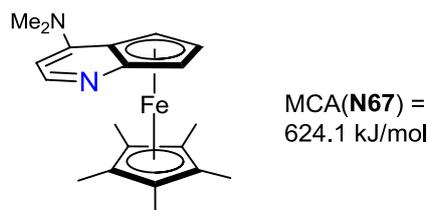
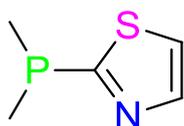


Abb. 92 Struktur des Ferrocen-Derivats (**N67**).^[73]

2.4.2 MCA-Werte heterocyclisch-substituierter Phosphane

Das aktuelle Kapitel dient mit den MCA-Werten zahlreicher heterocyclisch-substituierter Phosphane als Grundlage für zukünftige kinetische Untersuchungen und synthetischer Anwendungen. Die nachfolgenden Affinitätsdaten beziehen sich stets auf das Phosphoratom der jeweiligen Systeme, da dieses deutlich lewis-basischer als ein Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatom ist. Dies soll anhand von Phosphan **P115** und den unterschiedlichen MCA-Werten verdeutlicht werden.



$$\text{MCA}(\text{P115_P}) \text{ [kJ/mol]} = 586.4$$

$$\text{MCA}(\text{P115_N}) \text{ [kJ/mol]} = 521.5$$

$$\text{MCA}(\text{P115_S}) \text{ [kJ/mol]} = 347.7$$

Abb. 93 MCA-Werte eines thiazol-substituierten Phosphans.

In Tabelle 41 sind die MCA-Werte von Phosphanen gezeigt, die über stickstoffhaltige, acyclische Substituenten verfügen.

Tab. 41 MCA-Werte von acyclischen Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}(\text{NRR}')_n$ mit $n = 0 - 3$.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	$\text{PMe}_2(\text{NMe}_2)$ (P116)	615.5
$\text{PMe}(\text{NMe}_2)_2$ (P117)	631.8	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (P118)	642.3
$\text{PMe}_2(\text{NMeEt})$ (P119)	620.6	$\text{PMe}(\text{NMeEt})_2$ (P120)	642.7
$\text{PMe}_2(\text{NEt}_2)$ (P121)	626.8	$\text{PMe}(\text{NEt}_2)_2$ (P122)	653.2
$\text{PMe}_2(\text{NEtPr})$ (P123)	627.7	$\text{PMe}_2(\text{NPr}_2)$ (P124)	629.8

Die vorherige Tabelle enthält stets Phosphane der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}(\text{NRR}')_n$ ($n = 0 - 3$). Die MCA-Werte steigen bei länger werdenden Resten R und R' ebenso wie bei einer größeren Anzahl von Methylgruppen-ersetzenden Substituenten. **P118** leitet sich formal vom Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ab und besitzt einen MCA-Wert von 642.3 kJ/mol. Dies kann mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ (**P33**) und dessen MCA-Wert von 635.4 kJ/mol verglichen werden. Somit bleibt festzuhalten, dass stickstoffhaltige acyclische Substituenten nur zu einer geringfügig höheren Elektronendichte am Zentralatom sorgen, als die heteroatomfreien Analoga.

Die MCA-Werte von Phosphanen mit stickstoffhaltigen, cyclisch-gesättigten Substituenten und Bindung der Substituenten über das Stickstoffatom sind in Tabelle 42 aufgeführt.

2.4.2 MCA-Werte heterocyclisch-substituierter Phosphane

Tab. 42 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und cyclischen-gesättigten Substituenten (Verknüpfung über das Stickstoffatom).

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P125)	605.4
$\text{MeP}(\text{N} \langle \text{triangle} \rangle)_2$ (P126)	611.9	$\text{P}(\text{N} \langle \text{triangle} \rangle)_3$ (P127)	626.8
$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P128)	624.8	$\text{MeP}(\text{N} \langle \text{square} \rangle)_2$ (P129)	642.7
$\text{P}(\text{N} \langle \text{square} \rangle)_3$ (P130)	666.4	$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P131)	634.2
$\text{MeP}(\text{N} \langle \text{pentagon} \rangle)_2$ (P132)	661.6	$\text{P}(\text{N} \langle \text{pentagon} \rangle)_3$ (P133)	686.6
$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P134)	626.9	$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P135)	624.7
$\text{MeP}(\text{N} \langle \text{hexagon} \rangle)_2$ (P136)	648.7	$\text{P}(\text{N} \langle \text{hexagon} \rangle)_3$ (P137)	666.5
$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P138)	629.6		

Die Daten der vorangehenden Tabelle zeigen, dass eine größere Anzahl bzw. größere, stickstoffhaltige Ringe zu erhöhten MCA-Werten führen. Hierbei zeigt sich beim Fünfring ein Maximum, da vergleichbare Phosphane mit Drei-, Vier-, Sechs- und Siebenring kleinere MCA-Werte besitzen. Dies soll grafisch in Abbildung 94 dargestellt werden, wobei die acyclischen analog-substituierten Phosphane mit einbezogen werden.

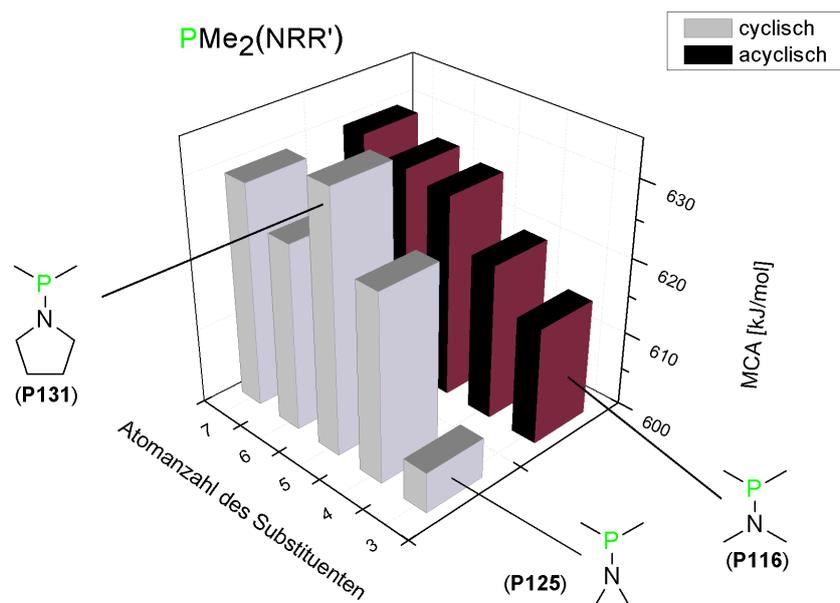


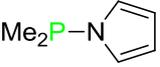
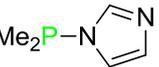
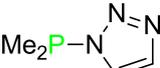
Abb. 94 MCA-Werte von Phosphanen mit acyclischen und cyclischen, stickstoffhaltigen Substituenten.

Die MCA-Werte der Phosphane mit acyclischen, stickstoffhaltigen Substituenten sind zumeist niedriger als die der cyclisch-substituierten Phosphane. Bemerkenswert ist der Pyrrolidinyl-Substituent (**P131** – **P133**), der am besten geeignet erscheint, Elektronendichte an ein verknüpftes System zu liefern. Letzteres könnte auch ein π -System sein, wie im Falle des 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin (PPY, **N6**). Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass der Pyrrolidinylsubstituent ein besserer Elektronendonator als der Piperidinylsubstituent ist. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass in der Literatur der Katalysator 4-(1-Piperidinyl)pyridin selten Anwendung findet.^[74] Hingegen ist PPY (**N6**) ein üblicher Organokatalysator für zahlreiche Reaktionen bzw. Substrate.^[75-79]

Im Falle von drei 1-Pyrrolidinyl-Substituenten erreicht das Phosphan **P133** einen MCA-Wert von knapp 690 kJ/mol, was einer Steigerung von etwa 85 kJ/mol, ausgehend vom Trimethylphosphan (**P1**), entspricht. MCA-Werte dieser Größe wurden in der vorliegenden Dissertation nur von sehr elektronenreichen *para*-substituierten Triphenylphosphanen erreicht, z. B. vom $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{MCA}(\text{P72}) = 694.9$ kJ/mol.

Nachfolgend werden die MCA-Werte von Phosphanen mit stickstoffhaltigen, cyclisch-ungesättigten Substituenten aufgeführt, wobei die Bindung der heterocyclischen Substituenten über das Stickstoffatom erfolgt.

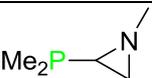
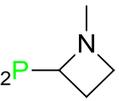
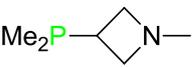
Tab. 43 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und cyclischen-ungesättigten Substituenten (Verknüpfung über ein Stickstoffatom).

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P139)	563.8
$\text{MeP}(\text{N} \text{ })_2$ (P140)	541.2	$\text{P}(\text{N} \text{ })_3$ (P141)	524.6
$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P142)	535.5	$\text{MeP}(\text{N} \text{ })_2$ (P143)	487.0
$\text{P}(\text{N} \text{ })_3$ (P144)	451.3	$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$  (P145)	523.3
$\text{MeP}(\text{N} \text{ })_2$ (P146)	466.1	$\text{P}(\text{N} \text{ })_3$ (P147)	418.4

Man kann erkennen, dass sowohl Pyrrol wie auch Imidazol oder Triazol als Substituent elektronenziehende Wirkung besitzen. Sie reduzieren den MCA-Wert des Trimethylphosphans (P1) auf Werte bis unterhalb von 500 kJ/mol. Dies gilt zumindest bei direkter Verknüpfung der genannten Substituenten über das bzw. eines der Stickstoffatome.

In Tabelle 44 sind die MCA-Werte von Phosphanen gezeigt, die Aziridin-, Azetidin- oder Azirin-Substituenten besitzen, wobei die Bindung nicht über das Stickstoffatom erfolgt.

Tab. 44 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und Aziridin-, Azetidin bzw. Azirin-Substituenten (Verknüpfung über ein Kohlenstoffatom).

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	$\text{Me}_2\text{P}-$  (P148)	610.7
$\text{MeP}(\text{N} \text{ })_2$ (P149)	616.2	$\text{P}(\text{N} \text{ })_3$ (P150)	621.1
$\text{Me}_2\text{P}-$  (P151)	615.1	$\text{MeP}(\text{N} \text{ })_2$ (P152)	626.1
$\text{P}(\text{N} \text{ })_3$ (P153)	632.0	$\text{Me}_2\text{P}-$  (P154)	622.4
$\text{MeP}(\text{N} \text{ })_2$ (P155)	635.7	$\text{P}(\text{N} \text{ })_3$ (P156)	650.0

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
	(P157) 539.2		(P158) 480.1
	(P159) 431.3		(P160) 588.4
	(P161) 571.7		(P162) 565.1

Ausgehend von der Stammverbindung des Trimethylphosphans (**P1**) stellt man fest, dass ein Teil der Phosphane mit cyclisch-ungesättigten, stickstoffhaltigen Substituenten (**P157 – P162**) niedrigere MCA-Werte aufweisen. Im Gegensatz hierzu besitzen die Phosphane mit Aziridin- und Azetidin-Substituenten (**P148 – P156**) höhere MCA-Werte als das Trimethylphosphan. Hierbei stellt man fest, dass eine Verknüpfung von Azetidin-Substituenten in Position 3 mehr Elektronendichte doniert als die Verknüpfung über Position 2. Die MCA-Werte der Phosphane **P154**, **P155** und **P156** sind stets über den Affinitätswerten der äquivalenten Phosphane **P151**, **P152** und **P153**.

Nach den Phosphanen mit Substituenten der Ringgröße 3 und 4 sollen in Tabelle 45 die Ringgrößen 5 und 6 (gesättigt, Bindung nicht über das Stickstoffatom) betrachtet werden.

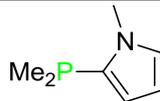
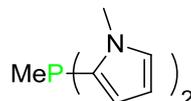
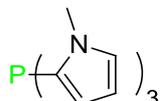
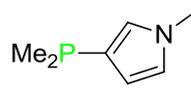
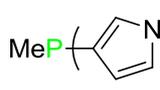
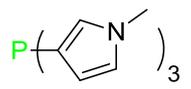
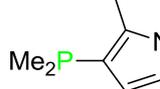
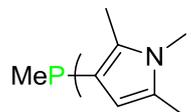
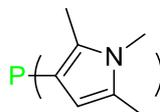
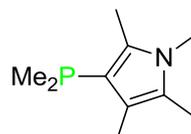
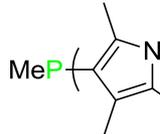
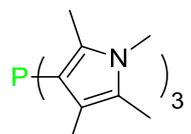
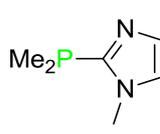
Tab. 45 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und Pyrrolidin- bzw. Piperidin- Substituenten (Verknüpfung über ein Kohlenstoffatom).

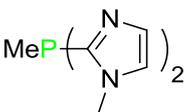
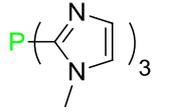
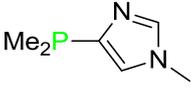
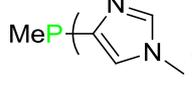
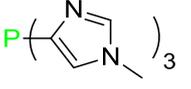
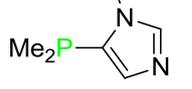
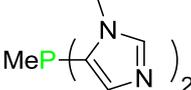
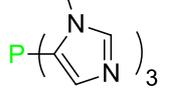
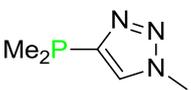
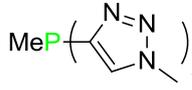
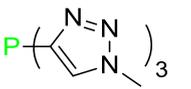
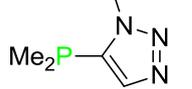
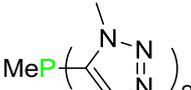
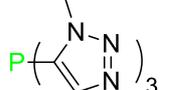
Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2		(P163) 626.0
	(P164) 645.8		(P165) 625.9
	(P166) 644.4		(P167) 614.9
	(P168) 627.2		(P169) 623.9
	(P170) 636.1		(P171) 619.2
	(P172) 634.7		

Die Spanne der MCA-Werte, die von den untersuchten Phosphanen mit Pyrrolidin- und Piperidin-Substituenten aufgespannt wird, reicht von etwa 615 bis 645 kJ/mol. Bei Pyrrolidin-Substituenten ist es unerheblich, ob die Verknüpfung in Position 2 oder 3 erfolgt. Die entsprechenden Phosphane **P163/P165** und **P164/P166** besitzen nahezu identische Affinitätswerte von etwa 626 bzw. 645 kJ/mol. Im Falle der piperidin-substituierten Phosphane zeigt sich, dass die Verknüpfung in Position 1 (**P167**, **P168**) zu geringeren MCA-Werten führt als in Position 2 und 3 (**P169** – **P172**). Das Phosphan **P167** liegt mit seinem MCA-Wert von etwa 615 kJ/mol um neun bzw. vier Kilojoule unter den vergleichbar aufgebauten Phosphanen **P169** und **P171**.

Die MCA-Werte von Phosphanen mit Pyrrol-, Imidazol- und Triazol-Substituenten ohne P-N-Bindungen sind nachfolgend in Tabelle 46 aufgeführt.

Tab. 46 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und Pyrrol-, Imidazol- bzw. Triazol-Substituenten (Verknüpfung über ein Kohlenstoffatom)..

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	 (P173)	605.6
 (P174)	618.1	 (P175)	620.2
 (P176)	638.2	 (P177)	673.5
 (P178)	702.9	 (P179)	646.4
 (P180)	694.3	 (P181)	722.3
 (P182)	645.3	 (P183)	688.8
 (P184)	726.8	 (P185)	591.4

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
	(P186) 601.1		(P187) 594.4
	(P188) 628.7		(P189) 656.1
	(P190) 672.4		(P191) 582.0
	(P192) 571.0		(P193) 556.6
	(P194) 596.7		(P195) 596.1
	(P196) 603.5		(P197) 548.8
	(P198) 510.5		(P199) 470.2

Triazol-Substituenten besitzen bei Verknüpfung über Position 4 (**P194 – P196**) kaum eine Auswirkung auf die Elektronendichte des Zentralatoms. Wechselt die Bindung jedoch auf Position 5 (**P197 – P199**), so entsteht ein stark elektronenziehender Substituent. Die entsprechenden MCA-Werte sinken bei ein-, zwei- und dreifacher Substitution durch einen Triazolrest (Verknüpfung in Position 5) auf Werte von etwa 550, 510 und 470 kJ/mol. Dies entspricht einem Absinken, ausgehend vom Trimethylphosphan, um etwa 55, 40 und erneut 40 kJ/mol.

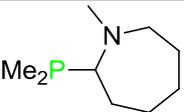
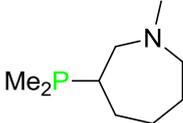
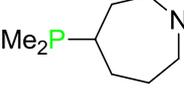
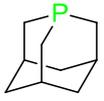
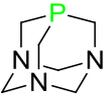
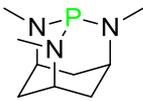
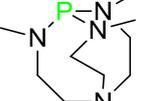
Im Falle der Imidazol-Substituenten sieht man erneut einen Einfluss der Verknüfungsposition auf die MCA-Werte. Vergleicht man die Phosphane **P185**, **P188** und **P191**, so stellt man fest, dass Imidazol als Substituent in Position 2 und 5 einen elektronenziehenden und in Position 4 einen elektronenschiebenden Charakter besitzt. Das Phosphan **P188** weist entsprechend dem in Position 4 verknüpften Imidazol einen MCA-Wert von knapp 629 kJ/mol auf. Die anderen beiden einfach imidazol-substituierten Phosphane (**P185/P191**) besitzen hingegen MCA-Werte von etwa 591 und 582 kJ/mol.

Im Vergleich der beiden Verknüfungspositionen des Pyrrols lässt sich festhalten, dass in Position 1 ein leichter Elektronenschub zum Zentralatom erfolgt. Im Gegensatz dazu erreichen Phosphane mit in Position 2 verknüpften Pyrrol-Einheiten außerordentlich hohe MCA-Werte. Die Phosphane **P178**,

P181 und **P184** überschreiten die Grenze von 700 kJ/mol, was nur bei extrem elektronenreichen Phosphanen zu beobachtet ist.

Nachfolgend sind die MCA-Werte von Phosphanen gezeigt, die entweder Azepan-Substituenten aufweisen oder eine, vom Adamantan abgeleiteten, Gestalt besitzen.

Tab. 47 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und Azepan-Substituenten sowie MCA-Werte von multicyclischen Phosphanen.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	 (P200)	633.0
 (P201)	636.7	 (P202)	627.8
 (P203)	613.9	 (P204)	559.5
 (P205)	620.0	 (P206)	701.1

Die Phosphane mit Azepan-Substituenten (**P200 – P202**) besitzen im Vergleich zum Trimethylphosphan (**P1**) um etwa 25 – 35 kJ/mol erhöhte MCA-Werte. Das ungewöhnlich aussehende, jedoch literaturbekannte Phosphan **P206** besitzt einen auffällig hohen MCA-Wert, der denen der Phosphane **P178**, **P181** und **P184** nahe kommt.^[80–82] Modifiziert man ein Phosphaadamantan (**P203**), welches einen MCA-Wert von etwa 614 kJ/mol besitzt, zum Triazaphosphaadamantan (**P204**), so verringert sich der MCA-Wert drastisch auf unter 560 kJ/mol.

Um die Diskussion der Phosphane mit unterschiedlichen stickstoffhaltigen Substituenten abzuschließen, ist in Abbildung 95 eine Übersicht gezeigt, aus der sich die elektronischen Eigenschaften aller diskutierten Substituenten im Vergleich mit Methylgruppen erkennen lässt.

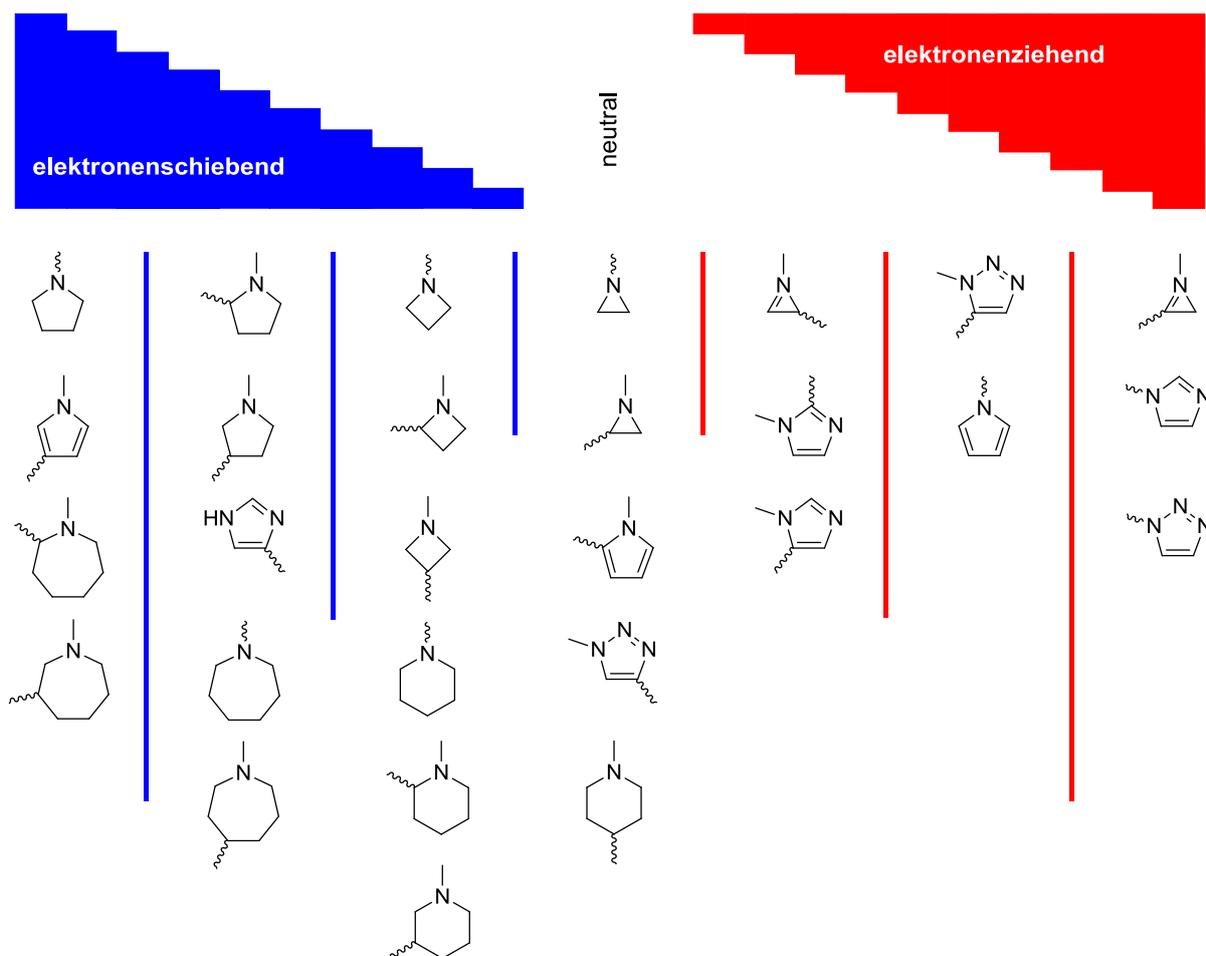


Abb. 95 Einteilung stickstoffhaltiger, cyclischer Substituenten nach ihren elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Eigenschaften: Position der Verknüpfung mittels gewellter Bindung angegeben.

Mittels obiger Grafik lässt sich rasch das Gerüst eines Phosphans modellieren, bei dem man direkten Einfluss auf die zu erwartende Elektronendichte am zentralen Phosphoratom ausüben kann. Möchte man ein elektronenarmes, stickstoff-heterocyclisches Phosphan synthetisieren, so wählt man Substituenten aus dem **rechten** Bereich. Für elektronenreiche Phosphane bieten sich Substituenten aus dem **linken** Bereich an.

Nachfolgend sind die MCA-Werte von Phosphanen dargestellt, die über cyclisch-ungesättigte Substituenten ohne Heteroatome verfügen.

Tab. 48 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und ungesättigten, cyclischen Substituenten.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	Me_2P	(P207) 585.8

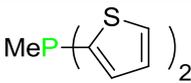
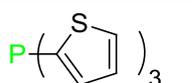
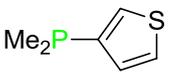
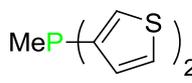
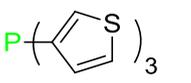
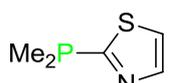
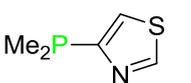
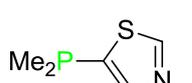
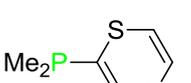
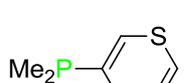
Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
$\text{MeP}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$ (P208)	570.5	$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_3)_3$ (P209)	559.4
$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_3\text{H}_3$ (P210)	619.4	$\text{MeP}(\text{C}_3\text{H}_3)_2$ (P211)	634.5
$\text{P}(\text{C}_3\text{H}_3)_3$ (P212)	647.3	$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_4\text{H}_4$ (P213)	607.8
$\text{MeP}(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ (P214)	610.1	$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_4)_3$ (P215)	611.0
$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_4\text{H}_4$ (P216)	613.9	$\text{MeP}(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ (P217)	618.7
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_4)_3$ (P218)	633.9	$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_5\text{H}_5$ (P219)	611.5
$\text{MeP}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (P220)	617.1	$\text{P}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ (P221)	626.3

Die in obiger Tabelle aufgelisteten Phosphane besitzen, mit Ausnahme der Phosphane **P207 – P209**, MCA-Werte, die den des Trimethylphosphans (**P1**) übersteigen. Die höchsten Affinitätswerte werden von Cycloprop-2-en-substituierten Phosphanen (**P210 – P212**) erreicht.

In nachfolgender Tabelle werden Phosphane inklusive ihrer MCA-Werte aufgeführt, die über sauerstoff- oder schwefelhaltige, cyclische Substituenten verfügen.

Tab. 49 MCA-Werte von Phosphanen der allgemeinen Formel $\text{PMe}_{3-n}\text{R}_n$ mit $n = 0 - 3$ und sauerstoff- oder schwefelhaltigen, cyclischen Substituenten (Verknüpfung über ein Kohlenstoffatom).

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
PMe_3 (P1)	604.2	$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ (P222)	588.2
$\text{MeP}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2$ (P223)	578.2	$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3$ (P224)	576.6
$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$ (P225)	596.8	$\text{MeP}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (P226)	595.3
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)_3$ (P227)	596.7	$\text{Me}_2\text{P}-\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$ (P228)	606.0

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
 (P229)	608.5	 (P230)	612.9
 (P231)	596.0	 (P232)	595.1
 (P233)	596.2	 (P115)	586.4
 (P234)	598.5	 (P235)	572.1
 (P236)	614.1	 (P237)	598.1

Anhand der Phosphane **P222 – P227** sowie **P115, P234, P235** erkennt man, dass Furan- sowie Thiazol-Substituenten einen elektronenziehenden Charakter aufweisen. Thiophen- und Thiazin-Substituenten besitzen hingegen nur geringen Einfluss auf die MCA-Werte der entsprechenden Phosphane (**P228 – P233, P236, P237**).

Mittels der Phosphane **P178, P221, P227** und **P234** soll exemplarisch der Einfluss verschiedener Heteroatome innerhalb eines Phosphans auf dessen MCA-Wert überprüft werden.

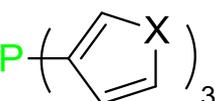
	X = NMe	MCA(P178) [kJ/mol] = 702.9
	X = CH ₂	MCA(P221) [kJ/mol] = 626.3
	X = O	MCA(P227) [kJ/mol] = 596.7
	X = S	MCA(P233) [kJ/mol] = 596.2

Abb. 96 Vier strukturell verwandte Phosphane mit ihrem jeweiligen MCA-Wert.

Anhand vorangehender Abbildung erkennt man, dass sowohl eingefügte Sauerstoff-, als auch Schwefelatome zu einer reduzierten Elektronendichte am Zentralatom und somit zu niedrigeren MCA-Werten führen. Dahingegen führen Stickstoffatome häufig zu einer (stark) erhöhten Elektronendichte am zentralen Phosphoratom.

Die in Tabelle 50 aufgeführten Phosphane besitzen z. T. eher ungewöhnliche Strukturen, können jedoch Aufschluss über den elektronischen Einfluss bestimmter Struktur motive geben.

Tab. 50 MCA-Werte von diversen Phosphanen.

Phosphan	MCA [kJ/mol]	Phosphan	MCA [kJ/mol]
	(P238) 624.0		(P239) 702.3
	(P240) 848.1		(P241) 463.5
PF ₃	(P242) 356.0		(P243) 526.6
	(P244) 612.0		(P245) 627.3
	(P246) 617.1		(P247) 631.6
	(P248) 620.2		(P249) 616.3
	(P250) 631.2		(P251) 629.9
	(P252) 644.8		

In Forschungsergebnissen von Y. Liu (vgl. Seite 88f.) wurden Phosphane gezeigt, die *ortho*-ständige Amidgruppen besitzen. Um den rein elektronischen Einfluss einer Amidgruppe zu bestimmen, wurde der MCA-Wert für das Phosphan **P238** (624.0 kJ/mol) bestimmt. Im Vergleich von **P238** mit dem Dimethylphenylphosphan PPhMe₂ (MCA(**P97**) = 608.5) erkennt man, dass die gewählte Amidgruppe elektronenschiebenden Charakter besitzt, obgleich für die Reaktivität die bereits vorab diskutierten Wasserstoffbrückenbindungen solcher Phosphane von größerem Interesse sein dürften.

Die strukturell ungewöhnlichen, zwitterionischen Phosphane **P239** und **P240** besitzen außergewöhnlich hohe MCA-Werte von etwa 700 und 850 kJ/mol. Das zuletzt genannte Phosphan besitzt den höchsten, jemals ermittelten MCA-Wert einer neutralen Verbindung, ist aber dennoch verstärkt von theoretischem Interesse. In der Literatur existiert die Synthesebeschreibung des Phosphans **P240**, dass mittels Entsilierung von *N*-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimin erhalten werden konnte (Jahr 1971).^[83] Da jenseits der genannten Publikation keine veröffentlichten Arbeiten bezüglich der Synthese oder Verwendung des Phosphans **P240** vorliegen, erlaubt dies keinen Rückschluss auf die Verwendbarkeit als potentiellen Katalysator.

Anhand der Phosphane **P241** und **P242** lässt sich feststellen, dass die Affinität zu Methylkationen für ein PF₃-Molekül geringer ist als zum Sauerstoff des gezeigten Phosphanoxids **P241**. Hierbei muss jedoch angefügt werden, dass die MCA-Werte von Phosphanoxiden deutlich unter den Werten der meisten Phosphane, Amine und Pyridine liegen.

Die Phosphane **P245** – **P248** wurden untersucht, um den unterschiedlichen Einfluss von *iso*-Propyl- im Gegensatz zu *cyclo*-Propylgruppen zu untersuchen. Letztere besitzen einen geringeren Platzbedarf und führt somit zu etwa 10 kJ/mol erhöhten Affinitätswerten.

2.5 Frustrierte Lewis-Paare

In Kapitel 1.2.2 wurde bereits auf die Bedeutung und auf einige Charakteristika frustrierter Lewis-Paare (FLP) eingegangen. Ein typisches Beispiel eines FLP ist der Komplex zwischen Triphenylphosphan (**P59**) und dem perfluorierten Triphenylboran:

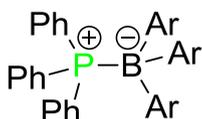
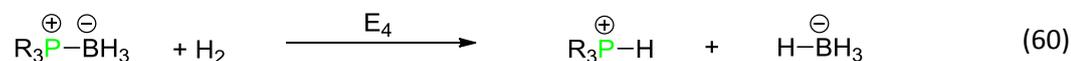


Abb. 97 Struktur eines typischen Vertreters frustrierter Lewis-Paare (Ar = C₆F₅).

Bevor dargestellt wird, wie die frustrierten Lewis-Paare untersucht werden, wird nachfolgend versucht, eine Definition der "Frustration" aufzustellen. Konzeptionell orientiert sich das unten stehende Schema an gemeinsamen Arbeiten mit Dr. B. Maryasin und C. Zhang.^[55,84] Die nötige Energie zur Aktivierung eines Wasserstoffmoleküls durch den allgemein formulierten Komplex aus einem Phosphan PR₃ und einem Boran BR'₃ (siehe Gleichung 57) soll verglichen werden mit der identischen Reaktion der unsubstituierten Verbindung (siehe Gleichung 58).



Das Maß der "Frustration" lässt sich über die Unterschiede der Energien E_1 und E_2 ausdrücken. Die Substituenten R (im Phosphan) und R' (im Boran) besitzen neben sterischen Einflüssen auch elektronische Auswirkungen auf die entstehenden Komplexe. Um letztere nicht zu vernachlässigen, werden noch zwei weitere Gleichungen benötigt:



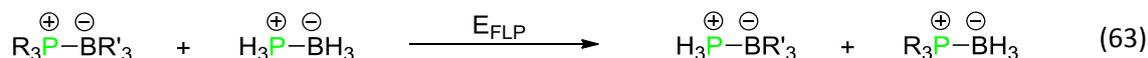
Der elektronische Einfluss des Substituenten R auf das Phosphan lässt sich durch den Vergleich der Gleichungen 58 und 60 ermitteln. Das gilt ebenso für den Substituenten R' des Boran und Gleichungen 58 und 59. Die Reaktionsgleichung des unsubstituierten Komplexes (Gleichung 58) dient in beiden Fällen als Referenz. Mit Hilfe der genannten Überlegungen lässt sich die Frustrationsenergie E_{FLP} wie folgt ausdrücken:

$$E_{\text{FLP}} = E_2 + (E_3 - E_1) + (E_4 - E_2) - E_1 \quad (61)$$

Diese Gleichung lässt sich vereinfachen, wodurch sich Folgendes ergibt:

$$E_{\text{FLP}} = E_3 + E_4 - E_2 - E_1 \quad (62)$$

Die sich somit ergebende, vereinfachte Reaktionsgleichung lautet:



Man stellt fest, dass die Frustrationsenergie E_{FLP} nicht vom Wasserstoffmolekül oder einer Reaktion mit selbigem abhängig ist. Somit lässt sich diese Definition, unabhängig von der Art des aktivierten Moleküls, auf diverse Reaktionen ausweiten. Mit obiger Definition werden für sterisch "frustrierte" Komplexe negative Reaktionsenergien erwartet.

Aus Arbeiten von Dr. B. Maryasin an sechs unterschiedlichen Modellsystemen (siehe Abbildung 98) ergibt sich das Niveau der Berechnungen wie folgt: MP2(FC)/G3MP2large//mPW1k/6-31+G(d). Details zur Bestimmung des theoretischen Niveaus, sowie Aspekte der Geometrieoptimierung inklusive zweier Minima von frustrierten Lewis-Paaren, sollen hier nicht vertieft werden.^[55,84-86]



Abb. 98 Strukturen der Modellsysteme zur Bestimmung des theoretischen Niveaus.

Ausgehend von Arbeiten an Modellkomplexen sollen größere Phosphane und Borane in den Fokus gerückt werden. Hierfür werden zwei Phosphane (**P59**, **P33**) und drei Borane (**B1**, **B2**, **B3**) ausgewählt, die in Abbildung 99 gezeigt werden.

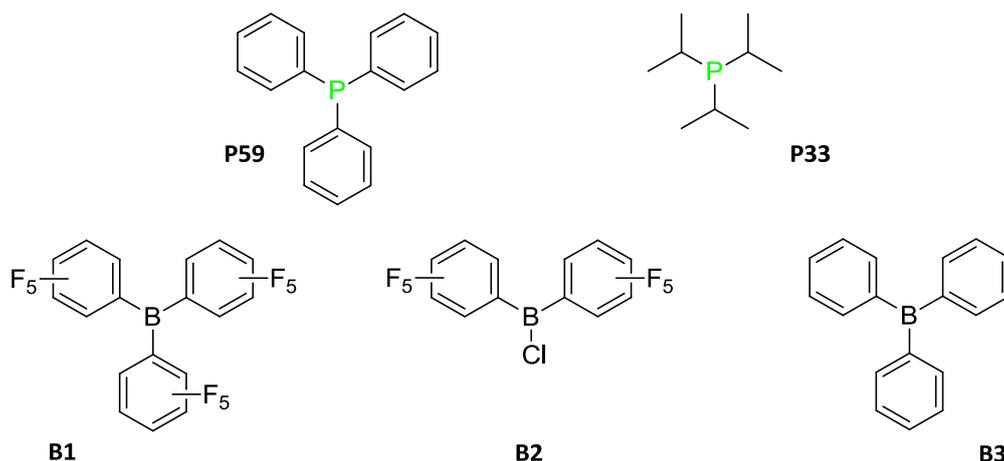


Abb. 99 Strukturen der gewählten Phosphane und Borane.

Mittels quantenchemischer Untersuchungen der Komplexe, bestehend aus den Phosphanen **P33** und **P59** und jeweils dem unsubstituiertem Boran (BH_3), erhält man P-B -Bindungslängen von jeweils 1.93 Å. Im Falle der Komplexe der Borane **B1**, **B2** und **B3** mit unsubstituierten Phosphan (PH_3) ergeben sich P-B -Bindungslängen von 2.01 bis 2.05 Å. Nachfolgend sollen in Tabelle 51 die theoretisch ermittelten P-B -Bindungslängen der Komplexe, bestehend aus den gezeigten Phosphanen und Boranen, aufgeführt werden. Angaben zu Bindungslängen beziehen sich nachfolgend stets auf die energetisch günstigste Konformation, sofern mehr als eine existiert.

Tab. 51 P-B -Bindungslängen der quantenchemisch untersuchten Komplexe in Å.

	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ B1	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ B2	BPh_3 B3	BH_3
$\text{P}i\text{Pr}_3$ (P33)	2.14	2.06	2.16	1.93
PPh_3 (P59)	2.17	2.13	2.15	1.93
PH_3	2.05	2.01	2.05	1.94

Die P-B -Abstände der untersuchten Komplexe liegen zwischen 2.13 und 2.17 Å, wobei eine Ausnahme mit verkürzter Bindung (**P33B2**) existiert. Als Vergleich soll der Komplex der unsubstituierten Reaktanden (PH_3 und BH_3) mit einer Bindungslänge von 1.94 Å erwähnt werden.

Im Falle des Komplexes **P59B1** ($\text{PPh}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) existiert eine Kristallstruktur, die einen zentralen Bindungsabstand von 2.18 Å aufweist.^[87,88] Dies deckt sich mit den eigenen quantenchemischen Rechnungen (2.17 Å). Der quantenchemisch ermittelte Komplex soll nachfolgend veranschaulicht werden:

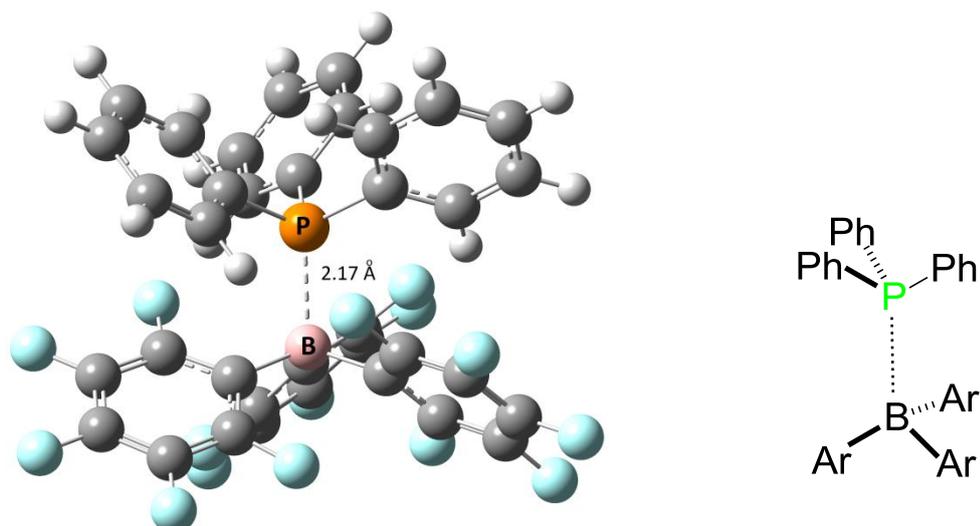


Abb. 100 Struktur des Komplexes aus PPh_3 (**P59**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (**B1**).

Anhand obiger Abbildung wird der Torsionswinkel $\text{d}(\text{CPBC})$ nur unzureichend deutlich. Auf Torsionswinkel bzw. deren Bedeutung soll nach der Aufstellung der Frustrationsenergie E_{FLP} (siehe Tabelle 52) eingegangen werden.

Tab. 52 Frustrationsenergien E_{FLP} der quantenchemisch untersuchten Komplexe in kJ/mol.

	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (B1)	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ (B2)	BPh_3 (B3)
$\text{P}i\text{Pr}_3$ (P33)	-23.8	± 0.0	-3.8
PPh_3 (P59)	+55.0	+42.7	+35.8

Es fällt auf, dass sich die Frustrationsenergien der Komplexe mit Tri-*iso*-propylphosphan (**P33**) in einem ähnlichen Bereich (0 bis -24 kJ/mol) befinden und sich deutlich von den Frustrationsenergien der übrigen Komplexe unterscheiden. Die Frustrationsenergien für kleine, nicht frustrierte Komplexe sind nahe Null, so auch für die Komplex $\text{Me}_3\text{P}-\text{BMe}_3$ ($E_{\text{FLP}} = -0.6$ kJ/mol) und $\text{Me}_3\text{P}-\text{BF}_3$ ($E_{\text{FLP}} = -2.8$ kJ/mol).^[55] Im Falle eines frustrierten Komplexes sollte bei der, in Gleichung 63 gezeigten und mittels der Frustrationsenergie diskutierten, Reaktion Energie frei werden. Dies scheint für Komplexe des Phosphans **P33** weitgehend der Fall zu sein.

Der Unterschied zu den Komplexen des Phosphans **P59** soll mittels weiterer Analysen geklärt werden. Hierzu werden exemplarisch die Komplexe **P33B1** und **P59B1** gewählt. Der Komplex **P33B1** besitzt Torsionswinkel von $(60 \pm 10)^\circ$, was den Erwartungen an zwei vierbindige Partnern entspricht. Als einfachstes Beispiel soll hierbei auf Ethan (C_2H_6) und seinen Torsionswinkel von 60° verwiesen werden.

Der Komplex **P59B1** hingegen besitzt einen Torsionswinkel von unter 1° , was einer perfekt ekliptischen Konfiguration gleich kommt. Schematisch ist dies in Abbildung 101 gezeigt:



Abb. 101 Torsionswinkel der Komplexe **P33B1** ($\text{P}i\text{Pr}_3 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) und **P59B1** ($\text{PPh}_3 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$): Newman-Projektion entlang der P-B-Bindung (Ar = C_6F_5).

Die unterschiedlichen Frustrationsenergien werden durch die abweichende Geometrie der entsprechenden Komplexe verursacht. Komplexe zwischen den gezeigten Boranen (**B1**, **B2**, **B3**) und dem Triphenylphosphan (**P59**) zeigen eine räumliche Nähe zwischen den π -Systemen der beteiligten Partner. Dieser Umstand wird in der Literatur unter dem Begriff „ π -stacking“ (π -Stapelung) diskutiert.^[89-93] Vereinfacht ausgedrückt besitzen Komplexe zwischen Phosphanen und Boranen, die jeweils über π -Systeme verfügen, eine starke dispersive Wechselwirkung. Letztere übersteigt die repulsiven Wechselwirkungen deutlich und verändert die Frustrationsenergie vom negativen in den positiven Bereich. Um die Auswirkung dispersiver Wechselwirkungen zu verdeutlichen, werden in Tabelle 53 die Frustrationsenergien auf dem MP2(FC)/G3MP2large//mPW1k/6-31+G(d)-Niveau (TN1) und dem mPW1k/6-31+G(d)-Niveau (TN2) für die beiden Komplexe **P33B1** und **P59B1** verglichen. Das zuletzt genannte theoretische Niveau kann dispersive Wechselwirkungen nur unzureichend beschreiben.

Tab. 53 Frustrationsenergien E_{FLP} der Komplexe **P33B1** und **P59B1** auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus.

Komplex	E_{FLP} [kJ/mol]		ΔE_{FLP} [kJ/mol]
	MP2(FC)/G3MP2large// mPW1k/6-31+G(d) (TN1)	mPW1k/6-31+G(d) (TN2)	
P33B1 ($i\text{Pr}_3\text{P}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)	-23.8	-84.1	60.3
P59B1 ($\text{Ph}_3\text{P}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)	+55.0	-47.1	102.1

Es zeigt sich, dass die Frustrationsenergien auf dem einfacheren theoretischen Niveau (TN2) deutlich niedriger liegen, als die Frustrationsenergien auf dem hohen Niveau (TN1). Auf TN2 besitzen beide Komplexe eine negative Frustrationsenergie. Anders formuliert: Bei beiden Komplexen wird Energie frei, wenn sie den sterisch gespannten Zustand innerhalb des Komplexes aufgeben. Dies trifft aufgrund der dispersiven Wechselwirkungen von Komplex **P59B1** und einer theoretischen Methode, die diese berücksichtigt (TN1), nicht zu.

Vergleicht man die beiden theoretischen Niveaus, so ergibt sich im Falle des Komplexes **P33B1** ein Unterschied von etwa 60 kJ/mol. Der ΔE_{FLP} -Wert(**P59B1**) liegt hingegen bei etwa 100 kJ/mol. Dieser deutliche Unterschied kann zum wesentlichen Teil den dispersiven Wechselwirkungen des Komplexes zugeschrieben werden, bei dem sowohl das Phosphan als auch das Boran über große π -Systeme verfügt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass theoretische Berechnungen bzgl. frustrierter Lewis-Paare nur mit Methoden sinnvoll sind, die disperse Wechselwirkungen adäquat beschreiben können. Dennoch bleiben FLP-Berechnungen eine Herausforderung für die Zukunft, da es aktuell noch nicht möglich scheint die Reaktivität frustrierter Lewis-Paare quantitativ korrekt zu erfassen.

Literatur:

- [1] Y. Wei, N. Sastry, H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3473–3477.
- [2] Y. Wei, T. Singer, H. Mayr, G. N. Sastry, H. Zipse, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 291–297.
- [3] D. A. Dixon, W. A. de Jong, K. A. Peterson, T. B. McMahon, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *18*, 4073–4080.
- [4] Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, A. Knežević, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2981–2987.
- [5] G. A. Deakyne, M. Meot-Ner, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 232–239.
- [6] M. N. Glukhovtsev, J. E. Szulejko, T. B. McMahon, J. W. Gault, A. P. Scott, B. J. Smith, A. Pross, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13099–13101.
- [7] M. Eckert-Masić, Z. Glasovac, N. N. Coumbassa, Z. B. Maksić, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1091–1098.
- [8] T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7591–7598.
- [9] R. J. Mulder, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7604–7608.
- [10] H. J. Singh, U. Mukherjee, *J. Mol. Model.* **2011**, *17*, 2687–2692.
- [11] Schrödinger, LLC., MacroModel 9.7, **2009**.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.

- B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, GAUSSIAN 03 (Revision D.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [13] T. van Mourik, R. J. Gdanitz, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9620–9623.
- [14] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [15] E. Osawa, Y. Onuki, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7475–7479.
- [16] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12849–12853.
- [17] J. W. Baker, W. S. Nathan, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1844–1847.
- [18] J. W. Baker, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1150–1155.
- [19] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [20] C. Faltin, E. M. Fleming, S. J. Connon, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6496–6499.
- [21] V. K. Aggarwal, I. Emme, S. Y. Fulford, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 692–700.
- [22] I. Held, S. Xu, H. Zipse, *Synthesis* **2007**, *8*, 1185–1196.
- [23] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 569–583.
- [24] X.-Q. Zhu, C.-H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13244–13256.
- [25] J.-P. Cheng, K. L. Handoo, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2655–2660.
- [26] K. R. Liedl, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3199–3204.
- [27] T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9062–9080.
- [28] H. B. Jansen, P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 140–143.
- [29] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557–4558.
- [30] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [31] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873–1885.
- [32] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5893–5897.
- [33] D. Vijay, H. Sakurai, G. N. Sastry, *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *111*, 1893–1901.
- [34] K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145–4185.
- [35] M. Patz, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.

- [36] T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512.
- [37] H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 584–595.
- [38] B. Kempf, A. R. Ofial, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77.
- [39] B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2209–2218.
- [40] J. Ammer, M. Baidya, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1029–1035.
- [41] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3629–3634.
- [42] B. Kempf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 917–927.
- [43] J. Ammer, C. Nolte, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13902–13911.
- [44] O. Kaumanns, R. Appel, T. Lemek, F. Seeliger, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 75–81.
- [45] F. Brotzel, B. Kempf, T. Singer, H. Zipse, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 336–345.
- [46] F. Brotzel, Y. Cheung Chu, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3679–3688.
- [47] M. Breugst, H. Zipse, J. P. Guthrie, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5291–5295.
- [48] P. Perlmutter, C. C. Teo, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5951–5952.
- [49] D. Mulliner, D. Wondrousch, G. Schüürmann, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 8400–8412.
- [50] Origin 8.0 Pro, OriginLab Corporation.
- [51] S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, C. Lee, J. Pahle, N. Simus, M. Singhal, L. Xu, P. Mendes, U. Kummer, *Bioinformatics* **2006**, *22*, 3067–3074.
- [52] Y. Liu, *Dissertation LMU München* **2011**.
- [53] C. Lindner, R. Tandon, Y. Liu, B. Maryasin, H. Zipse, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3210–3218.
- [54] Y. Wei, B. Sateesh, B. Maryasin, G. N. Sastry, H. Zipse, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2617–2624.
- [55] B. Maryasin, *Dissertation LMU München* **2011**.
- [56] G. S. Girlami, *J. Chem. Ed.* **2009**, *86*, 1200–1201.
- [57] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **2007**.
- [58] $\rho = 1.2$; M. Kitamura, H. Oka, R. Noyori, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3605–3614.
- [59] $\rho = -0.65$; W. K. Seok, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3931–3941.
- [60] $\rho = 0.79$; P. Fristrup, M. Kreis, A. Palmelund, P.-O. Norrby, R. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5206–5215.

- [61] $\rho = 0.85$; H. Yamataka, M. Shimizu, M. Mishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 127–129.
- [62] $\rho = 1.35$; M. Shibagaki, H. Kuno, K. Takahashi, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4153–5154.
- [63] $\rho = 0.66/-1.04$; T. Kudo, T. Higashide, S. Ikedate, H. Yamataka, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5757–5163.
- [64] $\rho = 1.24$; N. Kurono, M. Yamaguchi, K. Suzuki, T. Ohkuma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6530–6532.
- [65] $\rho = 0.91$; L. Koren-Selfride, H. N. Londino, J. K. Vellucci, B. J. Simmons, C. P. Casey, T. B. Clark, *Organometallics* **2009**, *28*, 2085–2090.
- [66] C. Lindner, Y. Liu, K. Karaghiosoff, B. Mayrasin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2013**, eingereicht.
- [67] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [68] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255.
- [69] P. M. E. Mancini, R. D. Martinez, L. R. Vottero, N. S. Nudelman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1133–1138.
- [70] H. Kropt, M. R. Yazdanbachs, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3455–3459.
- [71] M. Shi, L.-H. Chen, *Chem. Commun.* **2003**, 1310–1311.
- [72] M. Shi, L.-H. Chen, C.-Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3790–3800.
- [73] C. E. Müller, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6012–6042.
- [74] K. Harano, H. Nakagawa, H. Kiyonaga, T. Hisano, *Org. Prep. Proc. Int.* **1992**, *24*, 200–204.
- [75] W. Steglich, G. Höfle, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *54*, 4727–4730.
- [76] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615.
- [77] M. R. Heinrich, H. S. Klisa, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4975–4977.
- [78] R. P. Wurz, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5570–5595.
- [79] I. Held, A. Villinger, H. Zipse, *Synthesis* **2005**, 1425–1430.
- [80] J.-S. Tang, J. G. Verkade, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2903–2904.
- [81] P. Kisanga, D. McLeod, X. Liu, Z. Yu, P. Ilankumaran, Z. Wang, P. A. McLaughlin, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *144–146*, 101–104.
- [82] V. R. Chintareddy, H.-A. Ho, A. D. Sadow, J. G. Verkade, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6523–6529.
- [83] W. Wolfsberger, H. H. Pickel, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26b*, 979–981.

- [84] C. Zhang, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [85] G. Erős, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709–6713.
- [86] D. J. Giesen, J. A. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4009–4017.
- [87] J. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organomet.* **1999**, *18*, 1724–1735.
- [88] T. Wiegand, H. Eckert, O. Ekkert, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4236–4249.
- [89] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [90] C. A. Hunter, K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [91] F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annuziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330–5331.
- [92] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8377–8379.
- [93] A. L. Ringer, M. O. Sinnokrot, R. P. Lively, C. D. Sherrill, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3821–3828.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Dissertation wurden die theoretischen Affinitätsdaten von Phosphanen analysiert. Den Beginn bildeten die Methylkationen-Affinitäten (MCA) von Trialkylphosphanen, die unverzweigte, verzweigte oder cyclische Substituenten aufweisen. Es ließen sich für Trialkylphosphate zwei wichtige Regelmäßigkeiten der MCA-Werte feststellen: Additivität und Sättigung.

Die Analyse des Einflusses eines Substituenten erlaubt einen Rückschluss auf den Einfluss von drei Substituenten. Hierzu muss die Differenz der MCA-Werte zwischen dem einfach-substituierten und dem nicht-substituierten Phosphan (PMe_3) verdreifacht werden und man erhält den entsprechenden Wert des dreifach-substituierten Phosphans, basierend auf der Additivität der Substituenteneffekte.

Betrachtet man hingegen stets einen Substituenten und variiert bzw. elongiert selbigen, so lässt sich ein Sättigungseffekt feststellen. Für die Alkyldimethylphosphate konnte gezeigt werden, dass sich die MCA-Werte bei länger werdendem Alkylrest bzw. größer werdendem Cycloalkylrest einem Maximalwert annähern, der nicht überschritten wird.

Anhand der soeben genannten Regelmäßigkeiten und der Analyse auftretender sterisch ungünstiger Wechselwirkungen ist es möglich, die MCA-Werte jeglicher Trialkylphosphate anhand einer empirischen Formel vorherzusagen. Die Übereinstimmung zwischen vorhergesagten und quantenchemisch berechneten Werten ist hoch (siehe Abbildung 102).

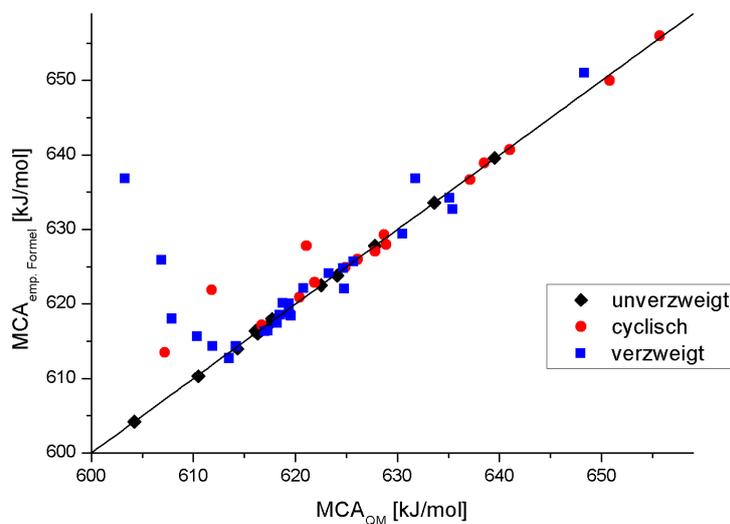


Abb. 102 Vergleich der vorhergesagten und der quantenchemisch bestimmten MCA-Werte.

Beim Übergang von alkyl- zu arylsubstituierten Phosphanen war es möglich, die große Bandbreite der MCA-Werte der Triarylphosphate zu verdeutlichen. Mit entsprechend gewählten Substituenten erhält man Phosphate mit MCA-Werten von deutlich unter 600 kJ/mol. Dieser Bereich ist sonst den Phosphiten vorbehalten. Hingegen war es möglich, mit elektronendonierenden Substituenten in *para*-Position die entsprechenden MCA-Werte auf bis zu 700 kJ/mol anzuheben. Letzteres entspricht einem äußerst elektronenreichen Phosphan.

Als Erweiterung der MCA-Werte wurden Benzhydryl- (BHCA) und Tritylkationen-Affinitäten (TCA) eingeführt. Durch die Korrelation der BHCA- und TCA-Werte gegen die MCA-Werte aller untersuchten Lewis-Basen, gelingt es, den Stabilitätsunterschied zwischen einem Benzhydryl- und einem Tritylkation zu bestimmen (siehe Abbildung 103). Er liegt 25 % über dem literaturbekannten, gasphasenbasierten Stabilitätsunterschied.

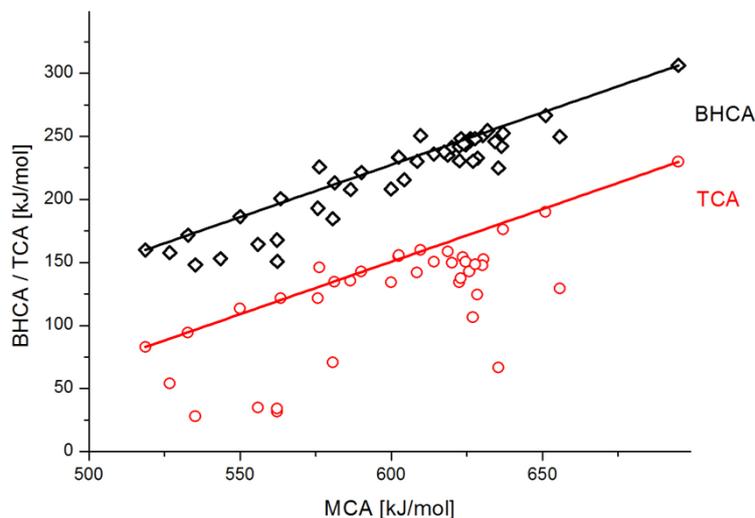


Abb. 103 Korrelation der BHCA- und TCA-Werte gegen die MCA-Werte zahlreicher Lewis-Basen.

In Kapitel 2.2 wurde die Reaktion zahlreicher Phosphane mit Benzhydrylkationen untersucht. Hierzu wurden neben den MCA-Werten auch zuvor eingeführte Benzhydrylkationen-Affinitäten (BHCA) verwendet. Es gelang, sowohl die MCA- als auch BHCA-Werte von *para*-substituierten Triphenylphosphanen mit deren Nucleophilie-Parameter N zu korrelieren, wobei die Ausgleichsgeraden R^2 -Werte von größer als 0.997 aufweisen. Hiervon ermutigt wurden *para*-substituierte Aniline und Pyridine untersucht. Im Bereich der Aniline gelang es, den Zusammenhang zwischen MCA-Werten und σ_{para} -Parametern aufzuzeigen. Bei der Korrelation zwischen den Affinitätsdaten und den Nucleophilie-Parametern zeigte sich ein Ausreißer, das *para*-Chloranilin, das sonst linearen Zusammenhangs. Für die Pyridine konnten wiederum lineare Korrelationen zwischen den MCA-Werten und den σ_{para} -Parametern bzw. den Nucleophilie-Parametern festgestellt werden.

Die Nucleophilie-Parameter für dreizehn weitere Phosphane wurden experimentell bestimmt und mittels Affinitätsdaten analysiert. Hierbei wurde deutlich, dass die Mehrheit der Alkylphenylphosphane sehr ähnliche Nucleophilie-Parameter aufweisen, die zumeist zwischen 14.0 und 16.0 liegen. Als Konsequenz konnte gezeigt werden, dass bei den untersuchten Phosphanen keine Abhängigkeit zwischen den MCA- oder BHCA-Werten und den Nucleophilie-Parametern existieren. Die untersuchten Phosphane unterscheiden sich von den vorher diskutierten Lewis-Basen, da sich die sterischen Gegebenheiten nahe des aktiven Zentrums verändern.

Anhand der Nucleophilie-Parameter aller bekannten phosphorbasierter Lewis-Basen wurde ein Vergleich zwischen den verschiedenen Affinitätswerten angestrebt. Die BHCA-Werte lieferten die genaueste Beschreibung der Nucleophilie-Parameter, verblieben aber mit einem R^2 -Wert von 0.6140 im mäßig zufriedenstellenden Bereich (siehe Abbildung 104).

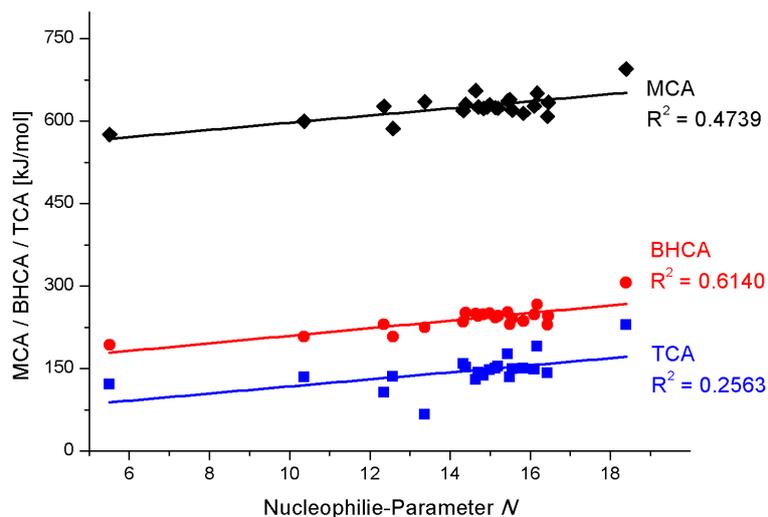
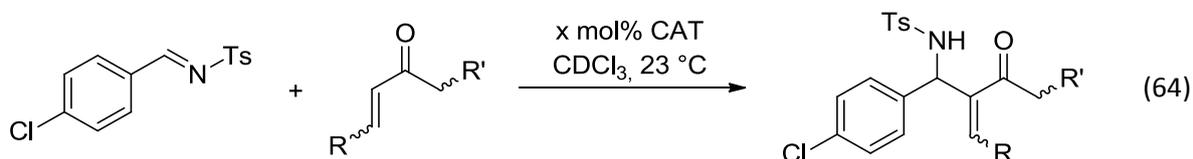


Abb. 104 Korrelation der quantenchemischen berechneten Affinitätsdaten mit den Nucleophilie-Parametern aller phosphorzentrierten Nucleophile.

Für neun Phosphane wurden, in Ergänzung zu den Nucleophilie-Parametern, Gleichgewichtskonstanten bestimmt (vgl. Kapitel 2.2.2). Hierbei zeigte sich, dass die Alkyldiphenylphosphane trotz unterschiedlicher Substituenten ähnliche Gleichgewichtskonstanten aufweisen. Von diesem Verhalten wichen zwei der drei untersuchten Dialkylphenylphosphane ab, die praktisch vollständigen Umsatz zwischen dem entsprechenden Nucleophil und dem Referenz-Elektrophil zeigten.

Anhand der erhaltenen Nucleophilie-Parameter und Gleichgewichtskonstanten war die Ermittlung der intrinsischen Marcus-Barrieren möglich. Letztere liegen für Alkyldiphenylphosphane bei 63 – 65 kJ/mol und somit etwa 5 – 7 kJ/mol unter denen der tri-*para*-substituierten Triphenylphosphane (vgl. Kapitel 2.2.3).

In Kapitel 2.3 wurde die *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion (*aza*MBH) untersucht. Hierfür wurde als Referenz die Reaktion zwischen *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzylsulfonamid und verschiedenen Michael-Akzeptoren gewählt (vgl. Gleichung 64).



Im Falle des reaktiven Michael-Akzeptors Methylvinylketon (MVK) konnte die katalytische Wirksamkeit zahlreicher Phosphane bei Konzentrationen von 5 und 10 mol% sowie einzelner Phosphane bei Verwendung 2.5 und 1.25 mol% nachgewiesen werden. Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigtem Alkylsubstituent sind katalytisch effizient, neigen jedoch unter den Reaktionsbedingungen zur Oxidation. Werden unverzweigte Alkylreste durch verzweigte ersetzt, so erhält man Katalysatoren, die deutlich oxidationsstabiler bei ähnlichen katalytischen Eigenschaften

sind. Dieser Unterschied zwischen unverzweigten und verzweigten Alkylsubstituenten zeigte sich auch bei den Dialkylphenylphosphanen.

Neben den diskutierten Katalysatoren wurden auch weitere Phosphane untersucht, deren elektronische Eigenschaften durch *para*-ständige Donoren verändert wurden. Hierbei wurde deutlich, dass sich die katalytische Effizienz nicht steigern ließ. Das elektronenreiche Phosphan **P69** (MCA = 651.0 kJ/mol) liegt mit seiner kinetischen Halbwertszeit geringfügig über den meisten Alkylphenylphosphanen. Im Gegensatz dazu besitzt das sehr elektronenreiche Phosphan **P72** (MCA = 694.9 kJ/mol) eine etwa fünf- bis siebenfache kinetische Halbwertszeit im Vergleich mit den zuvor diskutierten Alkylphenylphosphanen.



Abb. 105 Struktur der Phosphane **P69** und **P72**.

Neben dem häufig verwendeten Triphenylphosphan soll auf das verwandte, kommerziell erhältliche Tri-*para*-tolylphosphan hingewiesen werden. Es weist eine ähnliche Oxidationsstabilität wie Triphenylphosphan auf, verfügt jedoch über eine deutlich gesteigerte katalytische Effektivität. Beide genannten Katalysatoren eignen sich für Untersuchungen an wenig reaktiven Michael-Akzeptoren, so auch Ethylacrylat, Cyclohex-2-enon und (*E*)-Pent-3-en-2-on. In der Referenzreaktion, die wenig reaktive Michael-Akzeptoren betrachtet, wurde die Konzentration der Substrate und des Katalysators erhöht. Die erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven sind in Abbildung 106 exemplarisch für das Tri-*para*-tolylphosphan dargestellt.

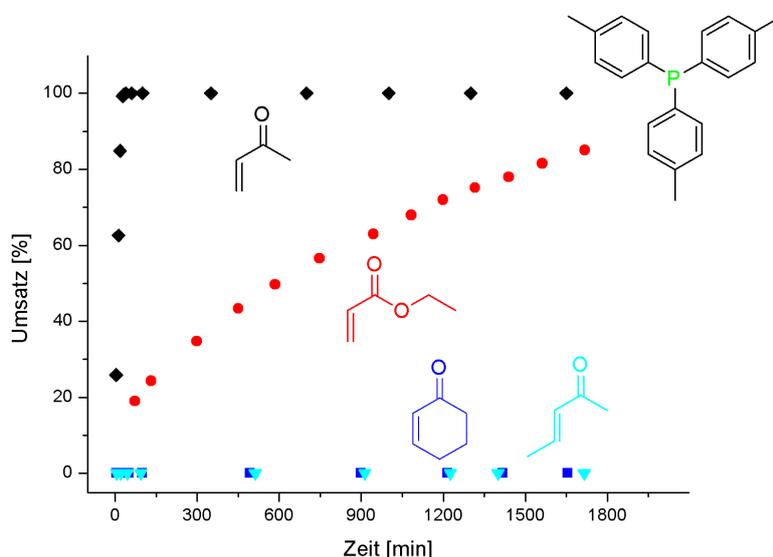


Abb. 106 Zeit-Umsatz-Kurven der azaMBH Reaktionen mit unterschiedlichen Michael-Akzeptoren mit Tri-*para*-tolylphosphan (25 mol%) als Katalysator in CDCl_3 .

3. Zusammenfassung und Ausblick

Es lässt sich zusammenfassen, dass Phosphane allgemein nicht in der Lage sind, die Reaktion eines Imins mit Cyclohex-2-enon und (*E*)-Pent-3-en-2-on zu katalysieren: dies wird jedoch durch ausgewählte Pyridine möglich. Zusätzlich sind diese Pyridine in der Lage, die Reaktion mit Ethylacrylat zu katalysieren, zeigen jedoch eine höhere Halbwertszeit als das Tri-*para*-tolylphosphan.

Nach den Untersuchungen mit variierenden Katalysatoren und Michael-Akzeptoren wurde der Einfluss des Imins untersucht. Mittels Hammett-Analyse ließ sich für sechs verschiedene Imine eine lineare Korrelation zwischen den σ_{para} -Parametern und den effektiven Geschwindigkeitskonstanten feststellen (siehe Abbildung 107).

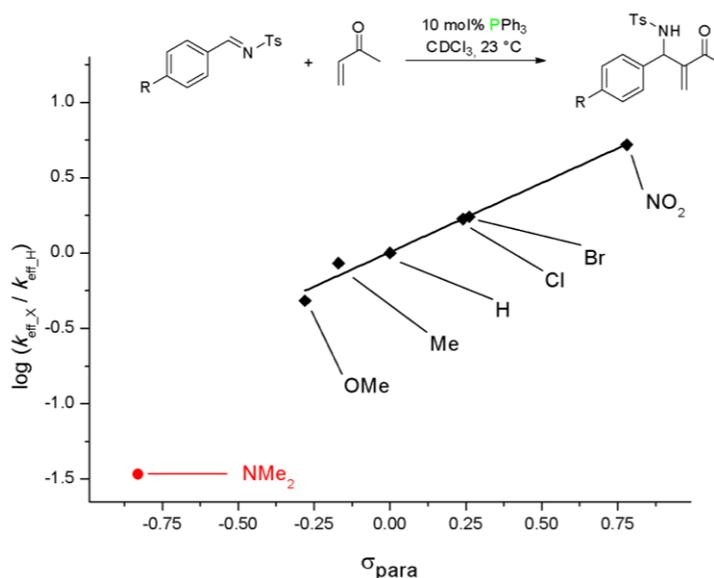


Abb. 107 Hammett-Analyse der gewählten azaMBH Referenzreaktion.

Im Anschluss an vorherige Experimente wurde der Einfluss eines Co-Katalysators, wie *para*-Nitrophenol, auf die Reaktion untersucht. Die Bildung eines protonierten Intermediats zwischen Methylvinylketon und Triphenylphosphan (**Int. Ib**) konnte beobachtet werden (Mechanismus siehe Abbildung 108). Ohne Tosylimin (**1**) als nötigen Reaktanden verweilt die Reaktion in einem, sich schnell einstellenden, vorgelagerten Gleichgewicht zwischen dem freien Phosphan und dem protonierten Intermediat **Int. Ib**. Das Verhältnis der beiden Spezies besitzt eine geringe Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel, jedoch eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des Co-Katalysators (HX). Somit ließ sich ein erweiterter Mechanismus für die azaMBH Reaktion postulieren, der bezüglich des vorgelagerten Gleichgewichts, ebenso wie für die ursprüngliche Morita-Baylis-Hillman Reaktion, Gültigkeit besitzt.

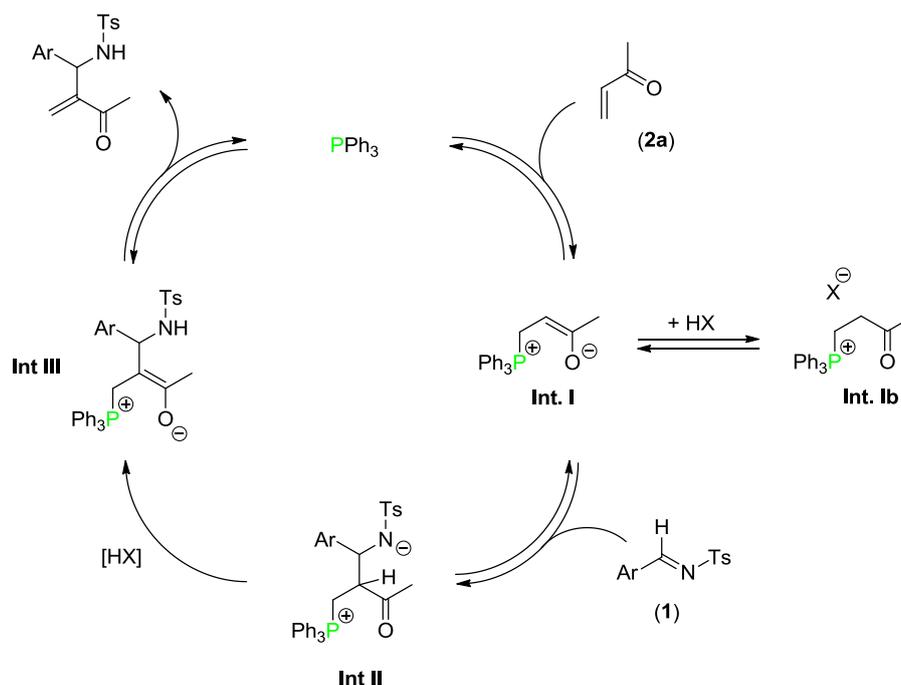


Abb. 108 Postulierter Mechanismus der azaMBH Reaktion: Reaktion von Methylvinylketon (**2a**) mit einem Imin (**1**) unter Katalyse von PPh_3 und Anwesenheit eines sauren Co-Katalysators (HX).

Nach den Untersuchungen der azaMBH Reaktion wurde im Kapitel 2.4 auf die theoretischen Affinitätsdaten von weiteren Lewis-Basen eingegangen. Im Bereich der Trialkylamine (vgl. Kapitel 2.4.1) wurde festgestellt, dass die MCA-Werte weniger systematisch vom Substitutionsmuster abhängen als dies bei den Trialkylphosphanen der Fall ist. Dies ließ sich auf die geringere Größe des Zentralatoms und infolgedessen einer vermehrten Anzahl an sterisch ungünstigen Wechselwirkungen zurückführen.

Zurückkommend zu den Phosphanen wurden zahlreiche Substituenten und deren Auswirkungen auf die MCA-Werte der entsprechenden Phosphane analysiert. Im Bereich der rein stickstoffhaltigen Heterocyclen wurden die Eigenschaften von einer Vielzahl von Substituenten untersucht. Diese Analysen wurden durch Untersuchungen an Furan-, Thiophen-, Cyclopentadien-, Thiazol- und Thiazin-Substituenten ergänzt. Um die beschriebenen Analysen bzgl. der entsprechenden Phosphane zu komplettieren, wurde für alle untersuchten Substituenten der Einfluss aller möglichen Verknüpfungspositionen eruiert.

In Kapitel 2.5 wurden frustrierte Lewis-Paare (FLP) mittels quantenchemischer Rechnungen analysiert. Anhand von zwei Phosphanen und drei Boranen wurden sechs Komplexe und ihre mögliche 'Frustration' untersucht. Ein typischer Vertreter eines FLP ist der Komplex aus Triphenylphosphan (PPh_3) und dem perfluorierten Triphenylboran ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), der nachfolgend gezeigt ist.

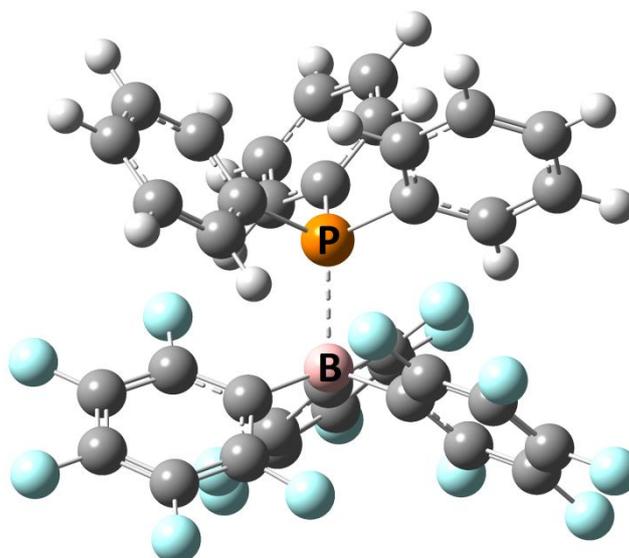


Abb. 109 Theoretisch ermittelte Struktur des Komplexes $\text{Ph}_3\text{P}\cdots\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Bei den Berechnungen der Frustrationsenergien zeigte sich, dass es im Falle von FLP mit π -Systemen am Phosphan sowie am Boran zu starken dispersiven Wechselwirkungen kommt. Dies kompliziert eine quantitative Bestimmung der 'Frustration' unterschiedlicher Lewis-Paare.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass es sich im Bereich der katalytischen Untersuchungen anbietet, weitere Phosphane zu analysieren, die entsprechend der gewonnenen Erkenntnisse konzipiert werden sollten. Hierbei soll auf *ortho*-substituierte Triphenyl- oder Alkyldiphenylphosphane verwiesen werden, die durch Amidgruppen oder (Thio)Harnstoff-Substituenten funktionalisiert werden könnten (siehe Abbildung 109).

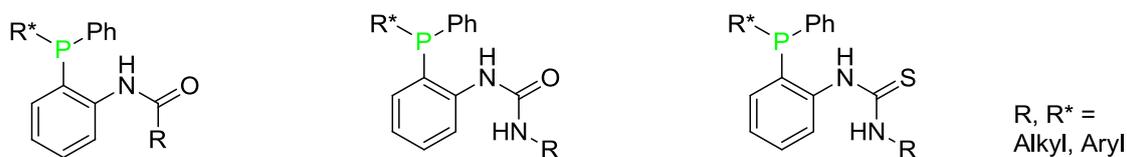


Abb. 110 Potentiell katalytisch effiziente Katalysatoren für die *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion.

Die Berechnung weiterer theoretischer Affinitätsdaten, MCA- oder BHCA-Werte, erscheint ausschließlich für Lewis-Basen sinnvoll, die katalytisch oder synthetisch Verwendung finden. Ergänzend könnte der katalytische Zyklus der *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion quantenchemisch analysiert werden, wobei sich ein effizienter *ortho*-funktionalisierter Katalysator anbieten würde. Somit könnte die Bedeutung möglicher Wasserstoffbrückenbindungen auf den katalytischen Prozess geklärt werden. Dies würde zu einem besseren Verständnis für die Wahl der Katalysatoren im Bereich der *aza*-Morita-Baylis-Hillman Reaktion führen.

4. Experimenteller Teil

4.1 Methodik

4.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Reaktionen werden unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die benötigten Apparaturen werden im Vakuum mittels Heißluftföhn getrocknet, bevor sie im Stickstoffstrom wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Alle verwendeten Reagenzien werden von den Firmen Acros, Fluka, Merck oder SigmaAldrich bezogen und ohne Aufarbeitung eingesetzt, sofern nicht anderweitig vermerkt. Für die Dünnschichtchromatographie werden DC-Platten (Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm) der Firma Merck KGaA verwendet. Die Flash-Chromatographie^[1] wird mit Silicagel 60 (Korngröße 0.035 – 0.070 mm, Acros Organics) bei geringfügig erhöhtem Druck durchgeführt. Die Lösemittel werden von der Chemikalienausgabe (LMU München, Department Chemie und Pharmazie) bezogen und vor der Verwendung getrocknet/destilliert. Für kinetische Messungen mit Benzhydrylkationen („Nucleophilie-Parameter von Phosphanen“ (vgl. Kapitel 2.2.1, Seite 53ff.) und „Gleichgewichtskonstanten von Phosphanen“ (vgl. Kapitel 2.2.2, Seite 71ff.)) wird das fortlaufend destillierte Dichlormethan des Arbeitskreises Mayr (Firma Merck) verwendet.

4.1.2 Analytische Methoden

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren¹³ werden mit einem Varian Mercury 200, Varian 300, Varian INOVA 400 und Varian 600 Gerät bei 300 K aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ (in ppm angegeben) bezieht sich auf den Lösemittelstandard (CDCl₃ (>99 %): ¹H-NMR 7.26 ppm, ¹³C-NMR 77.16 ppm). Die Abkürzungen zur Beschreibungen der Multiplizitäten sind dem Abkürzungsverzeichnis (siehe Seite 1ff.) zu entnehmen. Die Zuordnung der Signale erfolgt, soweit möglich, mittels COSY-, HSQC- und HMBC-Experimenten.

Nieder- und hochauflösende Massenspektren werden mit einem Finnigan MAT 95 mit Elektronenstoß-Ionisation (EI, 70 eV) aufgenommen. Für Messungen mit Elektronenspray-Ionisation kommt ein Thermo Finnigan LTQ FT zum Einsatz. Die Massenzahlen sind als m/z in atomaren Einheiten (u) und die relative Intensität in Prozent angegeben. Zusätzlich wird die mögliche Fragmentierung der Moleküle angegeben.

Infrarotspektren werden mit einem Perkin-Elmer FT-IR Spectrum BX Spektrometer unter Verwendung der ATR-Technik aufgenommen. Die Abkürzungen zur Beschreibung der Banden sind dem Abkürzungsverzeichnis (siehe Seite 1ff.) zu entnehmen.

¹³ Alle ¹³C-NMR-Spektren werden ¹H-Breitband-entkoppelt aufgenommen und somit als ¹³C{¹H}-NMR angegeben. Kopplungskonstanten von ¹³C{¹H}-NMR-Spektren beziehen sich auf die Kopplung zu einem Phosphoratom.

4.1.3 Kinetische Experimente

Die meisten kinetischen Experimente werden im Bereich der *aza*-Morita-Baylis-Hillman (*aza*MBH) Reaktion mit *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzensulfonamid (**1a**) und Methylvinylketon (MVK, **2a**) durchgeführt. Die Referenzreaktion in diesem Fall ist nachfolgend in Abbildung 111 gezeigt. Hierbei dient 1,3,5-Trimethoxybenzol als interner Standard. Die Konzentration des Imins (**1a**) beträgt 0.125 M, MVK (**2a**) wird mit 1.2 Äquivalenten eingesetzt. Der Katalysator kommt in Konzentrationen von 10.00 mol% bis 1.25 mol% bzgl. des Imins (**1a**) zum Einsatz.

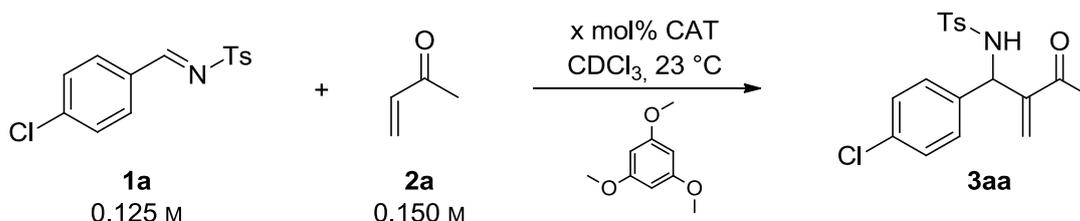


Abb. 111 Referenzreaktion für kinetische Untersuchungen der *aza*MBH Reaktion mit MVK.

Es werden zwei Maßlösungen in frisch destilliertem, deuteriertem Chloroform hergestellt, deren Zusammensetzungen nachfolgend gezeigt sind:

Maßlösung A (5.0 mL):	0.75 mmol	1a
	0.90 mmol	MVK (2a)
	0.15 mmol	1,3,5-Trimethoxybenzol (Standard) ¹⁴
Maßlösung B (2.0 mL):	0.15 mmol	Katalysator ¹⁵

Aus Maßlösung A werden 500 μ L entnommen und in ein, unter Stickstoffatmosphäre flammengetrocknetes, NMR-Rohr gegeben. Danach wird eine Nullzeitpunktmesung durchgeführt, um das exakte Verhältnis der Intensitäten von Imin **1a** zum internen Standard zu bestimmen. Anschließend erfolgt die Zugabe von 100 μ L aus Maßlösung B, was gleichzeitig den Beginn der Reaktion darstellt. Ein typisches Spektrum vor Zugabe des Katalysators (Maßlösung B) ist in Abbildung 112 dargestellt.

¹⁴ Im Falle des Standards ist es unerheblich, ob die Einwaage exakt erfolgt, da das Verhältnis von Standard zu Edukt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt wird.

¹⁵ Gültig für 10 mol% Katalysator. Bei anderen gewünschten Konzentrationen ist eine Anpassung erforderlich.

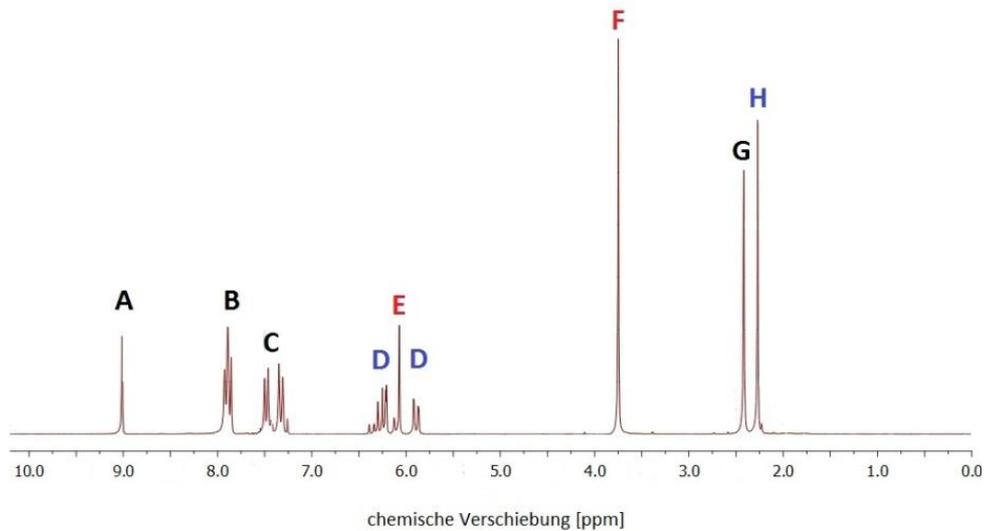


Abb. 112 ¹H-NMR-Spektrum eines kinetischen Experiments vor Zugabe des Katalysators.

Die Signale A, B, C und G stammen vom *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzonsulfonamid (**1a**), die Signale D und H vom Methylvinylketon (MVK, **2a**) und die Signale E und F vom 1,3,5-Trimethoxybenzol. Die grobe Zuordnung der Signale kann dem folgenden Schema entnommen werden:

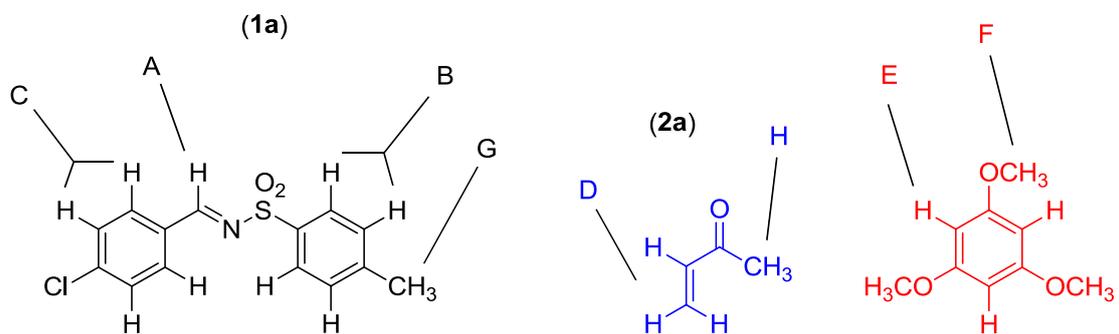


Abb. 113 Zuordnung der Signale des ¹H-NMR-Spektrums der Referenzreaktion.

Das kinetische Experiment wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (200 MHz) verfolgt, wobei sich der Umsatz auf die Abnahme der Intensität des Imin-Wasserstoffatoms (A) in Bezug auf die Intensität des internen Standards (F) bezieht. Die Definition des Umsatzes ist nachfolgend in Gleichung 65 gezeigt.

$$\text{Umsatz [\%]} = \left(1 - \frac{R}{R_0}\right) \cdot 100 \quad (65)$$

In diesem Fall gibt R das Verhältnis der Intensitäten der Signale A und F an.

$$R = \frac{I_A}{I_F} \quad (66)$$

Der erste Quotient R in Gleichung 65 gibt das Verhältnis des Imins zum Standard an, der zweite Quotient R_0 ist das gleiche Verhältnis vor der Zugabe des Katalysators. Aus dieser Gleichung ergibt sich eine Zeit-Umsatz-Grafik, die exemplarisch in Abbildung 114 für die Reaktion mit 5 mol% Triphenylphosphan dargestellt ist:

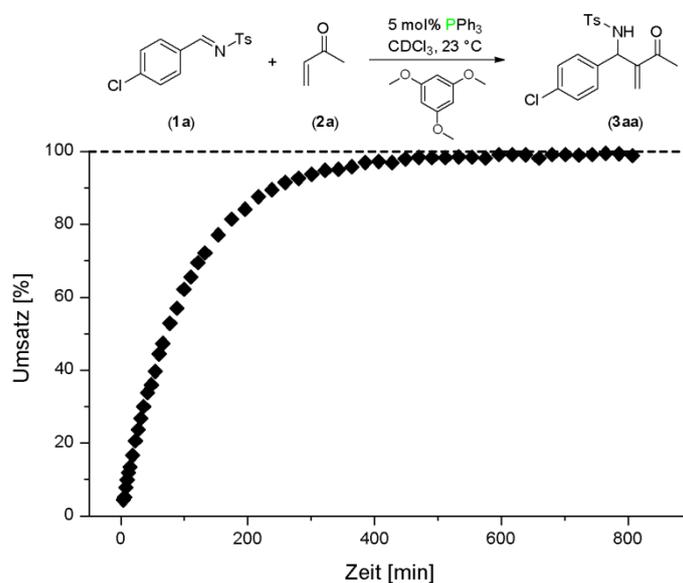


Abb. 114 Umsatzkurve bei der kinetischen Referenzreaktion von *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzensulfonamid (**1a**) und MVK (**2a**) mit 5 mol% Triphenylphosphan in CDCl_3 (23 °C).

Zur Analyse der Umsatzkurven kann sowohl ein effektives Zeitgesetz als auch eine Simulation¹⁶ genutzt werden. Der Vorteil der Simulation besteht in einer besseren Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Katalysatorklassen, der Nachteil in zumeist größeren Residuen. Des Weiteren gelingt es im Falle der Simulation nicht, den ermittelten Variablen eine physikalische Bedeutung zuzuordnen. Dieser Umstand wurde auch von anderen Arbeitsgruppen ermittelt.^[2]

Für Simulationen muss ein plausibler Mechanismus aufgestellt werden, insgesamt sechs verschiedene werden im nächsten Abschnitt (Kapitel 4.1.4) besprochen. Sämtliche gezeigten Umsatzkurven und davon abgeleitete Werte werden ohne Normierung gezeigt, um einen direkten Vergleich zwischen den Ergebnissen basierend auf dem effektiven Zeitgesetz und den Ergebnissen basierend auf den Simulationen darstellen zu können.¹⁷

Neben der soeben diskutierten Referenzreaktion im Bereich der kinetischen Experimente, kommen auch Abwandlungen selbiger zum Einsatz. Für die Referenzreaktion im Abschnitt ‚Kinetische Untersuchungen an Michael-Akzeptoren niedriger Reaktivität‘ (vgl. Kapitel 2.3.4) der ‚(aza-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion‘ werden die Konzentration der beteiligten Komponenten erhöht und die Michael-Akzeptor-Komponenten variiert. Dies ist dem folgenden Schema zu entnehmen.

¹⁶ COPASI 4.8.^[3]

¹⁷ In der Publikation mit R. Tandon, Y. Liu und B. Maryasin (*Org. Biomol. Chem.* **2012**) wurden Normierungen (Maximalumsatz = 100.0 %) verwendet. Daher kann es zwischen den Ergebnissen der Publikation und dieser Dissertation zu geringfügigen Abweichungen kommen.

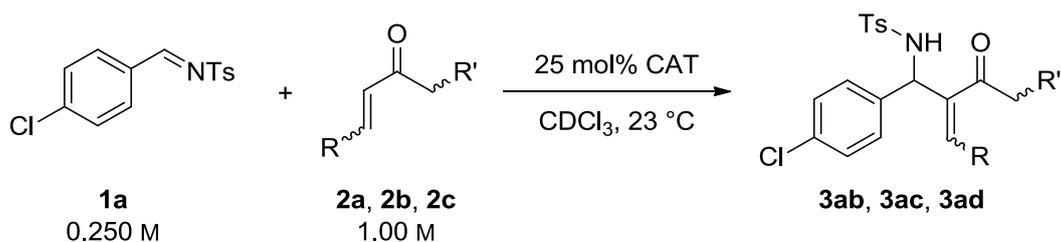


Abb. 115 Referenzreaktion der kinetischen Untersuchungen für wenig reaktive Michael-Akzeptoren.

Als Michael-Akzeptoren kommen Ethylacrylat (**2b**), Cyclohex-2-enon (**2c**) und (*E*)-Pent-3-en-2-on (**2d**) zum Einsatz.

Für den Abschnitt ‚Mechanistische Untersuchungen‘ der ‚(aza-)Morita-Baylis-Hillman Reaktion‘ (vgl. Kapitel 2.3.6) wird der *para*-ständige Substituent variiert, hingegen bleibt der Katalysator Triphenylphosphan (10 mol%) stets gleich. Dies wird durch nachfolgendes Schema verdeutlicht.

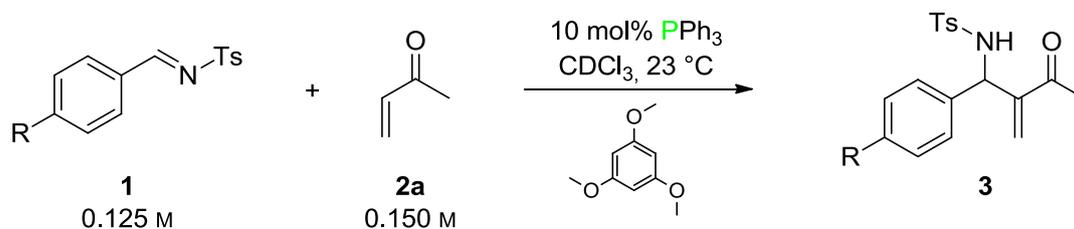


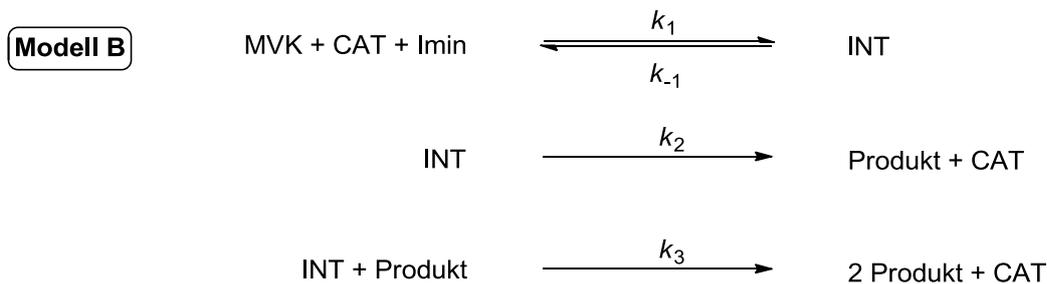
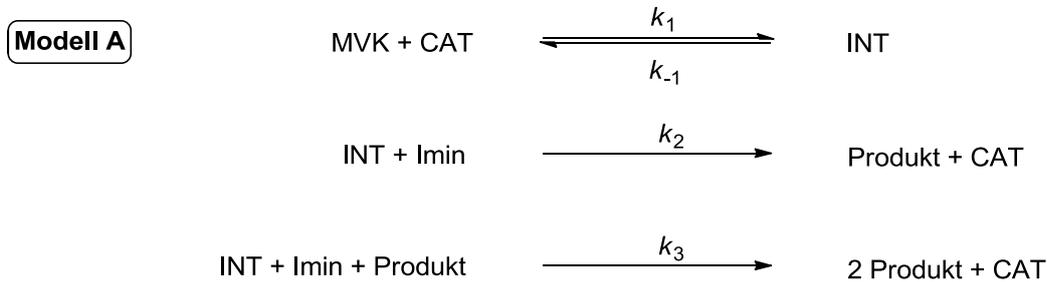
Abb. 116 Referenzreaktion für kinetische Untersuchungen mit variierenden Iminen.

Die Reste R, die in der Imin-Komponente variiert werden, reichen von stark elektronenziehenden Substituenten, z. B. der Nitrogruppe ($\sigma_{\text{para}} = 0.78$), bis zu stark elektronenschiebenden Substituenten, z. B. der Dimethylaminogruppe ($\sigma_{\text{para}} = -0.83$).^[4] Im Zuge der Hammett-Analyse werden die effektiven Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} mittels effektivem Zeitgesetz ermittelt.

4.1.4 Kinetische Simulationen

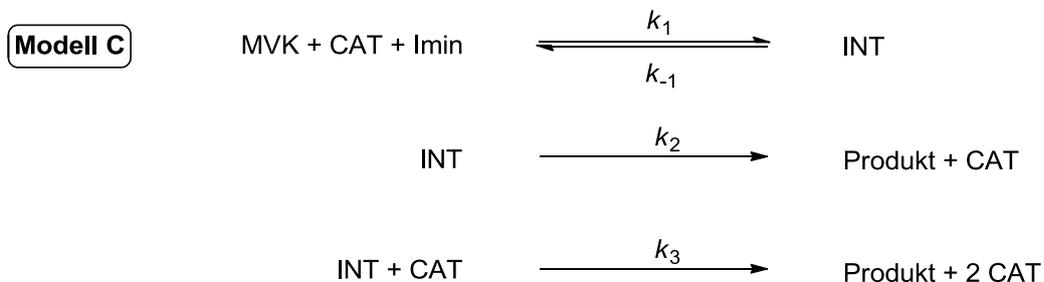
Nachfolgend soll auf den Aspekt der Simulationen eingegangen werden, die es ermöglichen, anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (vgl. Abbildung 114) und einem postulierten Mechanismus Funktionen anzupassen. Hierbei besteht eine Schwierigkeit im Aufstellen des Mechanismus: Je detaillierter er angegeben wird, desto mehr Variablen werden später in die Simulation mit einbezogen. Eine höhere Anzahl an Variablen bei gleichbleibender Anzahl an Messpunkten ist nachteilig. Die Anzahl an Messpunkten kann insbesondere bei katalytisch effizienten Katalysatoren bedingt durch die Art der Messungen nicht beliebig erhöht werden. Somit ist bei nachfolgenden Mechanismen sowohl die Größe der Residuen, als auch die Anzahl an Variablen von Bedeutung. Zu Beginn werden zwei Modelle (**A** und **B**), abgeleitet von Arbeiten von Guy Lloyd Jones, gezeigt.^[2] In diesen, wie auch

späteren Beispielen sind die Indices der Geschwindigkeitskonstanten fortlaufend und sollen nicht Aufschluss über die Art der Reaktion (unimolekular, bimolekular, etc.) geben. Die verwendeten Abkürzung lauten: MVK (Methylvinylketon), CAT (Katalysator), INT (Intermediat), Imin (**1a**).



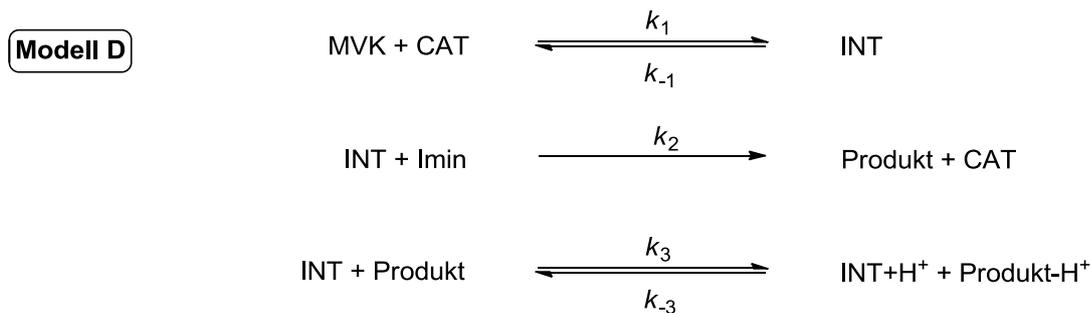
Beide Mechanismen gehen von autokatalytischen Eigenschaften des Produktes aus. Ein Hinweis auf solche Eigenschaften, z. B. S-förmige Umsatzkurven, konnte experimentell nicht gefunden werden.

Der folgende Mechanismus hingegen postuliert keine autokatalytischen Eigenschaften des Produktes.



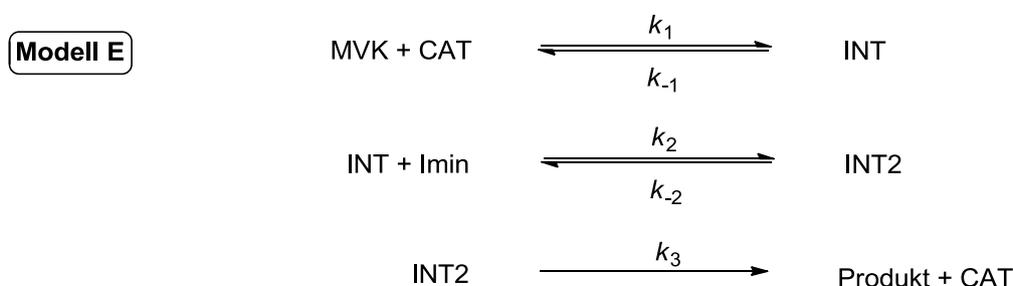
In Modell **C** ist zur Produktbildung nicht strikt ein Molekül des Katalysators beteiligt, sondern in Abhängigkeit vom Verhältnis k_2/k_3 mehr als eins. In den ersten beiden Schritten ist exakt ein Katalysatormolekül enthalten. Im letzten Schritt, der als Konkurrenzreaktion zum zweiten Schritt erfolgen könnte, hingegen zwei (eins im Intermediat INT und eins als Katalysator CAT). Falls im Gesamtmechanismus mehr als nur ein Katalysatormolekül zur Produktbildung führt, sollte dies in einer Gegenüberstellung von effektiven Geschwindigkeitskonstanten gegenüber einer variablen Katalysatorkonzentration erkennbar sein. Diese Auftragung ist in Kapitel 2.3.2 (siehe Seite 81) zu sehen und lässt den Rückschluss zu, dass exakt ein Katalysatormolekül im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Mechanismus beteiligt ist.

Im folgenden Modell **D** ist dieser Befund berücksichtigt.



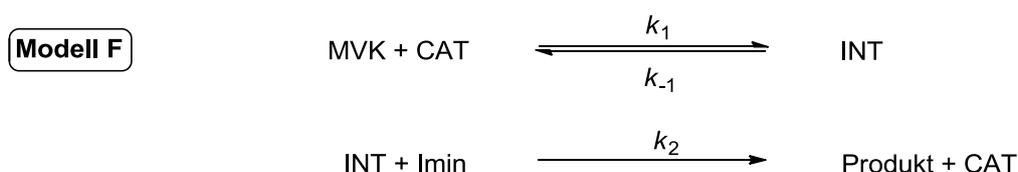
Der Mechanismus erlaubt eine Nebenreaktion, in der das entstehende Produkt z. T. zu einer Protonierung des Intermediats INT führt. Der Mechanismus wird in Anlehnung an experimentelle und theoretische Befunde bei Anwesenheit von *para*-Nitrophenol (PNP) aufgestellt.^[5,6] PNP wurde in der vorliegenden Dissertation jedoch ausschließlich bei der Betrachtung mechanistischer Aspekte (vgl. Kapitel 2.3.6) und nicht bei kinetischen Experimenten (vgl. Kapitel 2.3.2 – 2.3.5) verwendet.

Das Modell E zeigt den Weg der Produktbildung ausführlicher als das vorangehende Modell:



Der soeben gezeigte Mechanismus zeigt zwei Intermediate zwischen den Reaktanden und dem Produkt, obgleich in der Literatur häufig drei Zwischenstufen diskutiert werden.^[7]

Eine Reduktion der Variablen ist in Modell F verwirklicht, der in Anlehnung an Mechanismus D erfolgt.



Mechanismus F ist mit den ersten beiden Reaktionsschritten aus Mechanismus D identisch. Es fehlt jedoch die Möglichkeit der Protonierung des Intermediats durch ein bereits gebildetes Produkt.

Für die Beurteilung der Eignung der verschiedenen Modelle als Grundlage der Simulationen werden diverse Datensätze herangezogen. Darunter sind sowohl Pyridine (z.B. 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin (PPY, N6)) als auch Phosphane (Triphenylphosphan (P59) und Tri-*para*-tolylphosphan (P62)) unterschiedlicher Konzentrationen.¹⁸ Die Übersicht ist in Tabelle 54 aufgeführt. Mechanismen mit

¹⁸ Insgesamt werden vier Datensätze von Pyridinen und sechs Datensätze von Phosphanen verwendet. Eine exakte Übersicht ist der ‚supporting information file‘ der Publikation *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3210–3218 zu entnehmen.^[8]

einer Variablenzahl geringer als drei müssen nicht berücksichtigt werden, da die in puncto Qualität den Modellen **A – F** deutlich unterlegen sind.

Tab. 54 Vergleich der verschiedenen Modelle der Simulationen.

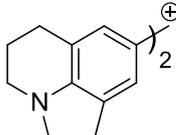
Modell	Anzahl Variablen	Ø Mittlere quadratische Abweichungen
A	4	$1.07 \cdot 10^{-3}$
B	4	$1.18 \cdot 10^{-3}$
C	4	$1.27 \cdot 10^{-3}$
D	5	$8.07 \cdot 10^{-4}$
E	5	$1.10 \cdot 10^{-3}$
F	3	$1.09 \cdot 10^{-3}$

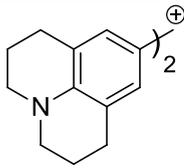
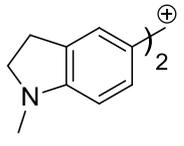
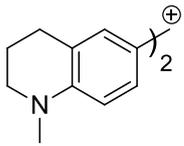
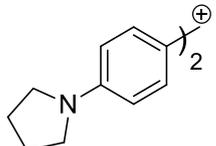
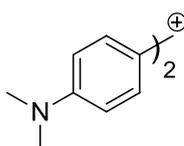
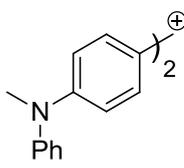
Man erkennt aus obigen Daten, dass Modell **D** die beste Beschreibung der Umsatzkurven liefert, jedoch auch die meisten Variablen hierfür nutzt. Als besten Kompromiss zwischen der Qualität und der Anzahl der Variablen wird Modell **F** gewertet. Ebenso vorteilhaft an Modell **F** ist die Tatsache, dass der postulierte Mechanismus zwar eine Vereinfachung zum angenommenen Mechanismus darstellt, jedoch keine Elemente enthält, die experimentellen Befunden widersprechen. Letzteres würde, wie bereits besprochen, bei den Mechanismen **A**, **B** und **C** der Fall sein. Somit wird Modell **F** für alle Analysen von Umsatzkurven kinetischer Untersuchungen genutzt.

4.1.5 Kinetische Untersuchungen mittels Benzhydryl-Kationen

Die in Kapitel 2.2 gezeigten kinetischen Experimente werden mit diversen Referenz-Elektrophilen durchgeführt. Sie besitzen die allgemeine Formel $[R_2CH]^+$, wobei die Reste namensgebend sind. Die Struktur der verwendeten Referenz-Elektrophile, ihre Abkürzungen sowie ihre Elektrophilie-Parameter *E* sind in Tabelle 55 dargestellt.

Tab. 55 Übersicht der Referenz-Elektrophile (BF_4^- Gegenion).

Struktur	Abkürzung ^a	<i>E</i> -Parameter
	lil	-10.04

Struktur	Abkürzung ^a	E-Parameter
	jul	-9.45
	ind	-8.76
	thq	-8.22
	pyr	-7.69
	dma	-7.02
	mpa	-5.89

^a Die Abkürzungen beziehen sich auf jeweils einen der Substituenten im Benzhydrylkation CH^+R_2 .
lil= Lilolidin-8-yl; ¹⁹ **jul**= Julolidin-9-yl; ²⁰ **ind**= *N*-Methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl; **thq**= *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl; **pyr**= 4-(*N*-Pyrrolidino)phenyl; **dma**= 4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyl; **mpa**= 4-(Methylphenylamino)phenyl.

Die in Kapitel 2.2.2 durchgeführten Messungen von Gleichgewichtskonstanten betrachten die Referenz-Elektrophile **lil** und **jul**. Zur Ermittlung der Elektrophil-Konzentrationen werden zuvor erstellte Eichgeraden verwendet. Diese sind nachfolgend in Abbildung 117 für die entsprechenden Referenz-Elektrophile gezeigt.

¹⁹ 1,2,5,6-Tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]quinolin-8-yl)

²⁰ 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-yl)

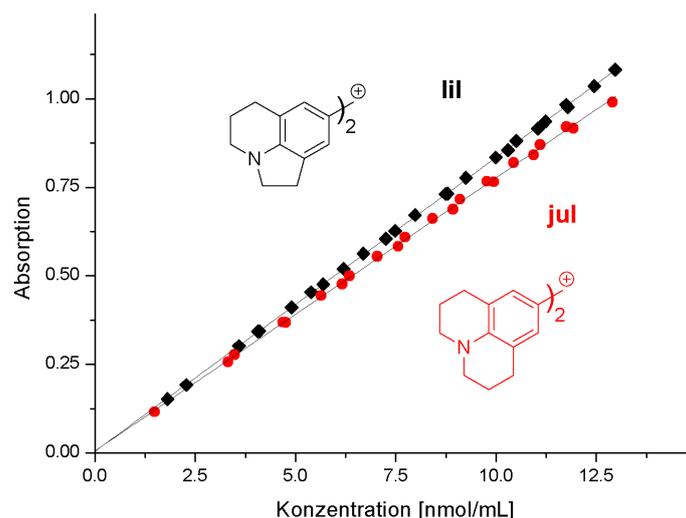


Abb. 117 Eichgeraden der Referenz-Elektrophile **lil** und **jul**.

Die Geradengleichungen der Eichgeraden sind nachfolgend dargestellt, wobei die Konzentration in nmol/mL angegeben wird.

$$\mathbf{lil} \quad \text{Absorption} = 0.0830 [\mathbf{lil}] + 0.0048 \quad ((67), R^2 = 0.9999)$$

$$\mathbf{jul} \quad \text{Absorption} = 0.0771 [\mathbf{jul}] + 0.0059 \quad ((68), R^2 = 0.9992)$$

Anhand des Ordinatenabschnittes erkennt man, dass die Eichgeraden die y-Achse nahe des Ursprung schneiden.

4.2 Synthese und Charakterisierung von Phosphanen

Nachfolgend sind alle Phosphane beschrieben, die selbst synthetisiert werden. Nicht angegebene Phosphane sind kommerziell (preiswert) erhältlich und werden nicht selbst hergestellt. Alle Phosphane werden kurz vor ihrer Verwendung synthetisiert bzw. (erneut) gereinigt. Die Charakterisierung erfolgt mittels aller gängigen Analysemethoden. Im Falle von Phosphanen ohne funktionelle Gruppen wird auf IR-Spektroskopie verzichtet, da das zu erhaltende IR-Spektrum aufgrund fehlender funktioneller Gruppen nicht aufschlussreich ist.

Alle Phosphane, deren Nucleophilie-Parameter bestimmt werden, sind Bestandteil einer Produktstudie mit einem Benzhydryl-Kation. Hierfür werden jeweils 1.0 Äquivalente vom Phosphan mit dem Elektrophil **dma** in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Das entstehende Addukt, meist ein blasser, grün-bläulicher Feststoff, wird für einen geringeren Satz an analytischen Möglichkeiten verwendet. Die jeweiligen Addukte sind in der Sektion der Phosphane, von denen sie sich ableiten, eingeordnet. Auf die Angabe der Darstellung wird verzichtet.

Alle Verschiebungen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR werden mit einem Standard ausgewertet. Da sich der gängige Standard Phosphorsäure (85%) als wenig praktikabel erweist, wird als interner Standard

Trimethylphosphat verwendet. Hierbei sind die exakten chemischen Verschiebungen (CDCl_3 3.0 ppm, DCM 2.9 ppm)^[9] bekannt und es zeigt sich, dass der Standard gegenüber den zu analysierenden Substanzen unreaktiv ist.

4.2.1 Triarylphosphane

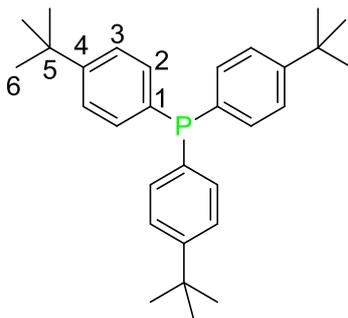
Nachfolgend werden die allgemeinen Arbeitsvorschriften (AAV) für die Synthese von Triarylphosphanen beschrieben. Jeweils eine dieser Vorschriften wird für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Phosphane verwendet. Die analytischen Daten der jeweiligen Phosphanen werden durch Anmerkungen bzgl. der Ausbeute und des Aussehens ergänzt. Generell zeigt sich, dass Ausbeuten durch Vergrößerung der Ansatzgröße gesteigert werden können, was jedoch im Fokus der Arbeiten steht.

AAV I: Zu einer eisgekühlten Lösung von 4.0 Äquivalenten der entsprechenden Organomagnesiumverbindung ($\text{R-MgBr}\cdot\text{LiCl}$)^[10] in THF (Konzentration etwa 1.0 mol/L) gibt man tropfenweise 1.0 Äquivalente von PCl_3 . Nach einigen Minuten wird die Temperatur für zwei Stunden auf Raumtemperatur erhöht, dann wird für zwei Stunden bis zum Rückfluss erhitzt. Nicht abreagierte Metallorganyle werden durch Zugabe einer geringen Menge Wasser bei Raumtemperatur vernichtet. Danach wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei zuvor auf Peroxide getestet wird. Das verbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen. Nun erfolgt dreimaliges Waschen mit Wasser, gefolgt von einer Rückextraktion der vereinigten wässrigen Phasen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel der organischen Phase wird unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung erfolgt mittels Destillation oder Säulenchromatographie.

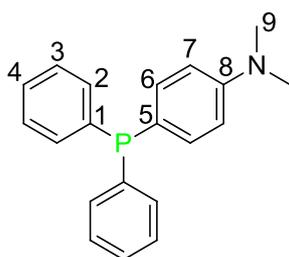
AAV II: Zu einer eisgekühlten Suspension von 2.2 Äquivalenten Lithium-Granalien in Diethylether (Konzentration etwa 1.2 mol/L) gibt man innerhalb von 20 Minuten die Diethylether-Lösung des entsprechenden Bromids (Konzentration etwa 2.0 mol/L). Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird nun für weitere 30 Minuten refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur verdoppelt man das bereits bestehende Volumen mittels Diethylether. Nun wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ die Lösung aus PPh_2Cl in Diethylether (Konzentration etwa 0.5 mol/L) über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten hinzugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird für eine weitere Stunde refluxiert. Nach dem Erkalten werden nicht abreagierte Metallorganyle durch Zugabe einer geringen Menge Wasser vernichtet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei zuvor auf Peroxide getestet wird. Das verbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen (drei Mal), gefolgt von einer Rückextraktion der vereinigten wässrigen Phasen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel der organischen Phase wird unter vermindertem Druck entfernt, bevor eine Reinigung mittels Chromatographie erfolgt.

AAV III: Zu einer eisgekühlten Suspension von 6.6 Äquivalenten Lithium-Granalien in Diethylether (Konzentration etwa 3.5 mol/L) gibt man innerhalb von 20 Minuten die Diethylether-Lösung des entsprechenden Bromids (Konzentration etwa 2.0 mol/L). Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird nun für weitere 30 Minuten refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur

verdoppelt man das bereits bestehende Volumen mittels Diethylether. Nun wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Lösung aus PCl_3 in Diethylether (Konzentration etwa 0.5 mol/L) über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten hinzugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird für eine weitere Stunde refluxiert. Nach Erkalten der Reaktionsmischung wird das Rohprodukt abfiltriert und in Salzsäure (2 N) gelöst. Durch Zugabe von Natronlauge ($10\text{ }\%$) wird das Produkt ausgefällt, wodurch es abfiltriert werden kann. Nach dem Waschen mit Wasser, Umkristallisation aus einer Ethanol-Chloroform-Mischung ($10 : 1$) und Trocknung im Hochvakuum erhält man das Produkt.^[11]

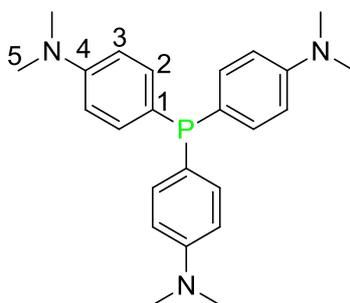


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3): $\delta = 7.35$ (dd, $J=8.3, 1.3$, 6H , H_2/H_3), 7.25 (t, $J=7.9$, 6H , H_2/H_3), 1.31 (s, 27H , H_6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz , CDCl_3): $\delta = 151.56$ (s, C_4), 133.98 (d, $J=5.7$, C_3), 133.45 (d, $J=19.4$, C_2), 125.39 (d, $J=7.1$, C_1), 34.62 (s, C_5), 31.26 (s, C_6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz , CDCl_3): $\delta = -8.4$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 432 ($(\text{M} + 2\text{H})^+$, 5), 431 ($(\text{M} + \text{H})^+$, 34), 430 ($(\text{M})^+$, 100), 429 ($(\text{M} - \text{H})^+$, 3), 416 ($(\text{M} - \text{Me} + \text{H})^+$, 2), 415 ($(\text{M} - \text{Me})^+$, 5), 374 ($(\text{M} - t\text{Bu})^+$, 2), 297 ($(\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4t\text{Bu})^+$, 1), 241 ($(\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4t\text{Bu} - t\text{Bu} + \text{H})^+$, 4), 165 ($(\text{PC}_6\text{H}_4t\text{Bu} + \text{H})^+$, 5), 164 ($(\text{PC}_6\text{H}_4t\text{Bu})^+$, 3), 57 ($(t\text{Bu})^+$, 3). **HRMS** (EI) $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{P}$ ber. 430.2789 u [M^+], gef. 430.2771 u . **Aussehen**: farbloser Feststoff. **Synthese**: entsprechend AAV I (R_f 0.83 in IH); im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute $32\text{ }\%$.^[12]



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , CDCl_3): $\delta = 7.37 - 7.25$ (m, 12H), 6.74 (dd, $J=8.0, 1.0$, 2H), 3.00 (s, 6H , H_9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz , CDCl_3): $\delta = 151.04$ (s, C_8), 138.84 (d, $J=10.5$, C_1), 135.69 (d, $J=21.7$, C_6), 133.42 (d, $J=18.8$, C_2), 128.45 (s, C_4), 128.32 (d, $J=6.9$, C_3), 121.44 (d, $J=5.1$, C_5), 112.40 (d, $J=8.4$, C_7), 40.20 (s, C_9). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz , CDCl_3): $\delta = -6.3$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 307 ($(\text{M} + 2\text{H})^+$, 3), 306 ($(\text{M} + \text{H})^+$, 21), 305 ($(\text{M})^+$, 100), 304 ($(\text{M} - \text{H})^+$, 4), 229 ($(\text{M} - \text{Ph} + \text{H})^+$, 8), 228 ($(\text{M} - \text{Ph})^+$, 45), 226 ($(\text{M} - \text{Ph} - 2\text{H})^+$, 6), 212 ($(\text{M} - \text{Ph} - \text{Me} - \text{H})^+$, 7), 198 ($(\text{M} - \text{Ph} - 2\text{Me})^+$, 5), 184 ($(\text{PPh}_2 - \text{H})^+$, 6), 183 ($(\text{PPh}_2 - 2\text{H})^+$, 21), 153 ($(\text{M} - 2\text{Ph} + 2\text{H})^+$, 3), 152 ($(\text{M} - 2\text{Ph} + \text{H})^+$, 6), 151 ($(\text{M} - \text{Ph})^+$, 3), 120 ($(\text{PPhN} - \text{H})^+$, 3), 108 ($(\text{PPh} + \text{H})^+$, 3), 107 ($(\text{PPh})^+$, 4), 77 ($(\text{Ph})^+$, 3). **HRMS** (EI) $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NP}$ ber. 305.1333 u [M^+], gef. 305.1332 u . **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 2885 (w), 2810 (w), 1600 (s), 1510 (m), 1475 (w), 1441 (w), 1429 (m), 1360 (m), 1227 (w), 1199 (m), 1179 (w), 1100 (s), 1066 (w), 815 (m), 797 (s), 741 (vs), 694 (vs). **Aussehen**: farbloser

Feststoff. **Synthese:** entsprechend AAV II (R_f 0.60 in 6 : 1 IH : EA); im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 53 %.^[12,13]



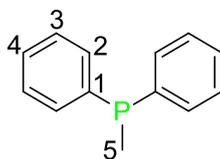
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 – 7.16 (m, 6H), 6.69 (dd, J=12.2, 11.4, 6H), 2.94 (s, 18H). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 150.37 (s, C4), 134.56 (d, J=20.3, C2), 124.44 (d, J=5.2, C1/C3), 112.28 (d, J=7.6, C1/C3), 40.33 (s, C5). ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -10.8 (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 392 ((M + H)⁺, 23), 391 ((M)⁺, 81), 390 ((M - H)⁺, 4), 272 ((P(C₆H₄NMe₂)₂ + H)⁺, 7), 271 ((P(C₆H₄NMe₂)₂)⁺, 22), 255 ((P(C₆H₄NMe₂)₂ - Me - H)⁺, 9), 241 ((C₆H₄NMe₂)₂ + H)⁺, 10), 240 ((C₆H₄NMe₂)₂)⁺, 49), 239 ((C₆H₄NMe₂)₂ - H)⁺, 7), 225 ((C₆H₄NMe₂)₂ - Me)⁺, 6), 152 ((PC₆H₄NMe₂) + H)⁺, 9), 151 ((PC₆H₄NMe₂)⁺, 48), 150 ((PC₆H₄NMe₂ - H)⁺, 7), 121 ((C₆H₄NMe₂ + H)⁺, 7), 120 ((C₆H₄NMe₂)⁺, 10), 85 ((PC₂N₂ + 2H)⁺, 63), 83 ((PC₂N₂)⁺, 100), 82 ((PC₂N₂ - H)⁺, 4). **HRMS** (EI) C₂₄H₃₀N₃P ber. 391.2177 u [M⁺], gef. 391.2165 u. **IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 2881 (w), 2798 (w), 1596 (vs), 1504 (vs), 1445 (w), 1350 (s), 1227 (w), 1197 (s), 1171 (w), 1096 (s), 1062 (w), 945 (w), 815 (s), 803 (s). **BP:** 87 – 89 °C (0.1 mbar). **Aussehen:** nahezu farbloser Feststoff. **Synthese:** entsprechend AAV III; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 59 %.^[11,14]

4.2.2 Alkyldiphenylphosphane

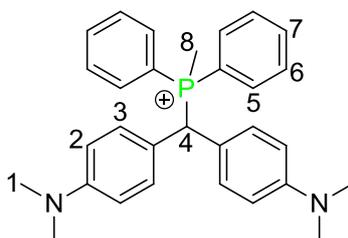
Nachfolgend wird die allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Synthese von Alkyldiphenylphosphanen beschrieben. Sofern nicht anderweitig vermerkt, wird diese für die Darstellung der nun beschriebenen Phosphane verwendet. Die analytischen Daten der jeweiligen Phosphane werden durch Anmerkungen bzgl. der Reinigung, der Ausbeute und des Aussehens ergänzt. Generell zeigt sich, dass Ausbeuten durch Vergrößerung der Ansatzgröße gesteigert werden können, was jedoch nicht im Fokus der Arbeiten steht.

AAV I: Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.2 Äquivalenten der entsprechenden Organolithium- (R-Li) oder Organomagnesiumverbindung (R-MgX·LiCl; X = Cl/Br)^[10] in THF (Konzentration zwischen 0.3 mol/L und 0.5 mol/L) gibt man tropfenweise 1.0 Äquivalente von PPh₂Cl. Nach einer halben Stunde wird die Temperatur erst für zwei Stunden auf Raumtemperatur erhöht, bevor anschließend für zwei Stunden refluxiert wird. Nicht abreagierte Metallorganyle werden nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe einer geringen Menge Wasser vernichtet. Danach wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei zuvor auf Peroxide getestet wird. Das verbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen. Nun erfolgt Waschen gegen Wasser

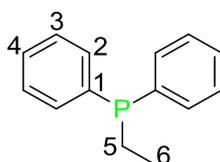
(drei Mal), gefolgt von einer Rückextraktion der vereinigten wässrigen Phasen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel der organischen Phase wird unter vermindertem Druck entfernt, bevor eine Reinigung mittels Destillation oder Säulenchromatographie erfolgt.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58 - 7.44$ (m, 4H, H2), $7.43 - 7.30$ (m, 6H, H3/H4), 1.70 (d, $J=3.5$, 3H, H5). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.28$ (d, $J=12.1$, C1), 132.17 (d, $J=18.5$, C2), 128.48 (s, C4), 128.41 (d, $J=1.8$, C3), 12.63 (d, $J=13.8$, C5). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -26.3$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 201 ((M + H)⁺, 13), 200 ((M)⁺, 100), 199 ((M - H)⁺, 18), 186 ((M - CH₂)⁺, 5), 185 ((M - CH₃)⁺, 43), 184 ((M - CH₃ - H)⁺, 10), 183 ((M - CH₃ - 2H)⁺, 77), 107 ((PPh - H)⁺, 6), 78 ((Ph + H)⁺, 2), 77 ((Ph)⁺, 5). **HRMS** (EI) $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{P}$ ber. 200.0755 u [M^+], gef. 200.0753 u. **BP**: 87 – 89 °C (0.1 mbar). **Aussehen**: farblose Flüssigkeit. **Synthese**: entsprechend AAV I: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute bis zu 83 %.^[15,16]

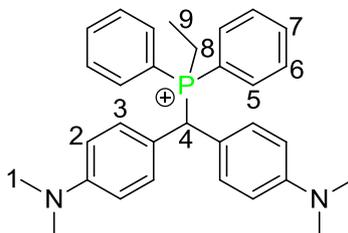


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74 - 7.68$ (m, 2H), $7.62 - 7.53$ (m, 8H), 7.04 (dd, $J=8.8, 1.8$, 4H, H3), 6.60 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.74 (d, $J=17.9$, 1H, H4), 2.89 (s, 12H, H1), 2.28 (d, $J=12.7$, 3H, H8). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +21.1$ (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 453.2454 u [M^+], gef. 453.2455 u.

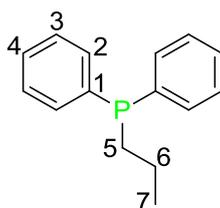


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50 - 7.41$ (m, 4H, H2), $7.40 - 7.31$ (m, 6H, H3/H4), 2.09 (q, $J=7.6$, 2H, H5), 1.13 (dt, $J=17.0, 7.6$, 3H, H6). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.88$ (d, $J=13.1$, C1), 132.82 (d, $J=18.1$, C2), 128.53 (d, $J=18.1$, C3), 128.41 (s, C4), 20.76 (d, $J=10.3$, C5), 10.21 (d, $J=16.5$, C6). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.0$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 215 ((M + H)⁺, 12), 214 ((M)⁺, 93), 202 ((M - CH₃ + 3H)⁺, 48), 201 ((M - CH₃ + 2H)⁺, 48), 186 ((M - C₂H₅ + H)⁺, 32), 185 ((M - C₂H₅)⁺, 54), 184 ((M - C₂H₅ - H)⁺, 15), 183 ((M - C₂H₅ - 2H)⁺, 100), 121 ((M - Ph - Me - H)⁺, 12), 109 ((M - Ph - C₂H₅ + H)⁺, 15), 108 ((M - Ph - C₂H₅)⁺, 57), 107 ((M - Ph - C₂H₅ - H)⁺, 25), 78 ((Ph + H)⁺, 21), 77 ((Ph)⁺, 24). **HRMS** (EI) $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{P}$ ber.

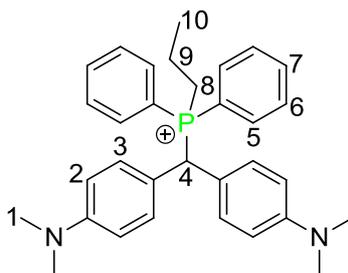
214.0911 u [M^+], gef. 214.0915–u. **BP:** 133 – 136 °C (0.4 mbar). **Aussehen:** farblose Flüssigkeit. **Synthese:** entsprechend AAV I: Chromatographie (R_f 0.90 in 4 : 1 IH : EA) und Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute bis zu 62 %.^[15,16]



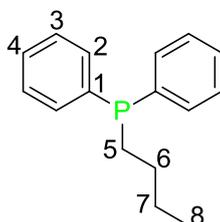
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 – 7.76 (m, 2H), 7.68 – 7.57 (m, 8H), 7.06 (dd, $J=8.9, 1.9$, 4H, H3), 6.58 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.83 (d, $J=17.0$, 1H, H4), 2.89 (s, 12H, H1), 2.55 (dq, $J=12.1, 7.5$, 2H, H8), 0.97 (dt, $J=18.9, 7.5$, 3H, H9). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = +28.8 (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 467.2611 u [M^+], gef. 467.2615 u.



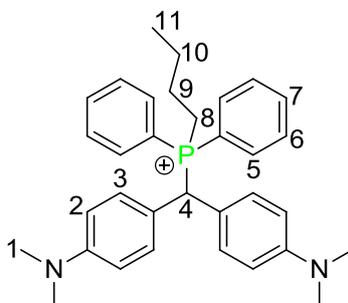
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.61 – 7.52 (m, 4H, H2), 7.46 – 7.37 (m, 6H, H3/H4), 2.20 – 2.14 (m, 2H, H5), 1.70 – 1.53 (m, 2H, H6), 1.16 (dd, $J=9.6, 5.0$, 3H, H7). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 139.11 (d, $J=13.3$, C1), 132.70 (d, $J=18.3$, C2), 128.39 (s), 128.30 (s), 30.46 (d, $J=11.4$, C5), 19.51 (d, $J=16.6$, C6), 15.92 (d, $J=13.5$, C7). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = –16.0 (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 229 (($M + H$) $^+$, 14), 228 ((M) $^+$, 90), 227 (($M - H$) $^+$, 10), 200 (($M - \text{C}_2\text{H}_5 + H$) $^+$, 20), 199 (($M - \text{C}_2\text{H}_5$) $^+$, 100), 186 (($M - \text{C}_3\text{H}_7 + H$) $^+$, 19), 185 (($M - \text{C}_3\text{H}_7$) $^+$, 20), 184 (($M - \text{C}_3\text{H}_7 - H$) $^+$, 10), 183 (($M - \text{C}_3\text{H}_7 - 2H$) $^+$, 71), 152 (($M - \text{Ph} + H$) $^+$, 9), 124 (($M - \text{Ph} - \text{C}_2\text{H}_5 + 2H$) $^+$, 14), 121 (($M - \text{Ph} - \text{C}_2\text{H}_5 - H$) $^+$, 18), 109 (($M - \text{Ph} - \text{C}_3\text{H}_7$) $^+$, 12), 108 (($M - \text{Ph} - \text{C}_3\text{H}_7 - H$) $^+$, 42), 107 (($M - \text{Ph} - \text{C}_3\text{H}_7 - 2H$) $^+$, 21), 78 (($\text{Ph} + H$) $^+$, 4), 77 ((Ph) $^+$, 8). **HRMS** (EI) $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{P}$ ber. 228.1068 u [M^+], gef. 228.1065 u. **BP:** 130 – 131 °C (0.2 mbar). **Aussehen:** farblose Flüssigkeit. **Synthese:** entsprechend AAV I: Destillation, Ausbeute 60 %.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 – 7.76 (m, 2H), 7.72 – 7.56 (m, 8H), 7.07 (dd, $J=8.8, 1.8$, 4H, H3), 6.62 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.86 (d, $J=17.0$, 1H, H4), 2.90 (s, 12H, H1), 2.48 (dd, $J=16.6, 11.8$, 2H, H8), 1.29 (dt, $J=16.0, 7.8$, 2H, H9), 0.91 (dt, $J=7.4, 3.7$, 3H, H10). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = +26.3 (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 481.2767 u [M^+], gef. 481.2767 u.

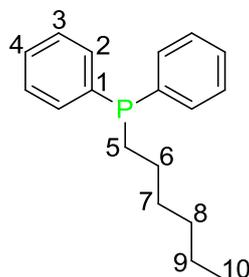


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.58 – 7.49 (m, 4H, H2), 7.45 – 7.35 (m, 6H, H3/H4), 2.20 – 2.12 (m, 2H, H5), 1.63 – 1.45 (m, 4H, H6/H7), 0.99 (t, $J=6.9$, 3H, H8). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 139.16 (d, $J=13.3$, C1), 132.74 (d, $J=18.4$, C2), 128.44 (s), 128.34 (s), 28.22 (d, $J=15.9$, C5), 27.86 (d, $J=11.3$, C6), 24.36 (d, $J=13.1$, C7), 13.86 (s, C8). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = -15.5 (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 243 (($\text{M} + \text{H}$) $^+$, 7), 242 ((M) $^+$, 36), 216 (($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}$) $^+$, 3), 215 (($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$) $^+$, 5), 213 (($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$) $^+$, 6), 201 (($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7 + 2\text{H}$) $^+$, 5), 200 (($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}$) $^+$, 32), 199 (($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$) $^+$, 100), 186 (($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 + \text{H}$) $^+$, 9), 185 (($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$) $^+$, 11), 184 (($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}$) $^+$, 6), 183 (($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{H}$) $^+$, 38), 121 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{C}_3\text{H}_7$) $^+$, 8), 109 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{C}_4\text{H}_9 + \text{H}$) $^+$, 8), 108 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{C}_3\text{H}_7$) $^+$, 21), 107 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{H}$) $^+$, 12), 78 (($\text{Ph} + \text{H}$) $^+$, 3), 77 ((Ph) $^+$, 6). **HRMS** (EI) $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{P}$ ber. 242.1224 u [M^+], gef. 242.1219 u. **BP**: 146 – 149 °C (0.1 mbar). **Aussehen**: farblose Flüssigkeit. **Synthese**: entsprechend *AAV*: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute bis zu 77 %.^[17]

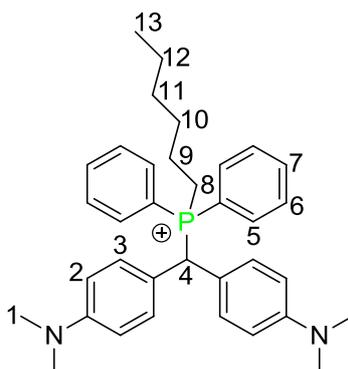


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.68 – 7.57 (m, 8H), 7.07 (dd, $J=8.9, 1.8$, 4H, H3), 6.62 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.87 (d, $J=17.0$, 1H, H4), 2.90 (s, 12H, H1), 2.49 (dd, $J=16.2, 12.1$, 2H, H8), 1.33

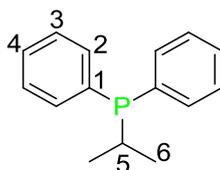
– 1.17 (m, 4H, H9/H10), 0.72 (t, $J=7.2$, 3H, H11). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +26.6$ (s). HRMS (ESI) $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 495.2924 u [M^+], gef. 495.2929 u.



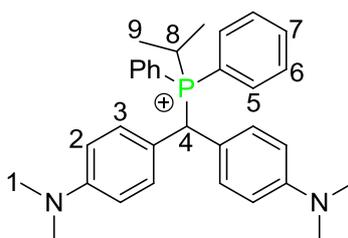
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.53 - 7.45$ (m, 4H, H2), $7.42 - 7.32$ (m, 6H, H3/H4), $2.15 - 2.06$ (m, 2H, H5), $1.60 - 1.40$ (m, 4H), $1.42 - 1.25$ (m, 4H), $0.98 - 0.88$ (m, 3H, H10). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.21$ (d, $J=13.2$, C1), 132.79 (d, $J=18.3$, C2), 128.48 (s), 128.39 (s), 31.58 (s, 1H), 31.00 (d, $J=12.7$), 28.21 (d, $J=11.2$), 26.06 (d, $J=15.9$), 22.65 (s), 14.17 (s, C10). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.5$ (s). MS (EI, 70 eV) m/z (%): 271 ((M + H) $^+$, 9), 270 ((M) $^+$, 35), 255 ((M - CH $_3$) $^+$, 8), 242 ((M - C $_2$ H $_5$ + H) $^+$, 5), 241 ((M - C $_2$ H $_5$) $^+$, 22), 240 ((M - C $_2$ H $_5$ - H) $^+$, 4), 214 ((M - C $_4$ H $_9$ + H) $^+$, 4), 213 ((M - C $_4$ H $_9$) $^+$, 32), 201 ((M - C $_5$ H $_{11}$ + 2H) $^+$, 5), 200 ((M - C $_5$ H $_{11}$ + H) $^+$, 43), 199 ((M - C $_5$ H $_{11}$) $^+$, 100), 187 ((M - C $_6$ H $_{13}$ + 2H) $^+$, 7), 186 ((M - C $_6$ H $_{13}$ + H) $^+$, 46), 185 ((M - C $_6$ H $_{13}$) $^+$, 23), 184 ((M - C $_6$ H $_{13}$ - H) $^+$, 13), 183 ((M - C $_6$ H $_{13}$ - 2H) $^+$, 69), 152 ((M - Ph - C $_3$ H $_7$ + 2H) $^+$, 10), 124 ((M - Ph - C $_5$ H $_{11}$ + 2H) $^+$, 8), 121 ((M - Ph - C $_5$ H $_{11}$ - H) $^+$, 13), 109 ((M - Ph - C $_6$ H $_{13}$ + H) $^+$, 13), 108 ((M - Ph - C $_6$ H $_{13}$) $^+$, 37), 107 ((M - Ph - C $_6$ H $_{13}$) $^+$, 14), 77 ((Ph) $^+$, 5). HRMS (EI) $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{P}$ ber. 270.1537 u [M^+], gef. 270.1529 u. BP: 146 – 149 °C (0.1 mbar). Aussehen: farblose Flüssigkeit. Synthese: entsprechend AAV I: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 62 %.^[18]



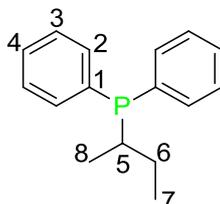
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84 - 7.75$ (m, 2H), $7.70 - 7.56$ (m, 8H), 7.07 (dd, $J=8.9$, 1.8 , 4H, H3), 6.58 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.88 (d, $J=17.0$, 1H, H4), 2.90 (s, 12H, H1), $2.57 - 2.43$ (m, 2H, H8), $1.34 - 1.16$ (m, 8H, H9/H10/H11/H12), 0.75 (t, $J=6.9$, 3H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +26.5$ (s). HRMS (ESI) $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 523.3237 u [M^+], gef. 523.3238 u.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54 - 7.45$ (m, 4H, H2), $7.37 - 7.29$ (m, 6H, H3/H4), 2.44 (dq, $J=13.7$, 6.9 , 1H, H5), 1.10 (d, $J=6.9$, 3H, H6), 1.06 (d, $J=6.9$, 3H, H6). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.68$ (d, $J=13.8$, C1), 133.67 (d, $J=19.0$, C2), 128.77 (C4), 128.40 (d, $J=7.1$, C3), 25.17 (d, $J=8.1$, 1H), 19.83 (d, $J=18.0$, 3H). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +1.8$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 229 ((M + H)⁺, 12), 228 ((M)⁺, 72), 213 ((M - CH₃)⁺, 4), 187 ((M - C₃H₇ + 2H)⁺, 5), 186 ((M - C₃H₇ + H)⁺, 37), 185 ((M - C₃H₇)⁺, 58), 184 ((M - C₃H₇ - H)⁺, 14), 183 ((M - C₃H₇ - 2H)⁺, 100), 152 ((M - Ph)⁺, 14), 109 ((M - Ph - C₃H₇ + H)⁺, 18), 108 ((M - Ph - C₃H₇)⁺, 73), 107 ((M - Ph - C₃H₇ - H)⁺, 25), 77 ((Ph)⁺, 5), 58 ((M - 2Ph - CH₃ - H)⁺, 5), 57 ((M - 2Ph - CH₃ - 2H)⁺, 4), 43 ((M - PPh₂)⁺, 14). **HRMS** (EI) C₁₅H₁₇P ber. 228.1068 u [M⁺], gef. 228.1062 u. **Aussehen**: weißer Feststoff. **Synthese**: entsprechend AAV /: Chromatographie (R_f 0.25 in 8 : 1 IH : EA) ; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 53 %.^[19]

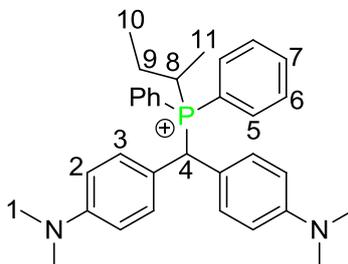


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.85 - 7.76$ (m, 2H), $7.73 - 7.57$ (m, 8H), 7.07 (dd, $J=8.8$, 1.6 , 4H, H3), 6.51 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.92 (d, $J=15.7$, 1H, H4), 2.85 (s, 12H, H1), $2.23 - 2.08$ (m, 1H, H8), 1.16 (d, $J=6.9$, 3H, H9), 1.11 (d, $J=6.9$, 3H, H9). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +34.2$ (s). **HRMS** (ESI) C₃₂H₃₈N₂P⁺ ber. 481.2767 u [M⁺], gef. 481.2772 u.

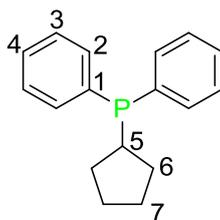


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.66 - 7.49$ (m, 4H, H2), $7.43 - 7.31$ (m, 6H, H3/H4), $2.41 - 2.24$ (m, 1H, H5), $1.75 - 1.57$ (m, 1H, H6), $1.43 - 1.25$ (m, 1H, H6), 1.11 (dd, $J=15.0$, 6.9 , 3H, H8), 1.06 (t, $J=7.3$, 3H, H7). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.64$ (dd, $J=15.4$, 14.4 , C1), 133.67 (dd, $J=25.9$, 18.9 , C2), 128.64 (d, $J=8.5$, C4), 128.33 (dd, $J=7.0$, 4.1 , C3), 31.87 (d, $J=9.3$, C5), 26.30 (d, $J=17.8$, C6), 15.75 (d, $J=16.3$, C8), 12.14 (d, $J=12.4$, C7). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.5$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 243 ((M + H)⁺, 10), 242 ((M)⁺, 51), 214 ((M - C₂H₅ + H)⁺, 33), 213 ((M - C₂H₅)⁺, 27), 186 ((M - C₄H₉ + H)⁺, 58), 185 ((M - C₄H₉)⁺, 32), 184 ((M - C₄H₉ - H)⁺, 19), 183 ((M - C₄H₉ - 2H)⁺, 100), 152 ((M - Ph - CH₃ + 2H)⁺, 21), 138 ((M - Ph - C₂H₅ + 2H)⁺, 18), 109 ((M - Ph - C₄H₉ + H)⁺, 29), 108 ((M - Ph - C₄H₉)⁺, 100), 107 ((M - Ph - C₄H₉ - H)⁺, 40), 78 ((Ph + H)⁺, 10), 77 ((Ph)⁺, 26). **HRMS** (EI) C₁₆H₁₉P ber. 242.1224 u [M⁺], gef.

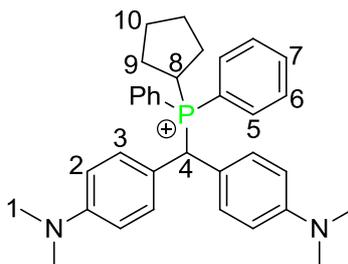
242.1212 u. **BP:** 136 – 138 °C (0.3 mbar). **Aussehen:** farblose Flüssigkeit. **Synthese:** entsprechend AAV I: zweifache Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 40 %.^[20]



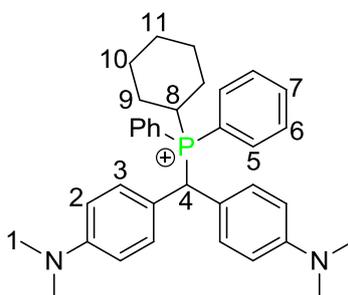
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 – 7.76 (m, 2H), 7.73 – 7.56 (m, 8H), 7.06 (d, *J*=8.8, 4H, H3), 6.52 (d, *J*=8.8, 4H, H2), 6.00 (d, *J*=15.8, H4), 2.85 (s, 12H, H1), 2.09 – 1.93 (m, 1H, H8), 1.32 – 1.20 (m, 2H, H9), 1.16 (dd, *J*=18.3, 6.9, 3H, H11), 0.88 (m, 3H, H10). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, CDCl₃): δ = +33.2 (s). **HRMS** (ESI) C₃₃H₄₀N₂P⁺ ber. 495.2924 u [M⁺], gef. 495.2929 u.



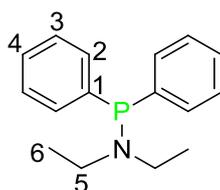
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 – 7.51 (m, 4H, H2), 7.42 – 7.34 (m, 6H, H3/H4), 2.66 (m, 1H, H5), 1.95 – 1.49 (m, 8H, H6/H7). **¹³C{¹H}-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.12 (d, *J*=18.4, C1), 133.28 (d, *J*=18.4, C2), 128.50 (s, C4), 128.28 (d, *J*=6.7, C3), 35.94 (d, *J*=8.2, C5), 31.07 (d, *J*=19.9, C6), 26.52 (d, *J*=7.5, C7). **³¹P{¹H}-NMR** (81 MHz, CDCl₃): δ = -2.7 (s). **MS** (EI, 70 eV) *m/z* (%): 255 ((M + H)⁺, 11), 254 ((M)⁺, 61), 253 ((M - H)⁺, 10), 214 ((M - Pr + 3H)⁺, 12), 213 ((M - Pr + 2H)⁺, 87), 187 ((PPh₂ + 2H)⁺, 9), 186 ((PPh₂ + H)⁺, 49), 185 ((PPh₂)⁺, 14), 184 ((PPh₂ - H)⁺, 9), 183 ((PPh₂ - 2H)⁺, 67), 109 ((PPh + H)⁺, 15), 108 ((PPh)⁺, 100), 107 ((PPh - H)⁺, 26), 78 ((Ph + H)⁺, 4), 77 ((Ph)⁺, 4), 69 ((C₅H₉)⁺, 4), 67 ((C₅H₉ - 2H)⁺, 7). **HRMS** (EI) C₁₇H₁₉P ber. 254.1224 u [M⁺], gef. 254.1218 u. **BP:** 152 – 154 °C (0.2 mbar). **Aussehen:** farblose Flüssigkeit. **Synthese:** entsprechend AAV I: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute bis zu 80 %.^[12]



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.85 - 7.73$ (m, 2H), $7.73 - 7.56$ (m, 8H), 7.08 (dd, $J=8.8, 1.7$, 4H, H3), 6.51 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.86 (d, $J=16.1$, 1H, H4), 2.85 (s, 12H, H1), $2.13 - 1.94$ (m, 2H), $1.74 - 1.52$ (m, 3H), $1.52 - 1.37$ (m, 2H), $1.23 - 1.06$ (m, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +33.6$ (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 507.2924 u [M^+], gef. 507.2925 u.

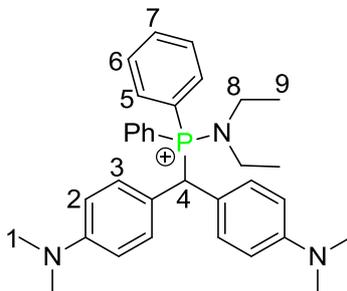


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84 - 7.78$ (m, 2H), $7.71 - 7.64$ (m, 4H), $7.63 - 7.57$ (m, 4H), 7.05 (dd, $J=8.9, 1.7$, 4H, H3), 6.50 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.92 (d, $J=15.7$, 1H, H4), 2.85 (s, 12H, H1), 2.44 (d, $J=10.7$, 1H, H8), $2.15 - 2.06$ (m, 2H), $1.81 - 1.69$ (m, 2H), $1.62 - 1.53$ (m, 1H), $1.30 - 1.13$ (m, 2H), $1.03 - 0.85$ (m, 3H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +29.4$ (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 521.3080 u [M^+], gef. 521.3080 u.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56 - 7.48$ (m, 4H, H2), $7.46 - 7.37$ (m, 6H, H3/H4), 3.18 (dq, $J=9.6, 7.1$, 4H, H5), 1.05 (q, $J=7.0$, 6H, H6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.48$ (d, $J=14.5$, C1), 132.02 (d, $J=19.8$, C2), 128.23 (s, C4), 128.13 (d, $J=5.8$, C3), 44.45 (d, $J=15.5$, C5), 14.60 (d, $J=3.1$, C6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +61.8$. **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 258 (($\text{M} + \text{H}$) $^+$, 19), 257 ((M) $^+$, 36), 228 (($\text{M} - \text{Et}$) $^+$, 7), 214 (($\text{M} - \text{Et} - \text{Me} + \text{H}$) $^+$, 25), 202 (($\text{M} - 2\text{Et} + 3\text{H}$) $^+$, 24), 201 (($\text{M} - 2\text{Et} + 2\text{H}$) $^+$, 100), 186 (($\text{M} - \text{NEt}_2 + \text{H}$) $^+$, 13), 185 (($\text{M} - \text{NEt}_2$) $^+$, 50), 184 (($\text{M} - \text{NEt}_2 - \text{H}$) $^+$, 8), 180 (($\text{M} - \text{Ph}$) $^+$, 8), 166 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{Me} + \text{H}$) $^+$, 30), 152 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{Et} + \text{H}$) $^+$, 8), 109 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{NEt}_2 + \text{H}$) $^+$, 22), 108 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{NEt}_2$) $^+$, 21), 107 (($\text{M} - \text{Ph} - \text{NEt}_2 - \text{H}$) $^+$, 12), 78 (($\text{Ph} + \text{H}$) $^+$, 6), 77 ((Ph) $^+$, 26), 72 ((NEt_2) $^+$, 82). **HRMS** (EI) $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{P}$ ber. 257.1333 u [M^+], gef.

257.1333 u. IR^{21} : -. **BP**: 136 – 138 °C (0.2 mbar). **Aussehen**: farblose Flüssigkeit. **Synthese**: entsprechend AAV I^{22} : Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 39 %.^[21]



1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 – 7.74 (m, 2H), 7.70 – 7.62 (m, 8H), 6.92 (dd, $J=8.9, 1.8$, 4H, H3), 6.46 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 6.01 (d, $J=19.9$, 1H, H4), 3.21 – 3.08 (m, 4H, H8), 2.84 (s, 12H, H1), 0.74 (t, $J=7.0$, 6H). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ = +47.4 (s), +33.5 (s).²³ HRMS (ESI) $C_{33}H_{41}N_3P^+$ ber. 510.3033 u [M^+], gef. 510.3031 u.

4.2.3 Dialkylarylphosphane

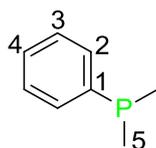
Nachfolgend wird die allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Dialkylphenylphosphanen beschrieben. Sofern nicht anderweitig vermerkt, wird diese für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Phosphane verwendet. Die analytischen Daten der jeweiligen Phosphanen werden durch Anmerkungen bzgl. der Reinigung, der Ausbeute und des Aussehens ergänzt. Generell zeigt sich, dass Ausbeuten durch Vergrößerung der Ansatzgröße gesteigert werden können. Der Ausbeuteoptimierung wird keine Aufmerksamkeit geschenkt.

AAV I: Zu einer eisgekühlten Lösung von 2.4 Äquivalenten der entsprechenden Organolithium- (R-Li) oder Organomagnesiumverbindung (R-MgCl) in THF (Konzentration 0.5 mol/L) gibt man tropfenweise 1.0 Äquivalente von $PPhCl_2$. Nach einer halben Stunde wird die Temperatur für zwei Stunden auf Raumtemperatur erhöht, bevor für weitere zwei Stunden bis zum Sieden erhitzt wird. Nicht abreagierte Metallorganyle werden durch Zugabe einer geringen Menge Wasser vernichtet. Danach entfernt man das Lösemittel unter vermindertem Druck, wobei zuvor auf Peroxide getestet wird. Das verbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen. Nun erfolgt dreimaliges Waschen gegen Wasser, gefolgt von einer Rückextraktion der vereinigten wässrigen Phasen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nun wird das Lösemittel der organischen Phase unter vermindertem Druck entfernt, bevor eine Reinigung mittels Destillation oder Chromatographie erfolgt.

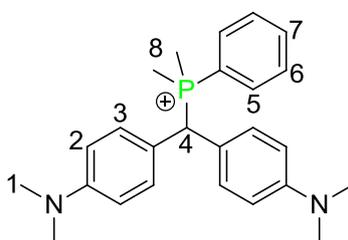
²¹ Aufgrund der erwarteten hohen Cancerogenität (vgl. HMPT(-Derivate)) wird auf eine IR-Messung verzichtet.

²² Keine Verwendung von Metallorganylen, jedoch 2.5 Äquivalente des Diethylamins.

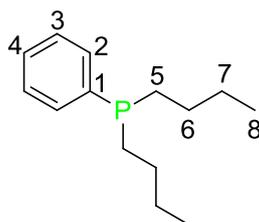
²³ Die Existenz zweier Signale kann nicht gedeutet werden.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58 - 7.50$ (m, 2H, H2), $7.45 - 7.32$ (m, 3H, H3/H4), 1.38 (d, $J=2.7$, 6H, H5). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.58$ (d, $J=13.3$, C1), 130.58 (d, $J=17.3$, C2), 128.36 (d, $J=6.1$, C3), 128.03 (s, C4), 14.59 (d, $J=12.9$, C5). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -45.1$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 139 ((M + H)⁺, 17), 138 ((M)⁺, 100), 124 ((M - Me + H)⁺, 10), 123 ((M - Me)⁺, 59), 122 ((M - Me - H)⁺, 8), 121 ((M - Me - 2H)⁺, 48), 109 ((M - 2Me + 2H)⁺, 3), 107 ((M - 2Me - 2H)⁺, 5), 77 ((Ph)⁺, 2). **HRMS** (EI) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{P}$ ber. 138.0598 u [M^+], gef. 138.0600 u. **BP**: $55 - 70$ °C (0.6 mbar).²⁴ **Aussehen**: farblose Flüssigkeit. **Synthese**: entsprechend AAV I: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 43 %.^[22]

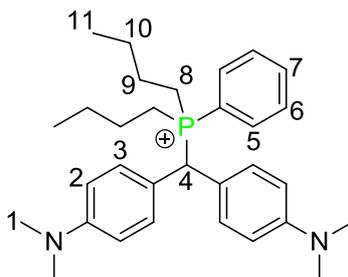


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.79 - 7.70$ (m, 1H, H7), 7.58 (tdd, $J=7.5, 4.7, 2.9$, 2H, H5/H6), $7.41 - 7.32$ (m, 2H, H5/H6), 7.11 (dd, $J=7.8, 2.0$, 4H), 6.61 (d, $J=8.7$, 4H, H2), 5.31 (d, $J=18.7$, 1H, H4), 2.92 (s, 12H, H1), 2.09 (d, $J=13.2$, 6H, H8). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +23.5$ (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 391.2298 u [M^+], gef. 391.2302 u.

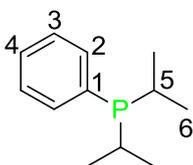


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.57 - 7.49$ (m, 2H, H2), $7.41 - 7.29$ (m, 3H, H3/H4), $1.77 - 1.62$ (4H, H5), $1.49 - 1.28$ (m, 8H, H6/H7), $0.96 - 0.82$ (m, 6H, H8). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.17$ (d, $J=15.2$, C1), 132.26 (d, $J=18.6$, C2), 128.42 (d, $J=0.7$, C4), 128.13 (d, $J=6.8$, C3), 28.03 (d, $J=24.8$, C5), 28.01 (s, C7), 24.29 (d, $J=11.8$, C6), 13.71 (s, C8). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -23.8$ (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 222 ((M)⁺, 8), 210 ((M - Me + 3H)⁺, 14), 209 ((M - Me + 2H)⁺, 100), 196 ((M - Et + 3H)⁺, 32), 195 ((M - Et + 2H)⁺, 9), 193 ((M - Et)⁺, 10), 182 ((M - Pr + 3H)⁺, 63), 181 ((M - Pr + 2H)⁺, 38), 180 ((M - Pr + H)⁺, 12), 167 ((M - Bu + 2H)⁺, 21), 166 ((M - Bu + H)⁺, 36), 109 ((M - 2Bu + H)⁺, 29), 108 ((M - 2Bu)⁺, 9), 77 ((Ph)⁺, 12). **HRMS** (EI) $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{P}$ ber. 222.1537 u [M^+], gef. 222.1526 u. **BP**: $116 - 118$ °C (0.05 mbar). **Aussehen**: farblose Flüssigkeit. **Synthese**: entsprechend AAV I: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 63 %.^[17]

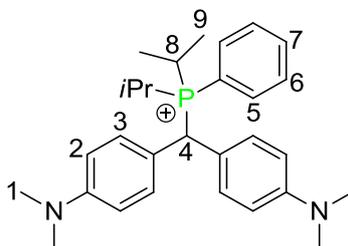
²⁴ Aufgrund einer sehr geringen Menge an Destillat kann der exakte Siedepunkt nicht angegeben werden.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 (dd, $J=7.5, 5.8$, 1H), 7.63 (td, $J=7.8, 3.2$, 2H), 7.33 – 7.22 (m, 2H), 7.10 (dd, $J=8.9, 1.8$, 4H, H3), 6.62 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.29 (d, $J=17.2$, 1H, H4), 2.93 (s, 12H, H1), 2.68 (dd, $J=25.3, 13.6$, 2H, H8), 2.24 (dd, $J=25.4, 12.6$, 2H, H8), 1.69 – 1.25 (m, 8H, H9/H10), 0.88 (t, $J=7.1$, 6H, H11). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = +28.2 (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 475.3237 u [M^+], gef. 475.3241 u.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.54 – 7.39 (m, 2H), 7.37 – 7.14 (m, 3H), 2.19 – 1.98 (m, 2H, H5), 1.09 (ddd, $J=15.0, 7.0, 1.0$, 6H, H6), 0.92 (ddd, $J=11.3, 6.9, 1.0$, 6H, H6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 134.63 (d, $J=17.8$, C1), 134.17 (d, $J=18.6$, C2), 128.44 (d, $J=1.0$, C4), 127.45 (d, $J=7.1$, C3), 22.42 (d, $J=11.6$, C5), 19.55 (d, $J=18.3$, C6), 18.44 (d, $J=8.6$, C6). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = 12.0 (s). **MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 195 ($(\text{M} + \text{H})^+$, 10), 194 ($(\text{M})^+$, 60), 152 ($(\text{M} - i\text{Pr} + \text{H})^+$, 44), 151 ($(\text{M} - i\text{Pr})^+$, 18), 137 ($(\text{M} - i\text{Pr} - \text{Me} + \text{H})^+$, 5), 121 ($(\text{M} - i\text{Pr} - 2\text{Me})^+$, 110), 110 ($(\text{M} - 2i\text{Pr} + 2\text{H})^+$, 69), 109 ($(\text{M} - 2i\text{Pr} + \text{H})^+$, 110), 108 ($(\text{M} - 2i\text{Pr})^+$, 44), 107 ($(\text{M} - 2i\text{Pr} - \text{H})^+$, 15), 79 ($(\text{Ph} + 2\text{H})^+$, 5), 78 ($(\text{Ph} + \text{H})^+$, 10), 77 ($(\text{Ph})^+$, 9), 74 ($(\text{M} - \text{Ph} - i\text{Pr})^+$, 6), 43 ($(i\text{Pr})^+$, 27), 42 ($(i\text{Pr} - \text{H})^+$, 5), 41 ($(i\text{Pr} - 2\text{H})^+$, 30). **HRMS** (EI) $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{P}$ ber. 194.1224 u [M^+], gef. 194.1218 u. **BP**: 85 – 100 °C (0.2 mbar).²⁵ **Aussehen**: farblose Flüssigkeit. **Synthese**: entsprechend AAV I: Destillation; im Einklang mit publizierten Daten; Ausbeute 61 %.^[23]



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 7.83 – 7.78 (m, 1H), 7.65 (td, $J=7.9, 3.2$, 2H), 7.33 (dd, $J=17.8, 9.5$, 2H), 6.98 (dd, $J=7.4, 1.3$, 4H, H3), 6.56 (d, $J=8.8$, 4H, H2), 5.19 (dd, $J=19.0, 9.4$, 1H, H4), 2.88 (s, 12H, H1), 2.14 (m, 2H, H8), 1.61 (dd, $J=16.4, 7.2$, 6H, H9), 1.28 (dd, 16.1, 7.4, 6H, H9). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = +33.5 (s). **HRMS** (ESI) $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{P}^+$ ber. 447.2924 u [M^+], gef. 447.2930 u.

²⁵ Aufgrund einer sehr geringen Menge an Destillat kann der exakte Siedepunkt nicht angegeben werden.

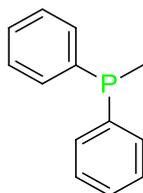
Literatur:

- [1] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [2] V. K. Aggarwal, S. Y. Fulford, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1706–1708.
- [3] S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, C. Lee, J. Pahle, N. Simus, M. Singhal, L. Xu, P. Mendes, U. Kummer, *Bioinformatics* **2006**, *22*, 3067–3074.
- [4] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [5] B. Maryasin, *Dissertation LMU München* **2011**.
- [6] Y. Liu, *Dissertation LMU München* **2011**.
- [7] I. T. Raheem, E. N. Jacobson, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1701–1708.
- [8] C. Lindner, R. Tandon, Y. Liu, B. Maryasin, H. Zipse, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3210–3218.
- [9] R. Streck, A. J. Barnes, *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1049–1057.
- [10] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333–3336.
- [11] B. Kempf, *Dissertation LMU München* **2003**.
- [12] J. Tong, S. Liu, S. Zhang, S. Z. Li, *Spectrochim. Acta A* **2007**, *67*, 837–846.
- [13] S. M. Cairns, W. E. McEwen, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 9–19.
- [14] W. N. Chou, M. Pomerantz, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2762–2769.
- [15] C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.
- [16] K. Diemert, T. Hahn, W. Kuchen, Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. **1991**, *60*, 287–294.
- [17] G. A. Gray, S. E. Cremer, K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2109–2118.
- [18] M. Nechab, E. Le Gall, M. Troupel, J.-Y. Nédélec, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1809–1813.
- [19] S. O. Grim, W. McFarlane, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2071–2074.
- [20] J. T. Mattiza, J. G. G. Fohrer, H. Duddeck, M. G. Gardiner, A. Ghanem, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6542–6550.
- [21] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 169–178.
- [22] P. J. Desrochers, K. W. Nebesny, M. J. LaBarre, S. E. Lincoln, T. M. Loehr, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9193–9200.
- [23] M. Amatore, C. Gosmini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5848–5852.

5. Anhang kinetischer und theoretischer Daten

5.1 Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

Nachfolgend sollen alle erhaltenen Daten bzgl. der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden. Hierbei werden sowohl Tabellen mit den reinen Daten als auch Grafiken, die sich aus den Daten ergeben, verwendet. Zu Beginn werden die Ergebnisse der Messungen aufgeführt, die für die Ermittlung der Nucleophilie-Parameter notwendig sind.



Tab. 56 Reaktion von PPh₂Me (**P77**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	6.212 · 10 ⁻⁶	1.617 · 10 ⁻⁴	26	0.27
2	6.212 · 10 ⁻⁶	2.310 · 10 ⁻⁴	37	0.74
3	6.212 · 10 ⁻⁶	3.696 · 10 ⁻⁴	60	1.63
4	6.212 · 10 ⁻⁶	4.389 · 10 ⁻⁴	71	2.07

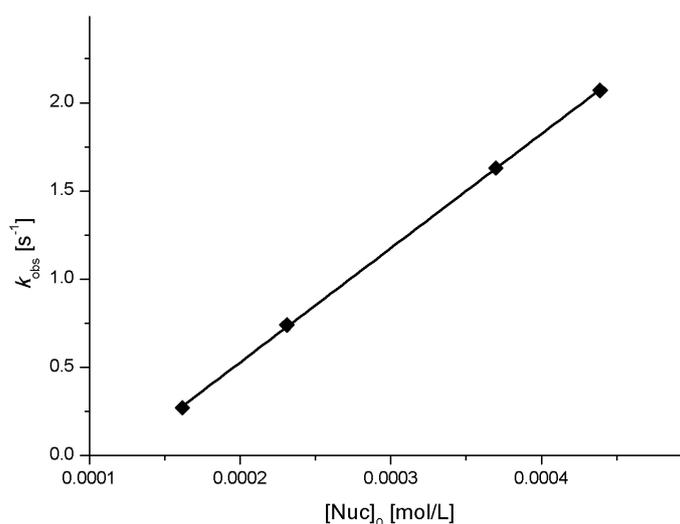
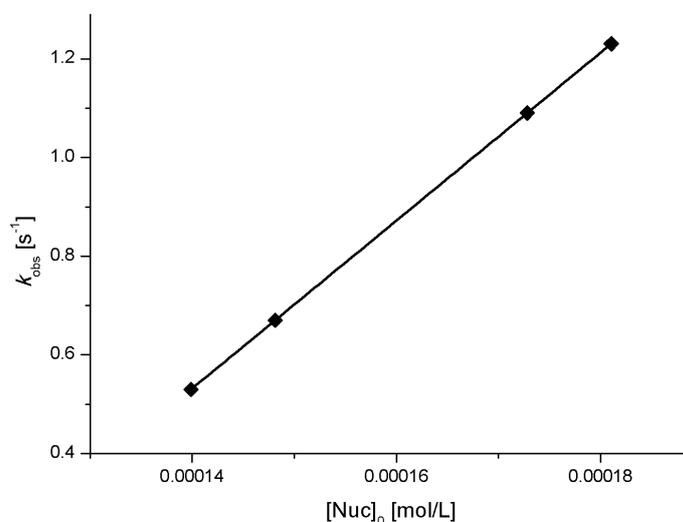


Abb. 118 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 56): $y = 6.479 \cdot 10^3 [\text{P77}] - 0.768$ ($R^2 = 0.9998$).

Tab. 57 Reaktion von PPh₂Me (**P77**) mit **ind** in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	8.797 · 10 ⁻⁶	1.399 · 10 ⁻⁴	16	0.53
2	8.797 · 10 ⁻⁶	1.481 · 10 ⁻⁴	17	0.67
3	8.797 · 10 ⁻⁶	1.728 · 10 ⁻⁴	20	1.09
4	8.797 · 10 ⁻⁶	1.893 · 10 ⁻⁴	21	1.23

**Abb. 119** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 57): $y = 1.701 \cdot 10^4 [\text{P77}] - 1.850$ ($R^2 = 1.0000$).**Tab. 58** Reaktion von PPh₂Me (**P77**) mit **pyr** in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	1.713 · 10 ⁻⁵	1.968 · 10 ⁻⁴	11	9.79
2	1.713 · 10 ⁻⁵	2.952 · 10 ⁻⁴	17	18.58
3	1.713 · 10 ⁻⁵	3.936 · 10 ⁻⁴	23	24.42
4	1.713 · 10 ⁻⁵	4.920 · 10 ⁻⁴	29	31.46
5	1.713 · 10 ⁻⁵	6.888 · 10 ⁻⁴	40	46.49

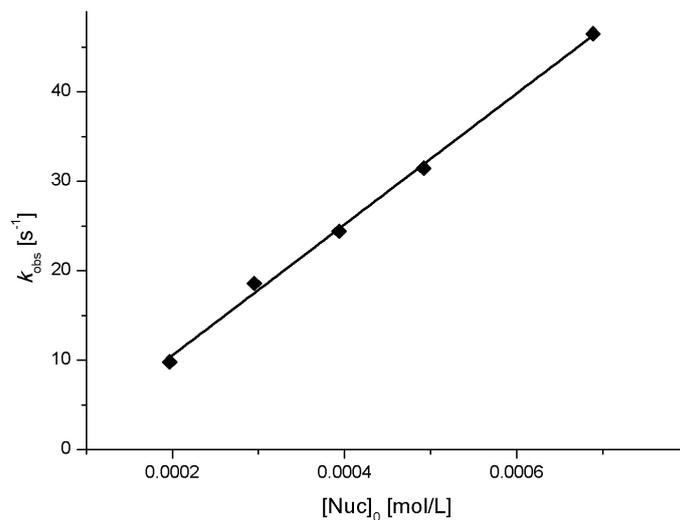
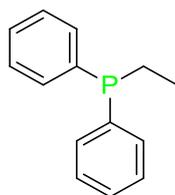


Abb. 120 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 58): $y = 7.322 \cdot 10^4 [\text{P77}] - 4.110$ ($R^2 = 0.9970$).



Tab. 59 Reaktion von PPh₂Et (**P78**) mit **ind** in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$8.787 \cdot 10^{-6}$	$1.958 \cdot 10^{-4}$	22	2.89
2	$8.787 \cdot 10^{-6}$	$2.252 \cdot 10^{-4}$	26	3.28
3	$8.787 \cdot 10^{-6}$	$2.839 \cdot 10^{-4}$	32	4.06
4	$8.787 \cdot 10^{-6}$	$3.133 \cdot 10^{-4}$	37	4.44

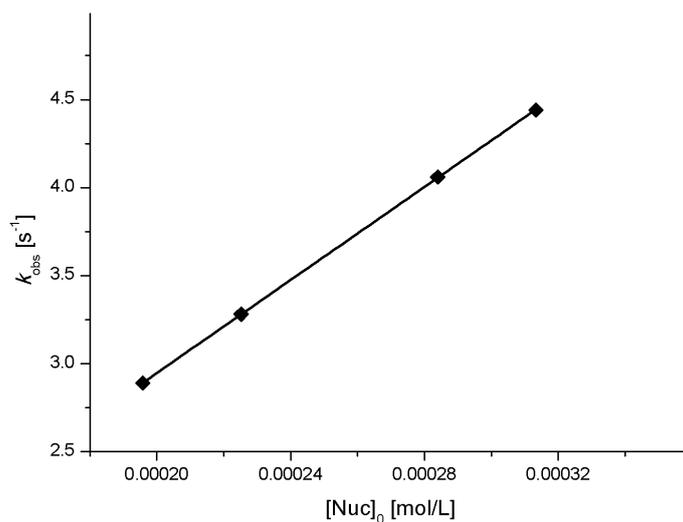


Abb. 121 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 56): $y = 1.321 \cdot 10^4 [\text{P78}] - 0.305$ ($R^2 = 1.0000$).

Tab. 60 Reaktion von PPh₂Et (P78) mit thq in DCM (20.0 °C, $\lambda = 628$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$9.708 \cdot 10^{-6}$	$1.565 \cdot 10^{-4}$	16	5.14
2	$9.708 \cdot 10^{-6}$	$2.738 \cdot 10^{-4}$	28	8.75
3	$9.708 \cdot 10^{-6}$	$3.911 \cdot 10^{-4}$	40	12.38

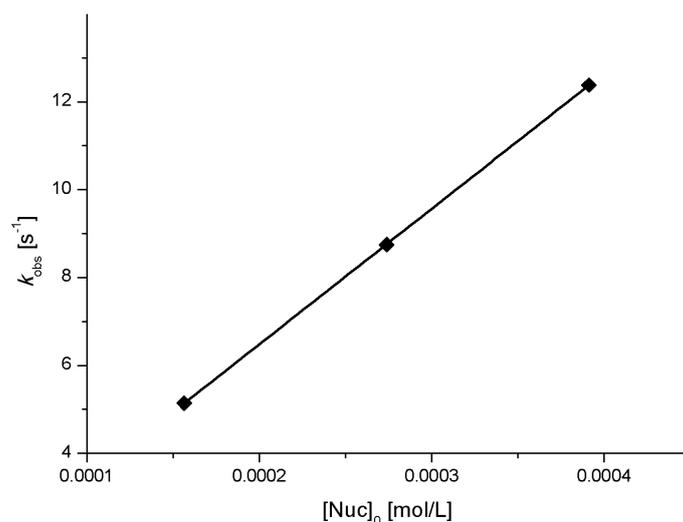
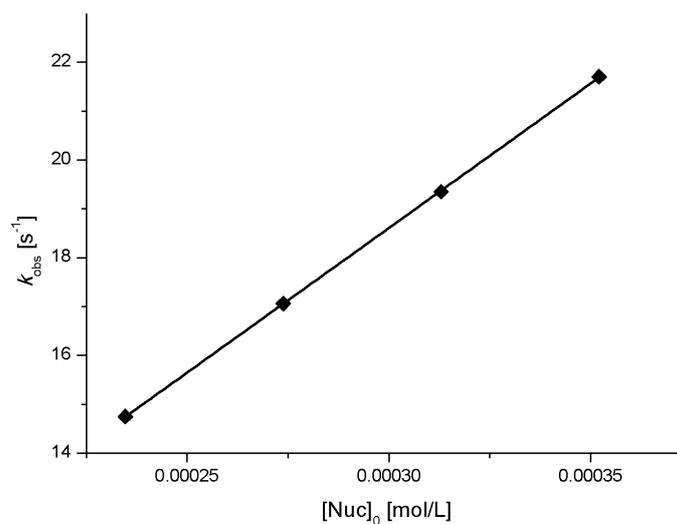
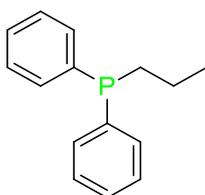


Abb. 122 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 60): $y = 3.085 \cdot 10^4 [\text{P78}] + 0.310$ ($R^2 = 1.0000$).

Tab. 61 Reaktion von PPh₂Et (**P78**) mit pyr in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	9.280 · 10 ⁻⁶	2.347 · 10 ⁻⁴	25	14.75
2	9.280 · 10 ⁻⁶	2.738 · 10 ⁻⁴	30	17.06
3	9.280 · 10 ⁻⁶	3.129 · 10 ⁻⁴	34	19.35
4	9.280 · 10 ⁻⁶	3.520 · 10 ⁻⁴	38	21.70

**Abb. 123** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 61): $y = 5.916 \cdot 10^4 [\text{P78}] + 0.860$ ($R^2 = 1.0000$).**Tab. 62** Reaktion von PPh₂nPr (**P79**) mit lil in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	1.192 · 10 ⁻⁵	3.071 · 10 ⁻⁴	26	0.45
2	1.192 · 10 ⁻⁵	3.707 · 10 ⁻⁴	31	0.54
3	1.192 · 10 ⁻⁵	4.342 · 10 ⁻⁴	36	0.64

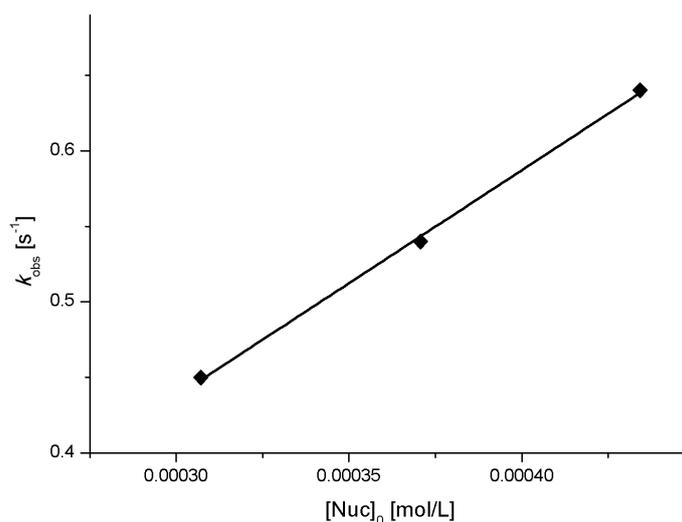


Abb. 124 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 62): $y = 1.495 \cdot 10^3 [\text{P79}] - 0.011$ ($R^2 = 0.9982$).

Tab. 63 Reaktion von PPh₂nPr (P79) mit thq in DCM (20.0 °C, $\lambda = 628$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$2.869 \cdot 10^{-4}$	34	9.74
2	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$3.443 \cdot 10^{-4}$	40	11.11
3	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$4.017 \cdot 10^{-4}$	47	12.07
4	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$4.591 \cdot 10^{-4}$	54	13.09
5	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$5.165 \cdot 10^{-4}$	60	14.48
6	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$5.739 \cdot 10^{-4}$	67	15.84
7	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$6.313 \cdot 10^{-4}$	74	16.94
8	$8.566 \cdot 10^{-6}$	$6.887 \cdot 10^{-4}$	80	18.04

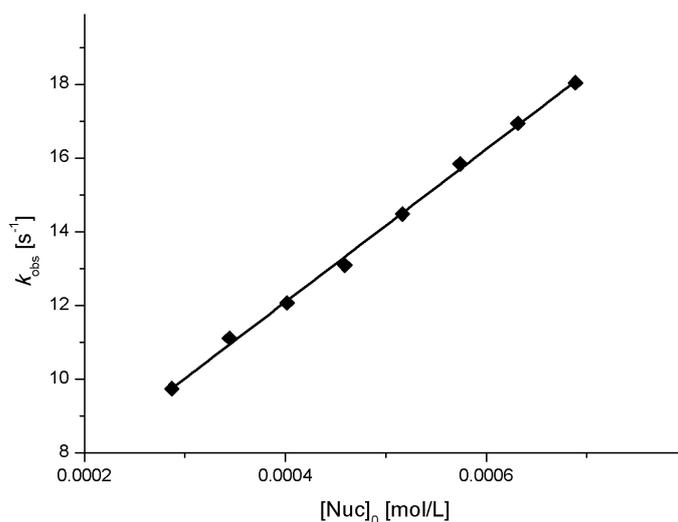


Abb. 125 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 63): $y = 2.073 \cdot 10^4 [\text{P79}] + 3.800$ ($R^2 = 0.9978$).

Tab. 64 Reaktion von PPh₂nPr (P79) mit pyr in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$9.688 \cdot 10^{-6}$	$1.057 \cdot 10^{-4}$	11	2.32
2	$9.688 \cdot 10^{-6}$	$1.585 \cdot 10^{-4}$	16	4.56
3	$9.688 \cdot 10^{-6}$	$2.113 \cdot 10^{-4}$	22	6.64

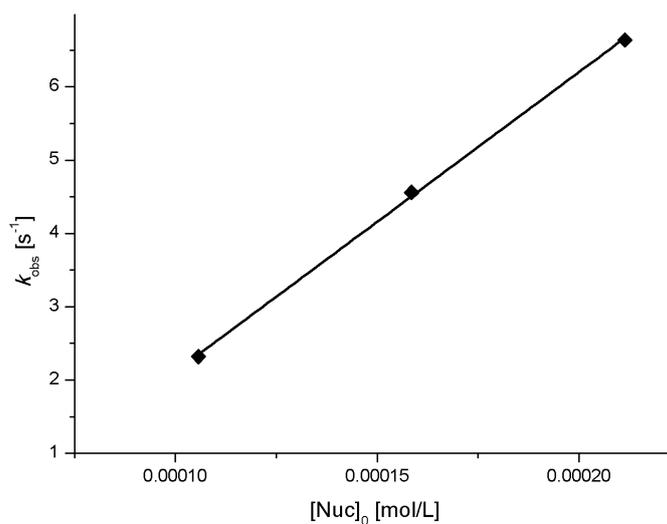
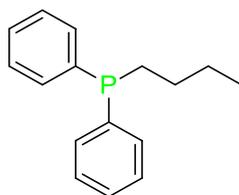


Abb. 126 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 64): $y = 4.088 \cdot 10^4 [\text{P79}] - 1.973$ ($R^2 = 0.9991$).



Tab. 65 Reaktion von PPh₂nBu (**P80**) mit **liI** in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	1.023 · 10 ⁻⁵	3.077 · 10 ⁻⁴	30	0.41
2	1.023 · 10 ⁻⁵	3.461 · 10 ⁻⁴	34	0.48
3	1.023 · 10 ⁻⁵	3.846 · 10 ⁻⁴	38	0.53
4	1.023 · 10 ⁻⁵	4.230 · 10 ⁻⁴	41	0.57
5	1.023 · 10 ⁻⁵	4.615 · 10 ⁻⁴	45	0.63

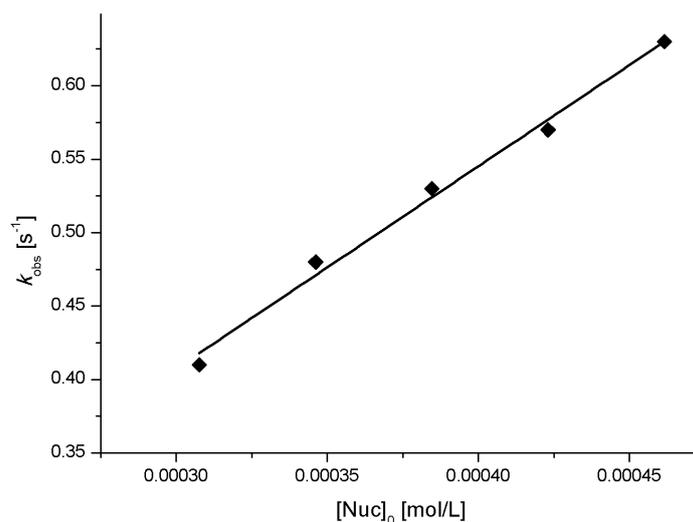


Abb. 127 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 65): $y = 1.378 \cdot 10^3 [\text{P80}] - 0.006$ ($R^2 = 0.9892$).

Tab. 66 Reaktion von PPh₂nBu (**P80**) mit **juI** in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	8.777 · 10 ⁻⁶	2.692 · 10 ⁻⁴	31	0.93
2	8.777 · 10 ⁻⁶	3.077 · 10 ⁻⁴	35	1.05
3	8.777 · 10 ⁻⁶	4.615 · 10 ⁻⁴	53	1.56

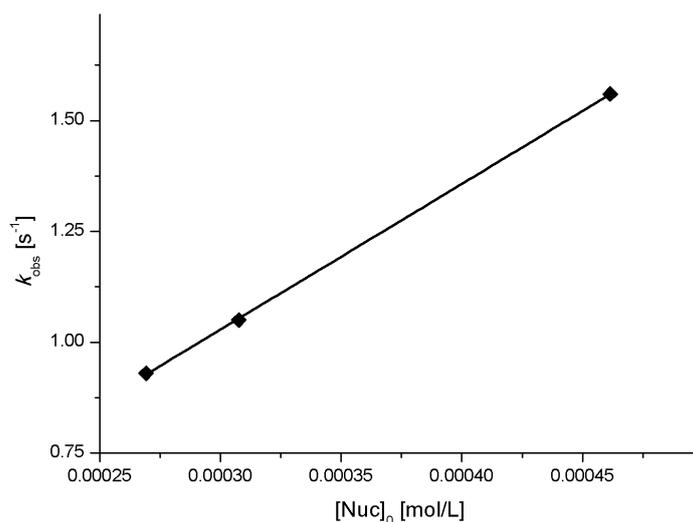


Abb. 128 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 66): $y = 3.287 \cdot 10^3 [\text{P80}] + 0.042$ ($R^2 = 0.9998$).

Tab. 67 Reaktion von PPh_2nBu (**P80**) mit **pyr** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 620$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$9.637 \cdot 10^{-6}$	$2.308 \cdot 10^{-4}$	24	3.97
2	$9.637 \cdot 10^{-6}$	$3.461 \cdot 10^{-4}$	36	8.50
3	$9.637 \cdot 10^{-6}$	$3.846 \cdot 10^{-4}$	40	10.02

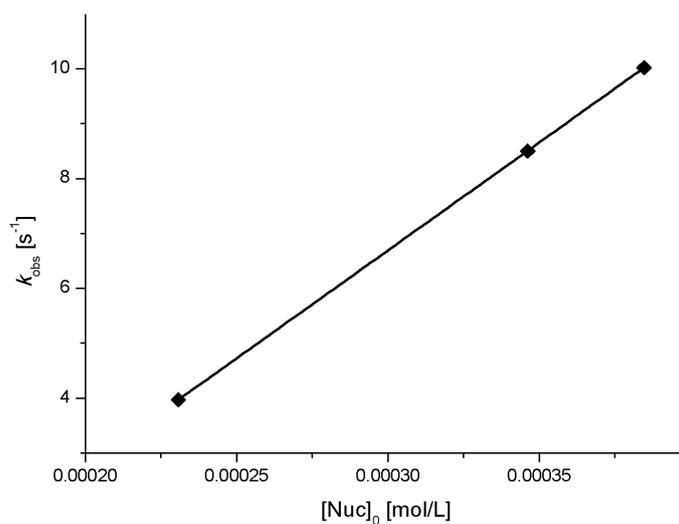
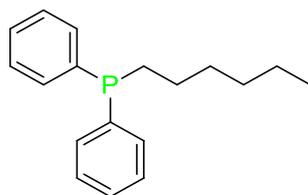


Abb. 129 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 67): $y = 3.931 \cdot 10^4 [\text{P80}] - 5.103$ ($R^2 = 1.0000$).



Tab. 68 Reaktion von PPh₂nHex (**P82**) mit **lii** in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	2.537 · 10 ⁻⁶	1.346 · 10 ⁻⁴	53	0.30
2	9.637 · 10 ⁻⁶	1.548 · 10 ⁻⁴	61	0.32
3	9.637 · 10 ⁻⁶	1.750 · 10 ⁻⁴	69	0.34
4	9.637 · 10 ⁻⁶	1.952 · 10 ⁻⁴	77	0.36

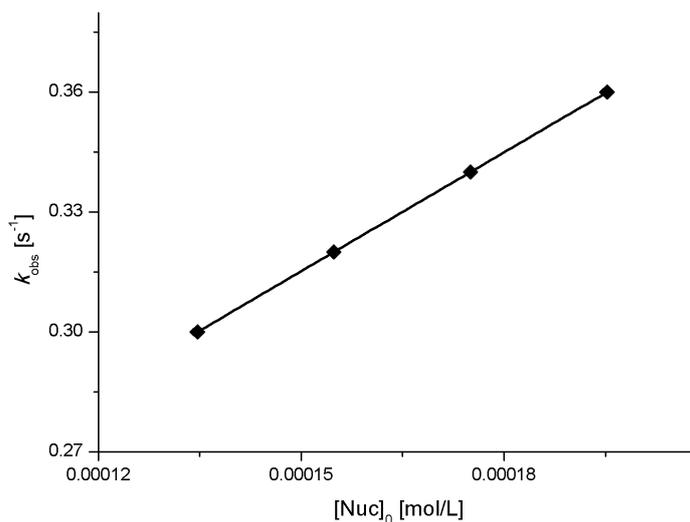


Abb. 130 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 68): $y = 9.903 \cdot 10^2 [\text{P82}] + 0.167$ ($R^2 = 1.0000$).

Tab. 69 Reaktion von PPh₂nHex (**P82**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	4.321 · 10 ⁻⁶	2.238 · 10 ⁻⁴	52	1.27
2	4.321 · 10 ⁻⁶	2.574 · 10 ⁻⁴	60	1.33
3	4.321 · 10 ⁻⁶	3.581 · 10 ⁻⁴	83	1.59
4	4.321 · 10 ⁻⁶	3.916 · 10 ⁻⁴	91	1.67

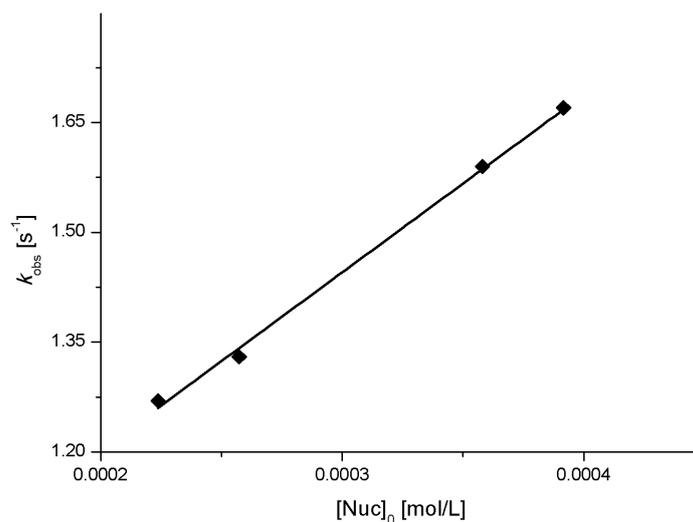


Abb. 131 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 69): $y = 2.426 \cdot 10^3 [\text{P82}] + 0.718$ ($R^2 = 0.9949$).

Tab. 70 Reaktion von PPh₂nHex (P82) mit ind in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	9.533 · 10 ⁻⁶	1.144 · 10 ⁻⁴	12	1.66
2	9.533 · 10 ⁻⁶	1.346 · 10 ⁻⁴	14	1.79
3	9.533 · 10 ⁻⁶	1.548 · 10 ⁻⁴	16	1.94
4	9.533 · 10 ⁻⁶	1.750 · 10 ⁻⁴	18	2.05
5	9.533 · 10 ⁻⁶	2.154 · 10 ⁻⁴	23	2.29

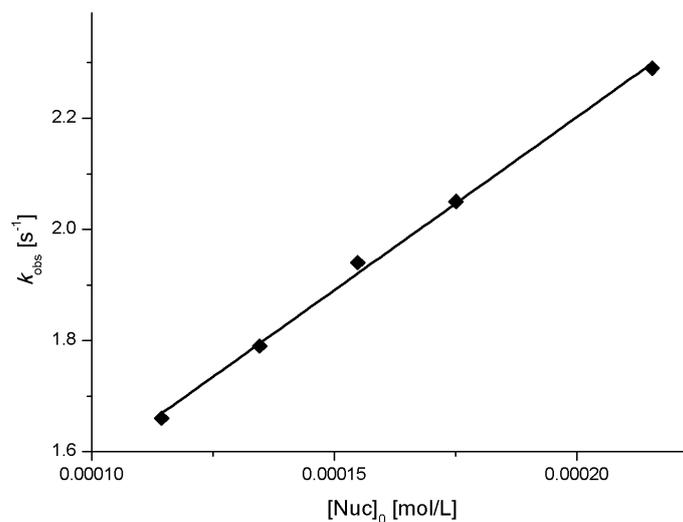
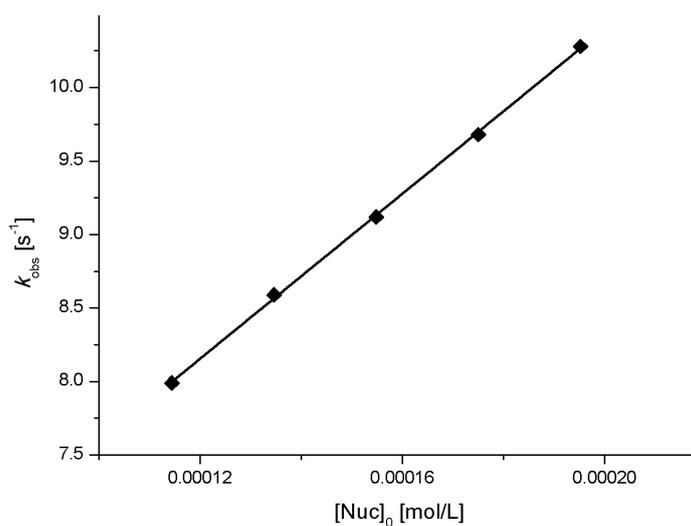
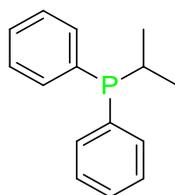


Abb. 132 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 70): $y = 6.236 \cdot 10^3 [\text{P82}] + 0.955$ ($R^2 = 0.9969$).

Tab. 71 Reaktion von PPh₂nHex (**P82**) mit pyr in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	8.321 · 10 ⁻⁶	1.144 · 10 ⁻⁴	14	7.99
2	8.321 · 10 ⁻⁶	1.346 · 10 ⁻⁴	16	8.59
3	8.321 · 10 ⁻⁶	1.548 · 10 ⁻⁴	19	9.12
4	8.321 · 10 ⁻⁶	1.750 · 10 ⁻⁴	21	9.68
5	8.321 · 10 ⁻⁶	1.952 · 10 ⁻⁴	23	10.28

**Abb. 133** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 71): $y = 2.807 \cdot 10^4 [\text{P82}] + 4.785$ ($R^2 = 0.9994$).**Tab. 72** Reaktion von PPh₂iPr (**P89**) mit jul in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	4.591 · 10 ⁻⁶	7.028 · 10 ⁻⁵	15	0.69
2	4.591 · 10 ⁻⁶	7.945 · 10 ⁻⁵	17	0.72
3	4.591 · 10 ⁻⁶	9.778 · 10 ⁻⁵	21	0.80
4	4.591 · 10 ⁻⁶	1.161 · 10 ⁻⁴	25	0.87

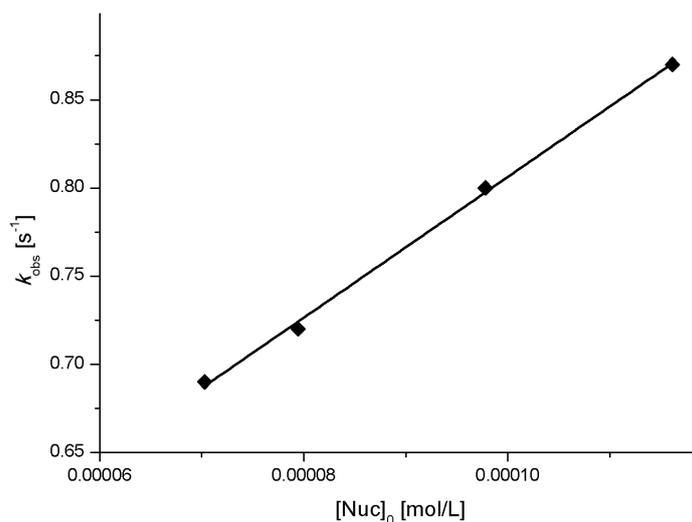


Abb. 134 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 72): $y = 3.994 \cdot 10^3 [\text{P89}] + 0.407$ ($R^2 = 0.9977$).

Tab. 73 Reaktion von PPh₂iPr (P89) mit ind in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$3.000 \cdot 10^{-4}$	53	3.44
2	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$3.200 \cdot 10^{-4}$	56	3.69
3	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$3.400 \cdot 10^{-4}$	60	3.97
4	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$3.600 \cdot 10^{-4}$	53	4.16
5	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$3.800 \cdot 10^{-4}$	67	4.35
6	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$4.000 \cdot 10^{-4}$	70	4.66
7	$5.711 \cdot 10^{-6}$	$4.400 \cdot 10^{-4}$	77	5.11

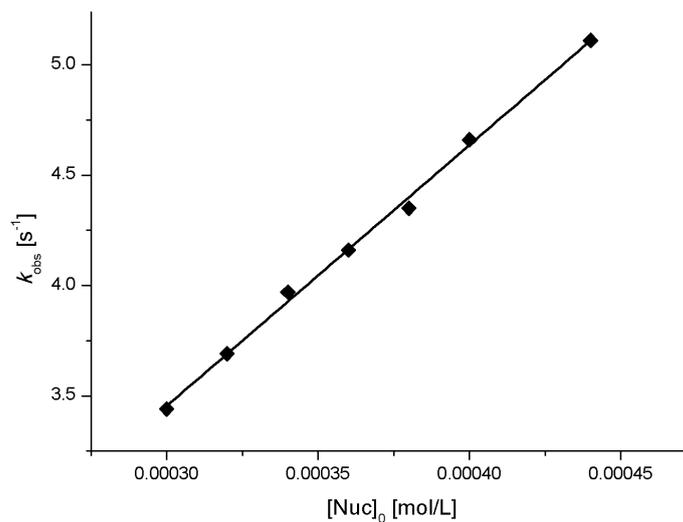


Abb. 135 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 73): $y = 6.479 \cdot 10^3 [\text{P89}] - 0.093$ ($R^2 = 0.9969$).

Tab. 74 Reaktion von PPh_2iPr (**P89**) mit **pyr** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 620$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$3.000 \cdot 10^{-4}$	73	17.61
2	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$3.200 \cdot 10^{-4}$	77	18.51
3	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$3.400 \cdot 10^{-4}$	82	19.78
4	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$3.600 \cdot 10^{-4}$	87	20.90
5	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$3.800 \cdot 10^{-4}$	92	22.21
6	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$4.000 \cdot 10^{-4}$	97	23.46
7	$4.130 \cdot 10^{-6}$	$4.400 \cdot 10^{-4}$	107	25.98

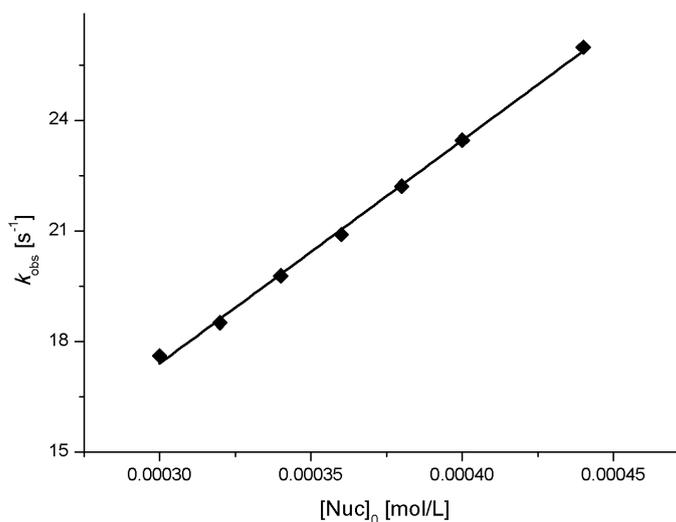
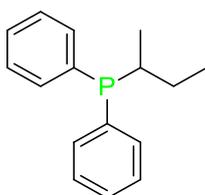


Abb. 136 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 74): $y = 6.056 \cdot 10^4 [\text{P89}] - 0.764$ ($R^2 = 0.9980$).



Tab. 75 Reaktion von $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (**P91**) mit **III** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 639$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$1.930 \cdot 10^{-4}$	22	0.67
2	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$2.270 \cdot 10^{-4}$	26	0.74
3	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$2.610 \cdot 10^{-4}$	29	0.79
4	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$2.951 \cdot 10^{-4}$	33	0.85
5	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$3.291 \cdot 10^{-4}$	37	0.92
6	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$3.632 \cdot 10^{-4}$	41	0.97
7	$8.879 \cdot 10^{-6}$	$3.972 \cdot 10^{-4}$	45	1.03

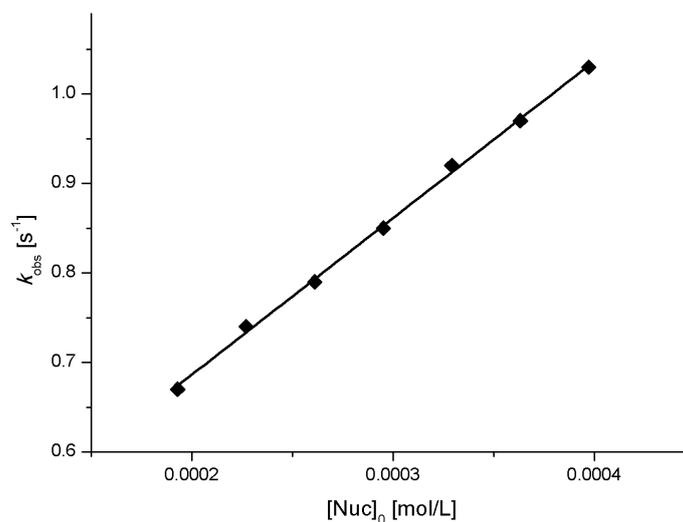


Abb. 137 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 75): $y = 1.752 \cdot 10^3 [\text{P91}] + 0.336$ ($R^2 = 0.9983$).

Tab. 76 Reaktion von $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (P91) mit **ju1** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 642$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$5.131 \cdot 10^{-6}$	$1.581 \cdot 10^{-4}$	31	1.03
2	$5.131 \cdot 10^{-6}$	$1.818 \cdot 10^{-4}$	35	1.16
3	$5.131 \cdot 10^{-6}$	$2.529 \cdot 10^{-4}$	49	1.55

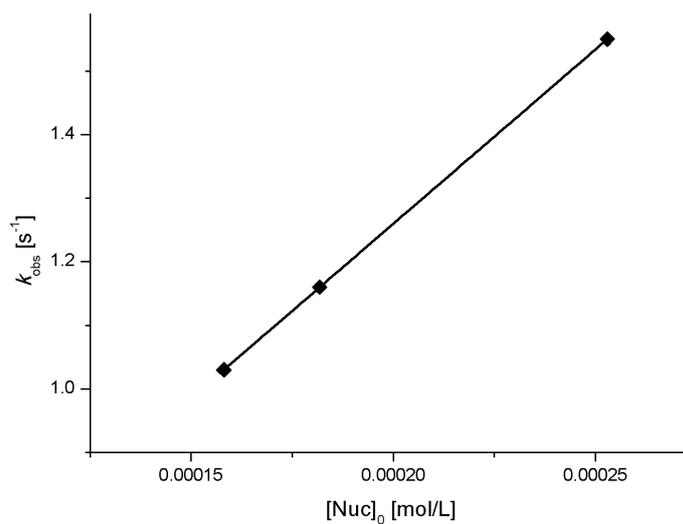
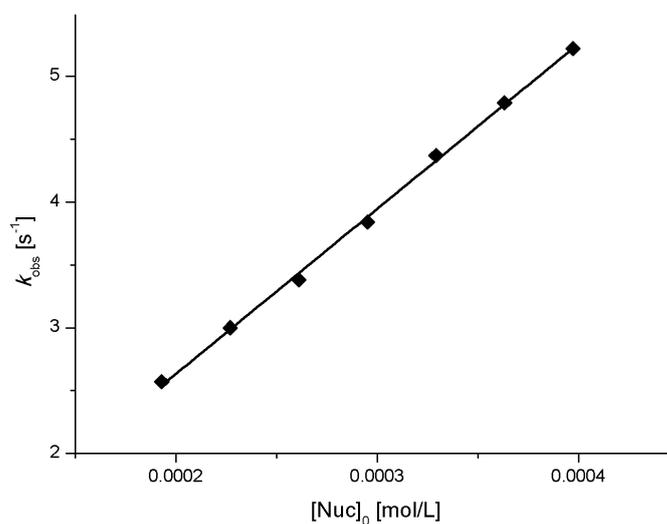


Abb. 138 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 76): $y = 5.483 \cdot 10^3 [\text{P91}] + 0.163$ ($R^2 = 1.0000$).

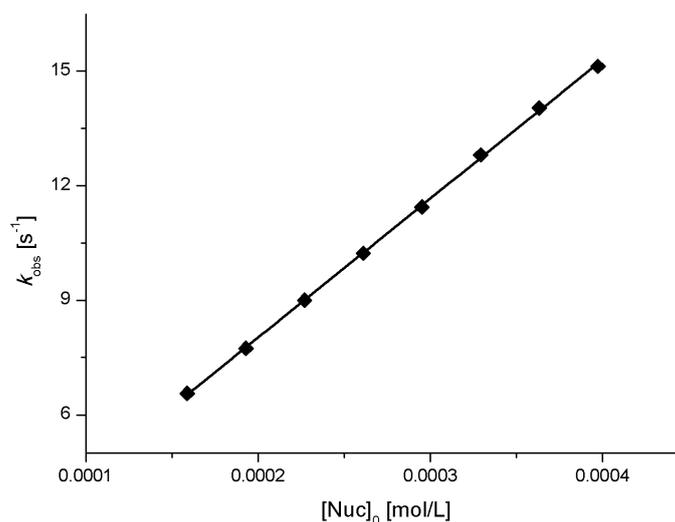
Tab. 77 Reaktion von $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (**P91**) mit **ind** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 625 \text{ nm}$, stopped flow).

Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0/[\text{E}]_0$	k_{obs} [s ⁻¹]
1	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$1.930 \cdot 10^{-4}$	18	2.57
2	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$2.270 \cdot 10^{-4}$	21	3.00
3	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$2.610 \cdot 10^{-4}$	24	3.38
4	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$2.951 \cdot 10^{-4}$	28	3.84
5	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$3.291 \cdot 10^{-4}$	31	4.37
6	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$3.632 \cdot 10^{-4}$	34	4.79
7	$1.068 \cdot 10^{-5}$	$3.972 \cdot 10^{-4}$	37	5.22

**Abb. 139** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 77): $y = 1.313 \cdot 10^4 [\text{P91}] + 0.006$ ($R^2 = 0.9984$).

Tab. 78 Reaktion von PPh₂CH(Me)(Et) (**P91**) mit **thq** in DCM (20.0 °C, λ = 628 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	8.566 · 10 ⁻⁶	1.589 · 10 ⁻⁴	18	6.56
2	8.566 · 10 ⁻⁶	1.930 · 10 ⁻⁴	23	7.74
3	8.566 · 10 ⁻⁶	2.270 · 10 ⁻⁴	27	9.00
4	8.566 · 10 ⁻⁶	2.610 · 10 ⁻⁴	30	10.23
5	8.566 · 10 ⁻⁶	2.951 · 10 ⁻⁴	34	11.44
6	8.566 · 10 ⁻⁶	3.291 · 10 ⁻⁴	38	12.80
7	8.566 · 10 ⁻⁶	3.632 · 10 ⁻⁴	42	14.03
8	8.566 · 10 ⁻⁶	3.972 · 10 ⁻⁴	46	15.12

**Abb. 140** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 78): $y = 3.635 \cdot 10^4 [\text{P91}] + 0.756$ ($R^2 = 0.9996$).**Tab. 79** Reaktion von PPh₂CH(Me)(Et) (**P91**) mit **pyr** in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	9.280 · 10 ⁻⁶	1.818 · 10 ⁻⁴	20	10.00
2	9.280 · 10 ⁻⁶	2.055 · 10 ⁻⁴	22	12.01
3	9.280 · 10 ⁻⁶	2.529 · 10 ⁻⁴	27	15.85

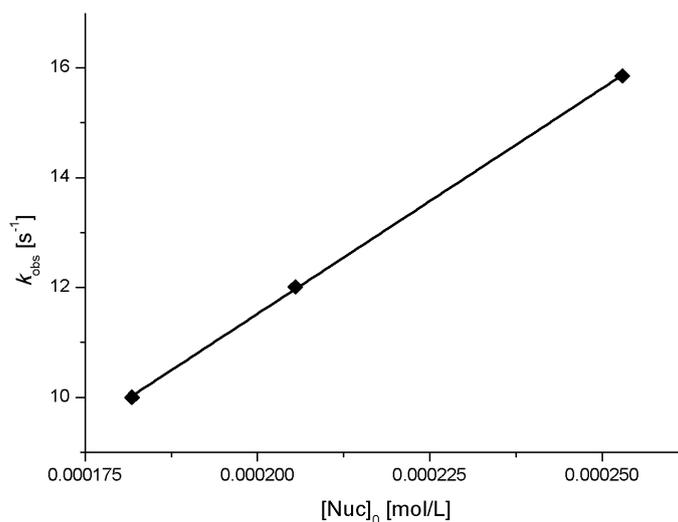
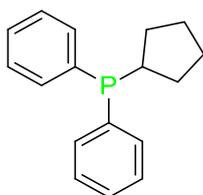


Abb. 141 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 79): $y = 8.206 \cdot 10^4 [\text{P91}] - 1.891$ ($R^2 = 0.9997$).



Tab. 80 Reaktion von PPh₂cPen (P85) mit jul in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$7.202 \cdot 10^{-6}$	$6.412 \cdot 10^{-4}$	89	1.83
2	$7.202 \cdot 10^{-6}$	$6.839 \cdot 10^{-4}$	95	1.95
3	$7.202 \cdot 10^{-6}$	$7.266 \cdot 10^{-4}$	101	2.03
4	$7.202 \cdot 10^{-6}$	$7.694 \cdot 10^{-4}$	107	2.17
5	$7.202 \cdot 10^{-6}$	$8.121 \cdot 10^{-4}$	113	2.26
6	$7.202 \cdot 10^{-6}$	$8.549 \cdot 10^{-4}$	119	2.37

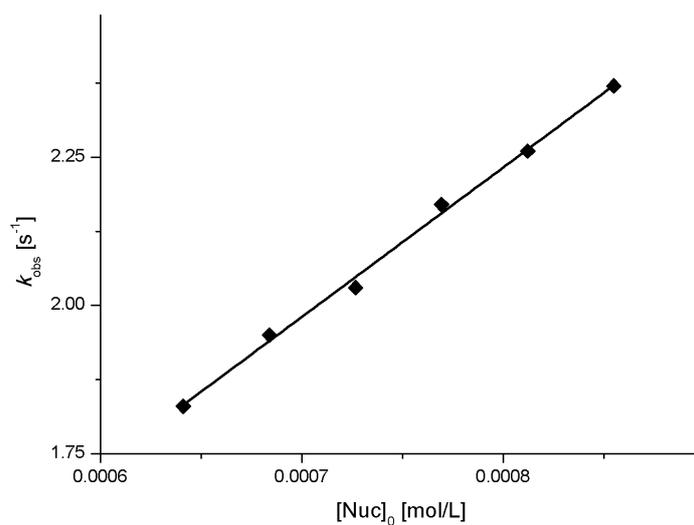


Abb. 142 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 80): $y = 2.520 \cdot 10^3 [\text{P85}] + 0.217$ ($R^2 = 0.9961$).

Tab. 81 Reaktion von PPh₂cPen (**P85**) mit ind in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	6.260 · 10 ⁻⁶	3.039 · 10 ⁻⁴	49	2.17
2	6.260 · 10 ⁻⁶	3.545 · 10 ⁻⁴	57	2.63
3	6.260 · 10 ⁻⁶	4.052 · 10 ⁻⁴	65	2.96
4	6.260 · 10 ⁻⁶	4.558 · 10 ⁻⁴	73	3.26
5	6.260 · 10 ⁻⁶	5.065 · 10 ⁻⁴	81	3.66
6	6.260 · 10 ⁻⁶	5.571 · 10 ⁻⁴	89	4.00
7	6.260 · 10 ⁻⁶	6.078 · 10 ⁻⁴	97	4.43

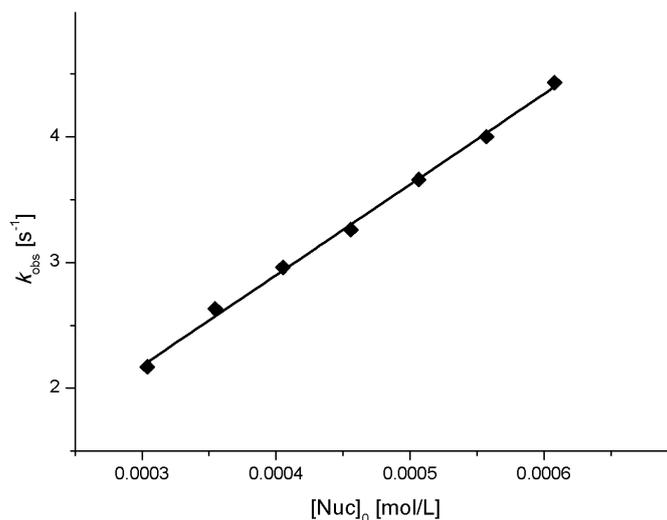


Abb. 143 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 81): $y = 7.207 \cdot 10^3 [\text{P85}] + 0.016$ ($R^2 = 0.9971$).

Tab. 82 Reaktion von PPh_2cPen (**P85**) mit **thq** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 628$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$4.589 \cdot 10^{-6}$	$1.976 \cdot 10^{-4}$	43	4.64
2	$4.589 \cdot 10^{-6}$	$2.188 \cdot 10^{-4}$	48	5.15
3	$4.589 \cdot 10^{-6}$	$2.823 \cdot 10^{-4}$	62	6.55
4	$4.589 \cdot 10^{-6}$	$3.035 \cdot 10^{-4}$	66	6.94
5	$4.589 \cdot 10^{-6}$	$3.247 \cdot 10^{-4}$	71	7.24

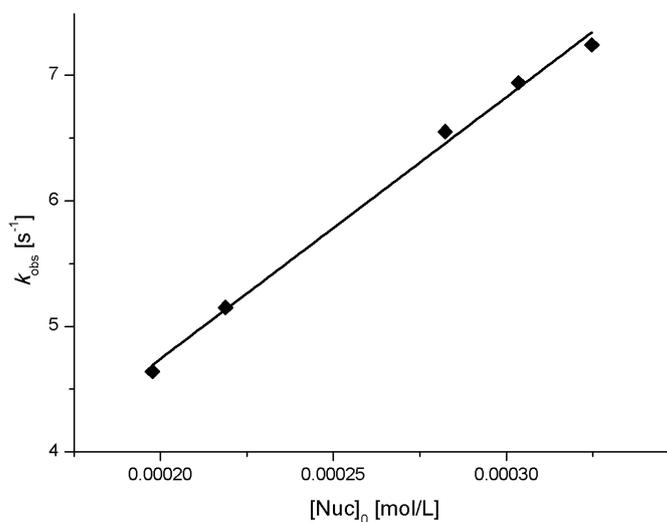
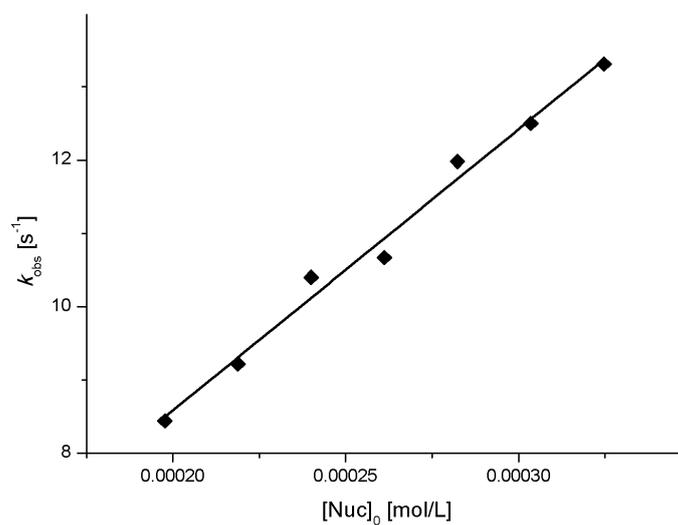
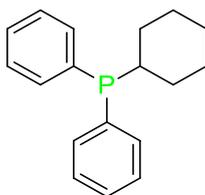


Abb. 144 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 82): $y = 2.084 \cdot 10^4 [\text{P85}] + 0.573$ ($R^2 = 0.9941$).

Tab. 83 Reaktion von PPh₂cPen (**P85**) mit pyr in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	4.772 · 10 ⁻⁶	1.976 · 10 ⁻⁴	41	8.44
2	4.772 · 10 ⁻⁶	2.188 · 10 ⁻⁴	46	9.22
3	4.772 · 10 ⁻⁶	2.400 · 10 ⁻⁴	50	10.40
4	4.772 · 10 ⁻⁶	2.612 · 10 ⁻⁴	55	10.67
5	4.772 · 10 ⁻⁶	2.823 · 10 ⁻⁴	59	11.98
6	4.772 · 10 ⁻⁶	3.035 · 10 ⁻⁴	64	12.50
7	4.772 · 10 ⁻⁶	3.247 · 10 ⁻⁴	68	13.31

**Abb. 145** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 83): $y = 3.837 \cdot 10^4 [\text{P85}] + 0.911$ ($R^2 = 0.9859$).



Tab. 84 Reaktion von PPh₂cHex (**P86**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	3.997 · 10 ⁻⁶	1.543 · 10 ⁻⁴	39	1.64
2	3.997 · 10 ⁻⁶	1.800 · 10 ⁻⁴	45	1.83
3	3.997 · 10 ⁻⁶	2.057 · 10 ⁻⁴	51	1.95
4	3.997 · 10 ⁻⁶	2.314 · 10 ⁻⁴	58	2.05
5	3.997 · 10 ⁻⁶	2.571 · 10 ⁻⁴	64	2.27
6	3.997 · 10 ⁻⁶	2.829 · 10 ⁻⁴	71	2.35
7	3.997 · 10 ⁻⁶	3.086 · 10 ⁻⁴	77	2.54

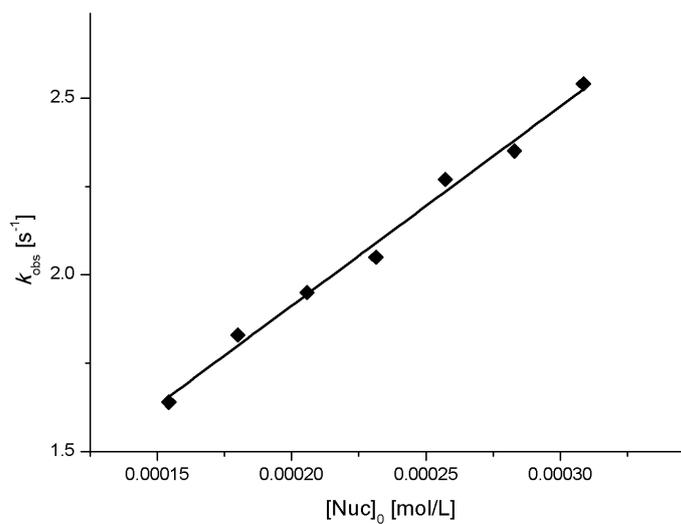
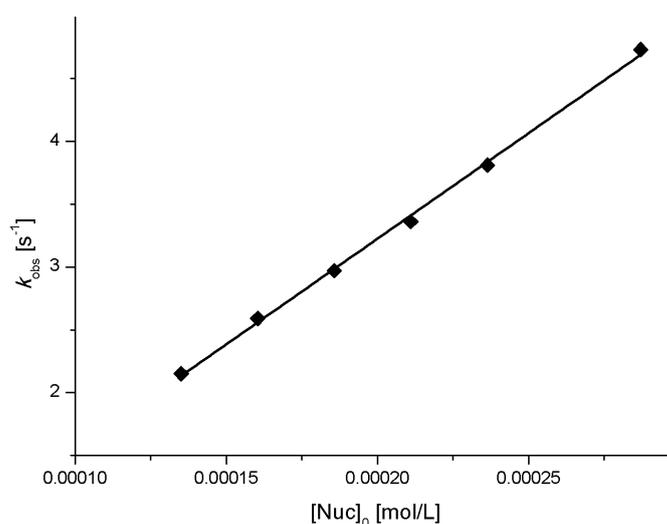


Abb. 146 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 84): $y = 5.639 \cdot 10^3 [\text{P86}] + 0.785$ ($R^2 = 0.9897$).

Tab. 85 Reaktion von PPh₂cHex (**P86**) mit ind in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	8.962 · 10 ⁻⁶	1.351 · 10 ⁻⁴	15	2.15
2	8.962 · 10 ⁻⁶	1.604 · 10 ⁻⁴	18	2.59
3	8.962 · 10 ⁻⁶	1.857 · 10 ⁻⁴	21	2.97
4	8.962 · 10 ⁻⁶	2.110 · 10 ⁻⁴	24	3.36
5	8.962 · 10 ⁻⁶	2.354 · 10 ⁻⁴	26	3.81
6	8.962 · 10 ⁻⁶	2.870 · 10 ⁻⁴	32	4.73

**Abb. 147** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 85): $y = 1.682 \cdot 10^4 [\text{P86}] - 0.139$ ($R^2 = 0.9981$).**Tab. 86** Reaktion von PPh₂cHex (**P86**) mit thq in DCM (20.0 °C, λ = 628 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	1.101 · 10 ⁻⁵	1.543 · 10 ⁻⁴	28	6.74
2	1.101 · 10 ⁻⁵	1.800 · 10 ⁻⁴	33	8.18
3	1.101 · 10 ⁻⁵	2.057 · 10 ⁻⁴	37	9.16
4	1.101 · 10 ⁻⁵	2.314 · 10 ⁻⁴	42	9.98
5	1.101 · 10 ⁻⁵	2.571 · 10 ⁻⁴	47	11.19
6	1.101 · 10 ⁻⁵	2.829 · 10 ⁻⁴	51	12.25
7	1.101 · 10 ⁻⁵	3.086 · 10 ⁻⁴	56	13.14

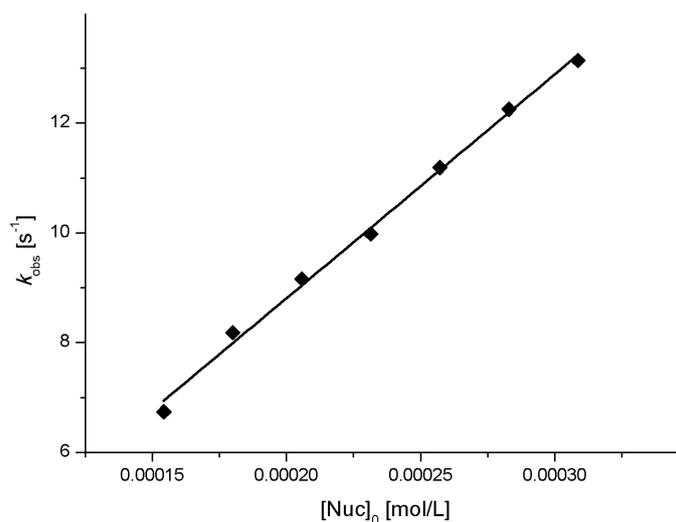


Abb. 148 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 86): $y = 4.079 \cdot 10^4 [\text{P86}] + 0.651$ ($R^2 = 0.9954$).

Tab. 87 Reaktion von PPh₂cHex (P86) mit pyr in DCM (20.0 °C, $\lambda = 620$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$9.790 \cdot 10^{-6}$	$1.134 \cdot 10^{-4}$	12	10.32
2	$9.790 \cdot 10^{-6}$	$1.347 \cdot 10^{-4}$	14	12.10
3	$9.790 \cdot 10^{-6}$	$1.560 \cdot 10^{-4}$	16	14.02
4	$9.790 \cdot 10^{-6}$	$1.773 \cdot 10^{-4}$	18	15.83
5	$9.790 \cdot 10^{-6}$	$1.985 \cdot 10^{-4}$	20	17.76
6	$9.790 \cdot 10^{-6}$	$2.411 \cdot 10^{-4}$	25	21.31

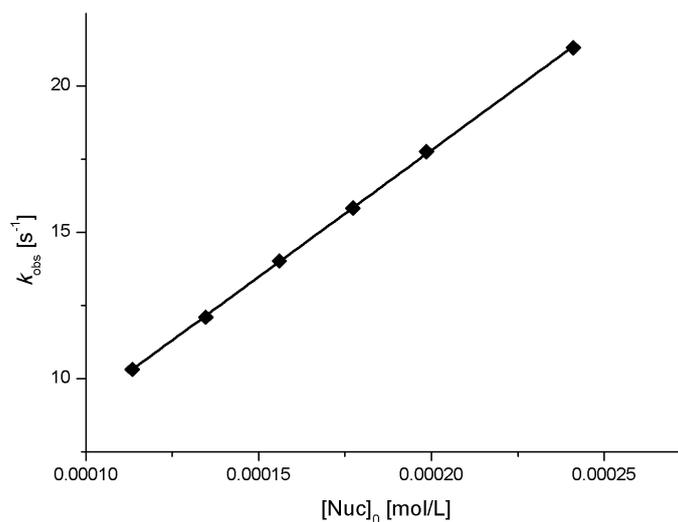
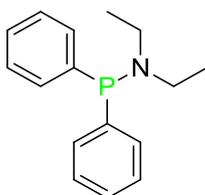


Abb. 149 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 87): $y = 8.655 \cdot 10^4 [\text{P86}] + 0.495$ ($R^2 = 0.9998$).



Tab. 88 Reaktion von PPh_2NEt_2 (**P106**) mit **III** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 639$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$8.302 \cdot 10^{-6}$	$2.811 \cdot 10^{-4}$	34	1.06
2	$8.302 \cdot 10^{-6}$	$3.162 \cdot 10^{-4}$	38	1.18
3	$8.302 \cdot 10^{-6}$	$3.513 \cdot 10^{-4}$	42	1.30
4	$8.302 \cdot 10^{-6}$	$3.865 \cdot 10^{-4}$	47	1.41

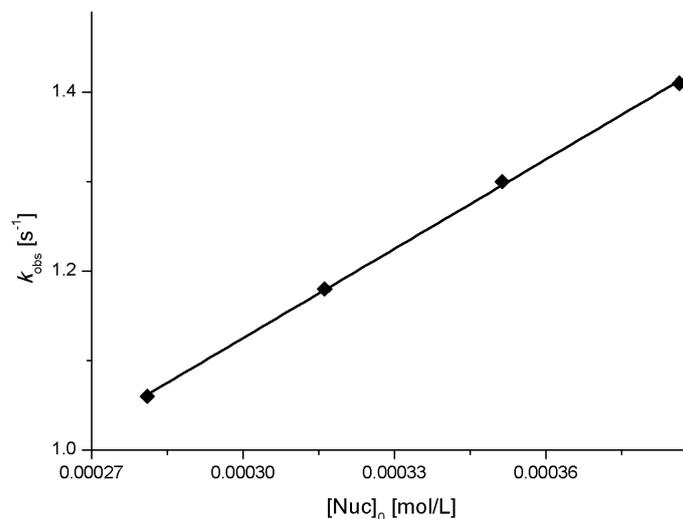


Abb. 150 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 88): $y = 3.330 \cdot 10^3 [\text{P106}] + 0.126$ ($R^2 = 0.9993$).

Tab. 89 Reaktion von PPh_2NEt_2 (**P106**) mit **ind** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 625$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$8.611 \cdot 10^{-6}$	$1.433 \cdot 10^{-4}$	17	2.63
2	$8.611 \cdot 10^{-6}$	$1.792 \cdot 10^{-4}$	21	3.25
3	$8.611 \cdot 10^{-6}$	$2.150 \cdot 10^{-4}$	25	3.88
4	$8.611 \cdot 10^{-6}$	$2.508 \cdot 10^{-4}$	29	4.45
5	$8.611 \cdot 10^{-6}$	$2.867 \cdot 10^{-4}$	33	5.10
6	$8.611 \cdot 10^{-6}$	$3.942 \cdot 10^{-4}$	46	6.92

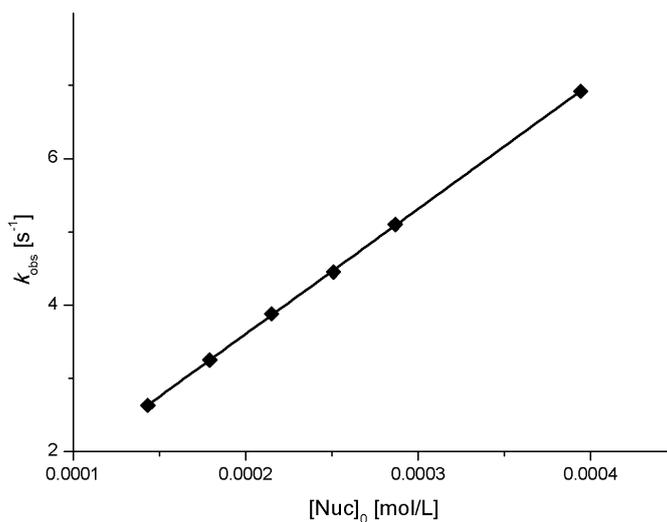


Abb. 151 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 89): $y = 1.709 \cdot 10^4 [\text{P106}] + 0.187$ ($R^2 = 0.9999$).

Tab. 90 Reaktion von PPh₂NEt₂ (P106) mit pyr in DCM (20.0 °C, λ = 620 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	1.147 · 10 ⁻⁵	1.405 · 10 ⁻⁴	12	6.60
2	1.147 · 10 ⁻⁵	1.757 · 10 ⁻⁴	15	8.79
3	1.147 · 10 ⁻⁵	2.108 · 10 ⁻⁴	18	11.21
4	1.147 · 10 ⁻⁵	2.459 · 10 ⁻⁴	21	13.52
5	1.147 · 10 ⁻⁵	2.811 · 10 ⁻⁴	25	15.83
6	1.147 · 10 ⁻⁵	3.162 · 10 ⁻⁴	28	17.77
7	1.147 · 10 ⁻⁵	3.513 · 10 ⁻⁴	31	20.51
8	1.147 · 10 ⁻⁵	3.865 · 10 ⁻⁴	34	22.59

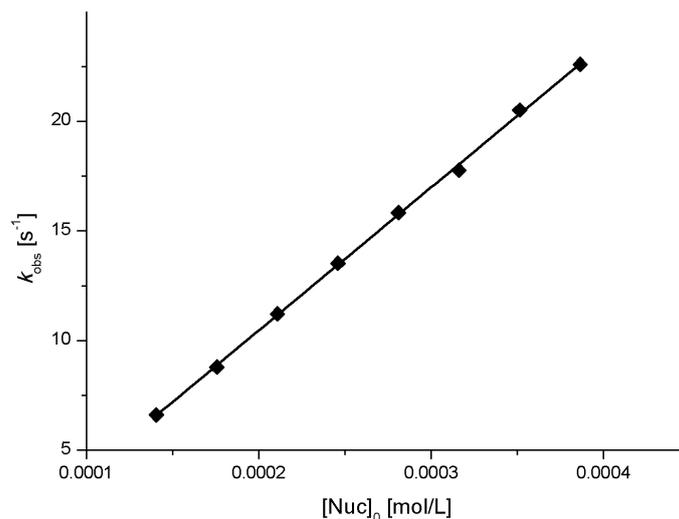
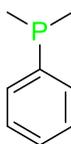


Abb. 152 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 90): $y = 6.524 \cdot 10^4 [\text{P106}] - 2.587$ ($R^2 = 0.9993$).



Tab. 91 Reaktion von PPhMe₂ (P97) mit I⁺I⁻ in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$3.748 \cdot 10^{-6}$	$1.807 \cdot 10^{-4}$	48	1.58
2	$3.748 \cdot 10^{-6}$	$1.976 \cdot 10^{-4}$	53	1.72
3	$3.748 \cdot 10^{-6}$	$2.146 \cdot 10^{-4}$	57	1.86
4	$3.748 \cdot 10^{-6}$	$2.315 \cdot 10^{-4}$	62	2.01
5	$3.748 \cdot 10^{-6}$	$2.484 \cdot 10^{-4}$	66	2.20
6	$3.748 \cdot 10^{-6}$	$2.823 \cdot 10^{-4}$	75	2.50

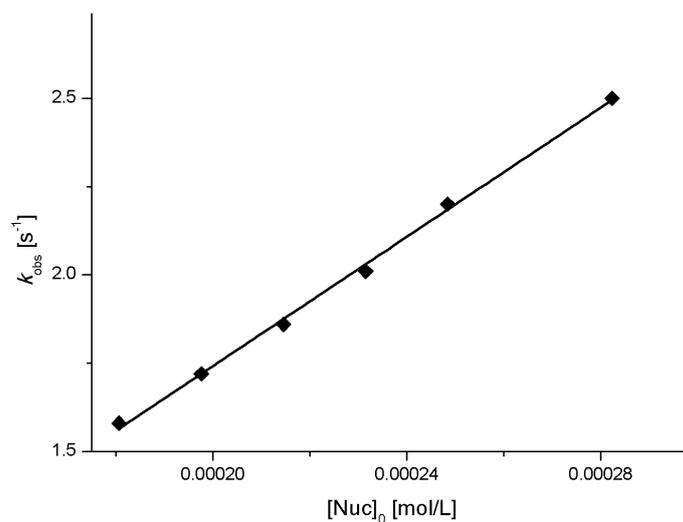


Abb. 153 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 91): $y = 9.151 \cdot 10^3 [\text{P97}] - 0.088$ ($R^2 = 0.9976$).

Tab. 92 Reaktion von PPhMe₂ (P97) mit jul in DCM (20.0 °C, $\lambda = 642$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$4.324 \cdot 10^{-6}$	$1.807 \cdot 10^{-4}$	42	5.14
2	$4.324 \cdot 10^{-6}$	$1.976 \cdot 10^{-4}$	46	5.60
3	$4.324 \cdot 10^{-6}$	$2.146 \cdot 10^{-4}$	50	6.08
4	$4.324 \cdot 10^{-6}$	$2.315 \cdot 10^{-4}$	54	6.51
5	$4.324 \cdot 10^{-6}$	$2.484 \cdot 10^{-4}$	57	6.93
6	$4.324 \cdot 10^{-6}$	$2.823 \cdot 10^{-4}$	65	7.95

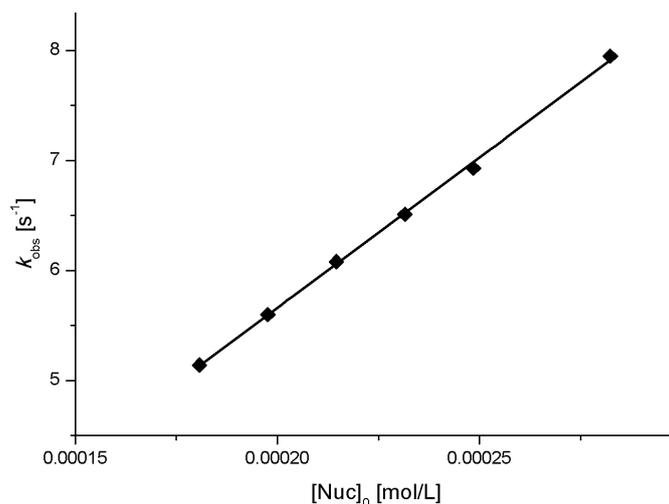


Abb. 154 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 92): $y = 2.737 \cdot 10^4 [\text{P97}] + 0.187$ ($R^2 = 0.9987$).

Tab. 93 Reaktion von PPhMe₂ (P97) mit ind in DCM (20.0 °C, $\lambda = 625$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$5.140 \cdot 10^{-6}$	$2.258 \cdot 10^{-4}$	44	15.50
2	$5.140 \cdot 10^{-6}$	$2.484 \cdot 10^{-4}$	48	16.90
3	$5.140 \cdot 10^{-6}$	$2.936 \cdot 10^{-4}$	57	19.58
4	$5.140 \cdot 10^{-6}$	$3.162 \cdot 10^{-4}$	62	20.48
5	$5.140 \cdot 10^{-6}$	$3.388 \cdot 10^{-4}$	66	22.33

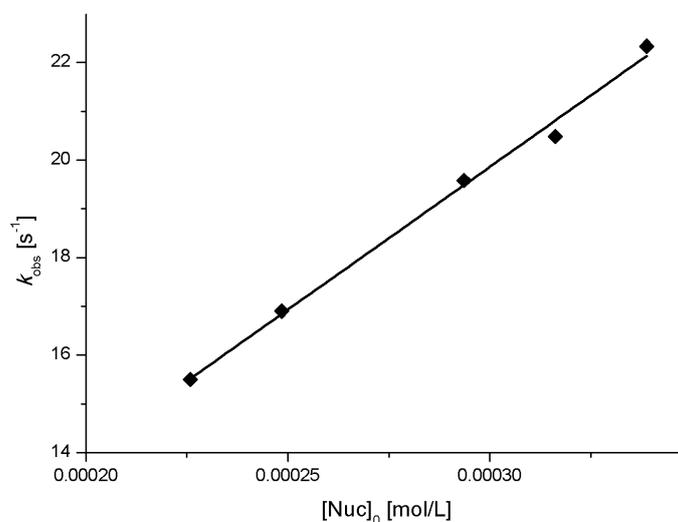
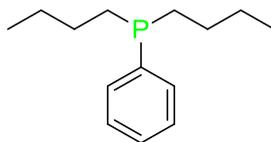


Abb. 155 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 93): $y = 5.858 \cdot 10^4 [\text{P97}] + 2.288$ ($R^2 = 0.9929$).



Tab. 94 Reaktion von PPhnBu₂ (**P100**) mit lil in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	4.901 · 10 ⁻⁶	4.241 · 10 ⁻⁴	87	3.19
2	4.901 · 10 ⁻⁶	4.523 · 10 ⁻⁴	92	3.44
3	4.901 · 10 ⁻⁶	4.806 · 10 ⁻⁴	98	3.63
4	4.901 · 10 ⁻⁶	5.372 · 10 ⁻⁴	110	4.11
5	4.901 · 10 ⁻⁶	5.654 · 10 ⁻⁴	115	4.33

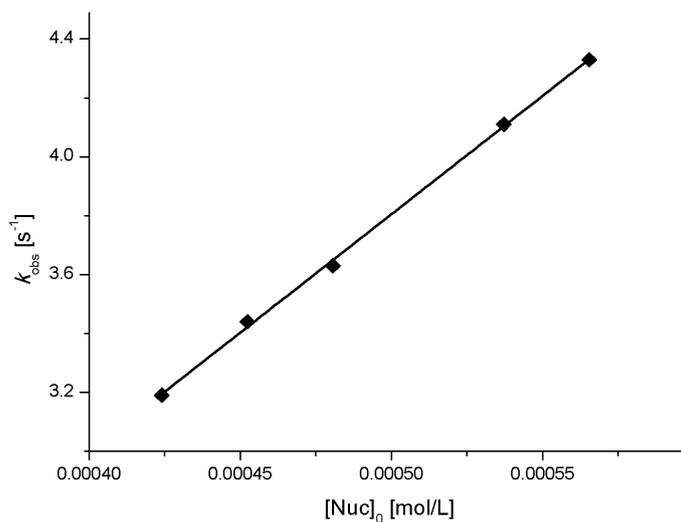
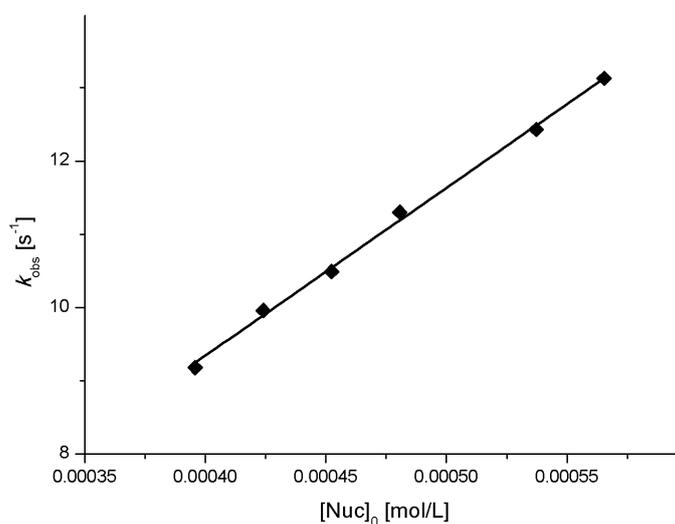


Abb. 156 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 94): $y = 6.479 \cdot 10^3 [\mathbf{P100}] - 0.768$ ($R^2 = 0.9998$).

Tab. 95 Reaktion von PPhnBu₂ (P100) mit jul in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	7.652 · 10 ⁻⁶	3.958 · 10 ⁻⁴	52	9.18
2	7.652 · 10 ⁻⁶	4.241 · 10 ⁻⁴	55	9.96
3	7.652 · 10 ⁻⁶	4.523 · 10 ⁻⁴	59	10.49
4	7.652 · 10 ⁻⁶	4.806 · 10 ⁻⁴	63	11.30
5	7.652 · 10 ⁻⁶	5.372 · 10 ⁻⁴	70	12.43
6	7.652 · 10 ⁻⁶	5.654 · 10 ⁻⁴	74	13.13

**Abb. 157** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 95): $y = 2.291 \cdot 10^4 [\text{P100}] + 0.178$ ($R^2 = 0.9971$).**Tab. 96** Reaktion von PPhnBu₂ (P100) mit ind in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	6.326 · 10 ⁻⁶	3.958 · 10 ⁻⁴	63	16.53
2	6.326 · 10 ⁻⁶	4.241 · 10 ⁻⁴	67	18.41
3	6.326 · 10 ⁻⁶	4.523 · 10 ⁻⁴	72	19.57
4	6.326 · 10 ⁻⁶	4.806 · 10 ⁻⁴	76	20.77
5	6.326 · 10 ⁻⁶	5.372 · 10 ⁻⁴	85	23.51
6	6.326 · 10 ⁻⁶	5.654 · 10 ⁻⁴	89	25.13

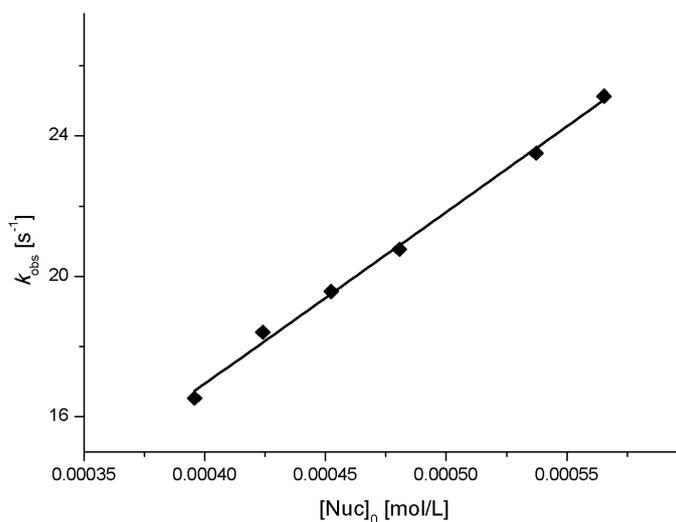


Abb. 158 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 96): $y = 4.888 \cdot 10^4 [\text{P100}] - 2.610$ ($R^2 = 0.9958$).

Tab. 97 Reaktion von PPh₇Bu₂ (P100) mit thq in DCM (20.0 °C, λ = 628 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$2.138 \cdot 10^{-4}$	42	26.62
2	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$2.338 \cdot 10^{-4}$	46	28.94
3	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$2.538 \cdot 10^{-4}$	50	31.91
4	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$2.739 \cdot 10^{-4}$	54	34.20
5	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$2.939 \cdot 10^{-4}$	58	37.10
6	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$3.140 \cdot 10^{-4}$	52	39.98
7	$5.099 \cdot 10^{-6}$	$3.340 \cdot 10^{-4}$	66	42.65

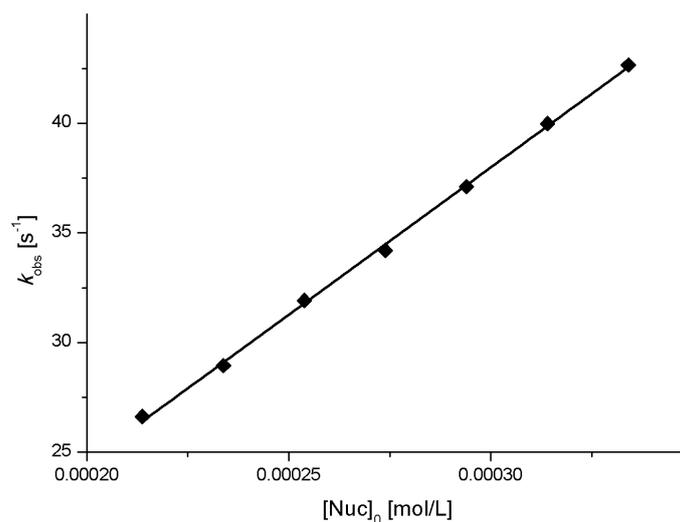
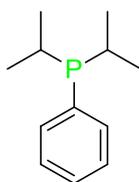


Abb. 159 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 97): $y = 1.340 \cdot 10^5 [\text{P100}] - 2.297$ ($R^2 = 0.9989$).



Tab. 98 Reaktion von PPhPr₂ (P103) mit lil in DCM (20.0 °C, $\lambda = 639$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$4.708 \cdot 10^{-6}$	$2.294 \cdot 10^{-4}$	49	0.020
2	$4.708 \cdot 10^{-6}$	$2.656 \cdot 10^{-4}$	56	0.021
3	$4.708 \cdot 10^{-6}$	$3.018 \cdot 10^{-4}$	64	0.024

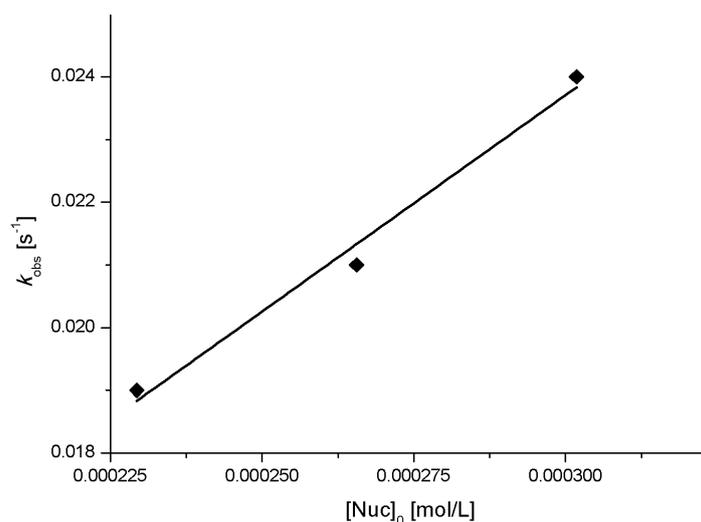


Abb. 160 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 98): $y = 6.903 \cdot 10^1 [\text{P103}] + 0.003$ ($R^2 = 0.9737$).

Tab. 99 Reaktion von PPh/Pr₂ (P103) mit jul in DCM (20.0 °C, $\lambda = 642$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$4.159 \cdot 10^{-6}$	$1.892 \cdot 10^{-4}$	45	0.042
2	$4.159 \cdot 10^{-6}$	$2.459 \cdot 10^{-4}$	59	0.050
3	$4.159 \cdot 10^{-6}$	$2.649 \cdot 10^{-4}$	64	0.052

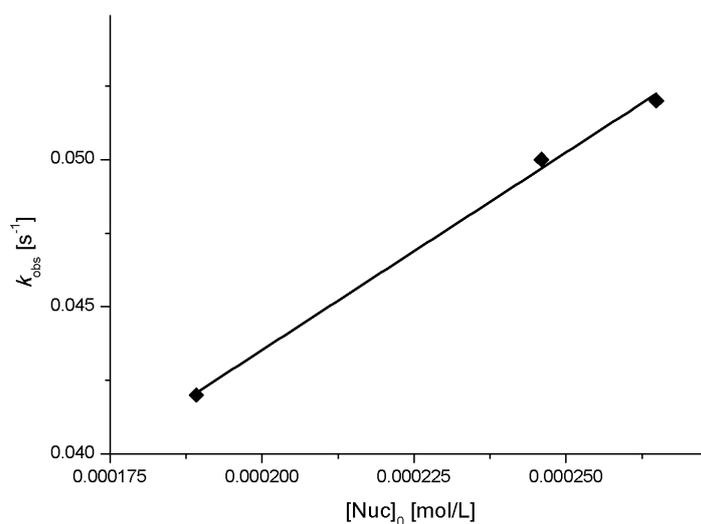
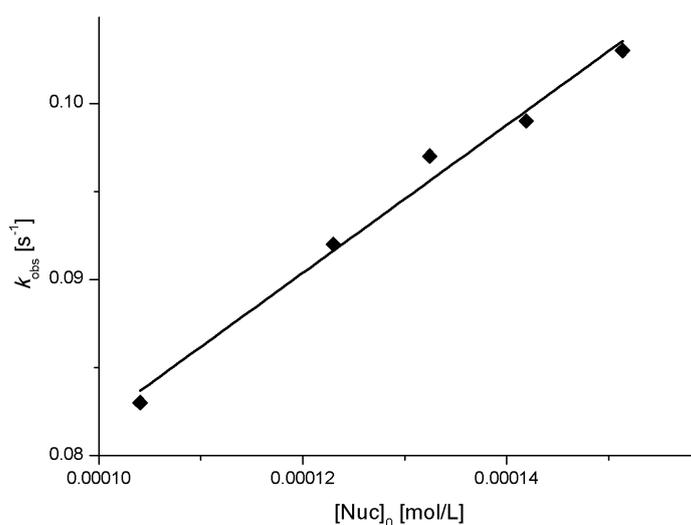


Abb. 161 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 99): $y = 1.342 \cdot 10^2 [\text{P103}] + 0.017$ ($R^2 = 0.9945$).

Tab. 100 Reaktion von PPh₂Pr₂ (P103) mit ind in DCM (20.0 °C, λ = 625 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	4.778 · 10 ⁻⁶	1.041 · 10 ⁻⁴	22	0.083
2	4.778 · 10 ⁻⁶	1.230 · 10 ⁻⁴	26	0.092
3	4.778 · 10 ⁻⁶	1.324 · 10 ⁻⁴	28	0.097
4	4.778 · 10 ⁻⁶	1.419 · 10 ⁻⁴	30	0.099
5	4.778 · 10 ⁻⁶	1.513 · 10 ⁻⁴	32	0.103

**Abb. 162** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 100): $y = 4.200 \cdot 10^2 [\text{P103}] + 0.040$ ($R^2 = 0.9820$).**Tab. 101** Reaktion von PPh₂Pr₂ (P103) mit thq in DCM (20.0 °C, λ = 628 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	4.334 · 10 ⁻⁶	2.113 · 10 ⁻⁴	49	0.24
2	4.334 · 10 ⁻⁶	2.294 · 10 ⁻⁴	53	0.26
3	4.334 · 10 ⁻⁶	2.656 · 10 ⁻⁴	61	0.30
4	4.334 · 10 ⁻⁶	3.018 · 10 ⁻⁴	70	0.34

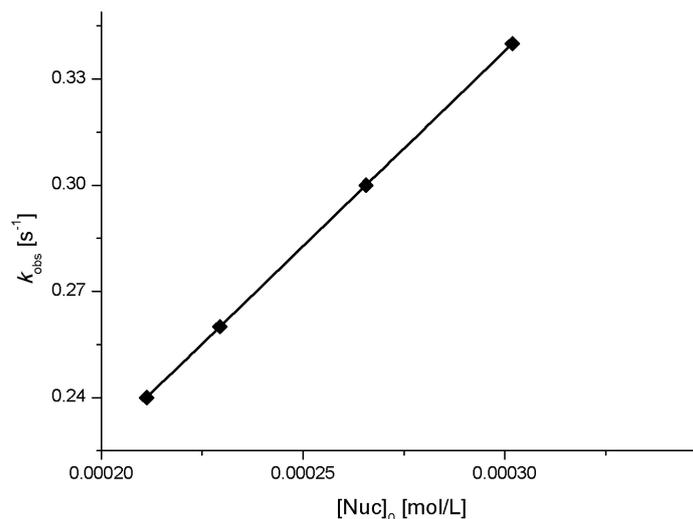


Abb. 163 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 101): $y = 1.104 \cdot 10^3 [\text{P103}] + 0.007$ ($R^2 = 1.0000$).

Tab. 102 Reaktion von PPh/Pr₂ (P103) mit pyr in DCM (20.0 °C, $\lambda = 620$ nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	$4.222 \cdot 10^{-6}$	$1.932 \cdot 10^{-4}$	46	0.47
2	$4.222 \cdot 10^{-6}$	$2.294 \cdot 10^{-4}$	54	0.57
3	$4.222 \cdot 10^{-6}$	$3.018 \cdot 10^{-4}$	71	0.77

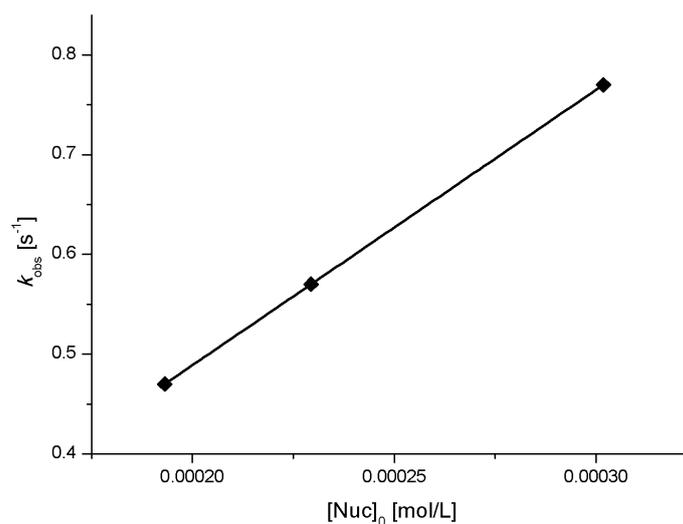
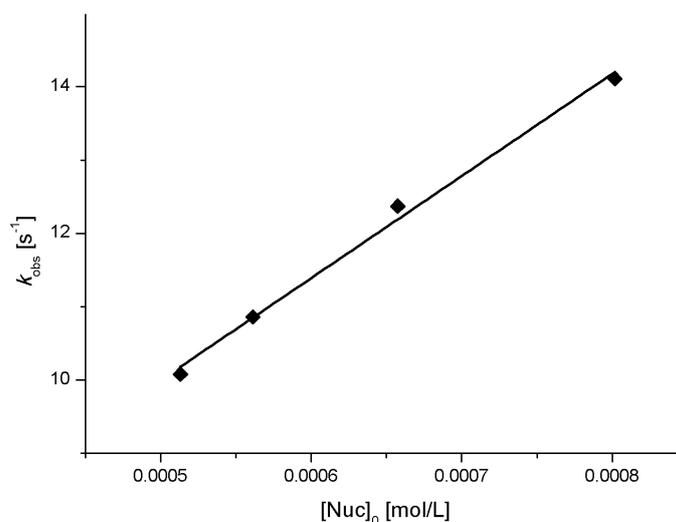


Abb. 164 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 102): $y = 2.761 \cdot 10^3 [\text{P103}] - 0.063$ ($R^2 = 1.0000$).

Tab. 103 Reaktion von PPh₂Pr₂ (P103) mit dma in DCM (20.0 °C, λ = 613 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	7.761 · 10 ⁻⁶	5.131 · 10 ⁻⁴	66	10.08
2	7.761 · 10 ⁻⁶	5.613 · 10 ⁻⁴	72	10.86
3	7.761 · 10 ⁻⁶	6.575 · 10 ⁻⁴	85	12.37
4	7.761 · 10 ⁻⁶	8.018 · 10 ⁻⁴	103	14.11

**Abb. 165** Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 103): $y = 1.394 \cdot 10^4 [\text{P103}] + 3.027$ ($R^2 = 0.9920$).**Tab. 104** Reaktion von PPh₂Pr₂ (P103) mit mpa in DCM (20.0 °C, λ = 622 nm, stopped flow).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ /[E] ₀	k _{obs} [s ⁻¹]
1	7.753 · 10 ⁻⁶	5.131 · 10 ⁻⁴	66	42.24
2	7.753 · 10 ⁻⁶	5.613 · 10 ⁻⁴	72	45.86
3	7.753 · 10 ⁻⁶	6.575 · 10 ⁻⁴	85	54.13

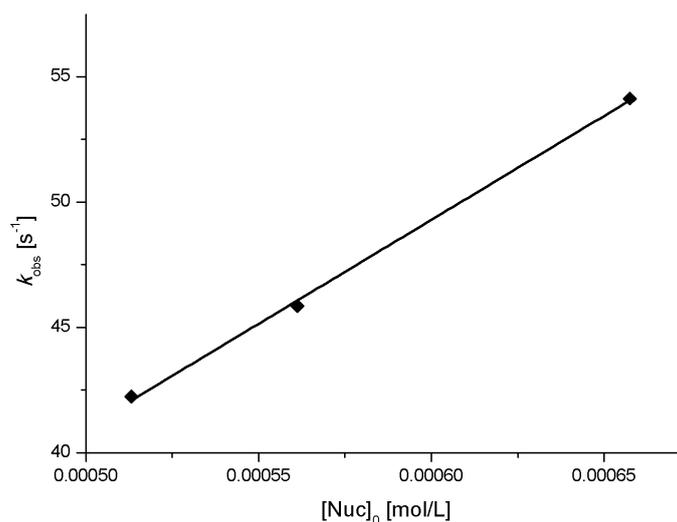
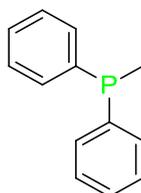


Abb. 166 Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante gegen die anfängliche Nucleophil-Konzentration (vgl. Tabelle 104): $y = 8.289 \cdot 10^4 [\text{P103}] - 0.444$ ($R^2 = 0.9980$).

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Messungen gezeigt, die zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten notwendig sind.



Tab. 105 Reaktion von PPh₂Me (P77) mit I₂ in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.237 \cdot 10^{-5}$	$6.403 \cdot 10^{-6}$	$1.079 \cdot 10^{-5}$	$3.316 \cdot 10^4$
2	$1.232 \cdot 10^{-5}$	$9.565 \cdot 10^{-6}$	$1.006 \cdot 10^{-5}$	$3.347 \cdot 10^4$
3	$1.227 \cdot 10^{-5}$	$1.270 \cdot 10^{-5}$	$9.460 \cdot 10^{-6}$	$3.286 \cdot 10^4$
4	$1.221 \cdot 10^{-5}$	$1.581 \cdot 10^{-5}$	$8.858 \cdot 10^{-6}$	$3.346 \cdot 10^4$
5	$1.216 \cdot 10^{-5}$	$1.890 \cdot 10^{-5}$	$8.376 \cdot 10^{-6}$	$3.305 \cdot 10^4$
6	$1.211 \cdot 10^{-5}$	$2.195 \cdot 10^{-5}$	$7.894 \cdot 10^{-6}$	$3.338 \cdot 10^4$
7	$1.207 \cdot 10^{-5}$	$2.499 \cdot 10^{-5}$	$7.533 \cdot 10^{-6}$	$3.272 \cdot 10^4$
8	$1.202 \cdot 10^{-5}$	$2.799 \cdot 10^{-5}$	$7.171 \cdot 10^{-6}$	$3.258 \cdot 10^4$
9	$1.197 \cdot 10^{-5}$	$3.098 \cdot 10^{-5}$	$6.810 \cdot 10^{-6}$	$3.285 \cdot 10^4$

5.1 Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

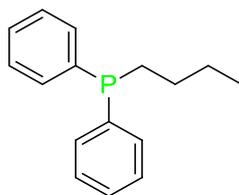
10	$1.192 \cdot 10^{-5}$	$3.394 \cdot 10^{-5}$	$6.448 \cdot 10^{-6}$	$3.347 \cdot 10^4$
11	$1.871 \cdot 10^{-5}$	$3.688 \cdot 10^{-5}$	$6.087 \cdot 10^{-6}$	$3.441 \cdot 10^4$
12	$1.824 \cdot 10^{-5}$	$3.979 \cdot 10^{-5}$	$5.856 \cdot 10^{-6}$	$3.418 \cdot 10^4$
13	$1.178 \cdot 10^{-5}$	$4.268 \cdot 10^{-5}$	$5.605 \cdot 10^{-6}$	$3.421 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (3.064 \pm 0.047) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

Tab. 106 Reaktion von PPh_2Me (**P77**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 642 \text{ nm}$, J&M).

Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{E}]$ [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.253 \cdot 10^{-5}$	$6.127 \cdot 10^{-6}$	$1.056 \cdot 10^{-5}$	$4.614 \cdot 10^4$
2	$1.243 \cdot 10^{-5}$	$1.216 \cdot 10^{-5}$	$9.003 \cdot 10^{-6}$	$4.471 \cdot 10^4$
3	$1.238 \cdot 10^{-5}$	$1.514 \cdot 10^{-5}$	$8.224 \cdot 10^{-6}$	$4.716 \cdot 10^4$
4	$1.233 \cdot 10^{-5}$	$1.809 \cdot 10^{-5}$	$7.576 \cdot 10^{-6}$	$4.821 \cdot 10^4$
5	$1.229 \cdot 10^{-5}$	$2.102 \cdot 10^{-5}$	$7.057 \cdot 10^{-6}$	$4.798 \cdot 10^4$
6	$1.224 \cdot 10^{-5}$	$2.393 \cdot 10^{-5}$	$6.538 \cdot 10^{-6}$	$4.888 \cdot 10^4$
7	$1.219 \cdot 10^{-5}$	$2.682 \cdot 10^{-5}$	$6.149 \cdot 10^{-6}$	$4.832 \cdot 10^4$
8	$1.214 \cdot 10^{-5}$	$2.968 \cdot 10^{-5}$	$5.760 \cdot 10^{-6}$	$4.859 \cdot 10^4$
9	$1.210 \cdot 10^{-5}$	$3.256 \cdot 10^{-5}$	$5.371 \cdot 10^{-6}$	$4.957 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (4.773 \pm 0.142) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$



Tab. 107 Reaktion von PPh_2nBu (**P80**) mit **lil** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 639 \text{ nm}$, J&M).

Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{E}]$ [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.213 \cdot 10^{-5}$	$6.021 \cdot 10^{-6}$	$1.103 \cdot 10^{-5}$	$2.076 \cdot 10^4$
2	$1.208 \cdot 10^{-5}$	$8.993 \cdot 10^{-6}$	$1.054 \cdot 10^{-5}$	$1.991 \cdot 10^4$
3	$1.203 \cdot 10^{-5}$	$1.194 \cdot 10^{-5}$	$1.006 \cdot 10^{-5}$	$1.999 \cdot 10^4$
4	$1.198 \cdot 10^{-5}$	$1.486 \cdot 10^{-5}$	$9.581 \cdot 10^{-6}$	$2.049 \cdot 10^4$
5	$1.193 \cdot 10^{-5}$	$1.776 \cdot 10^{-5}$	$9.219 \cdot 10^{-6}$	$1.992 \cdot 10^4$
6	$1.188 \cdot 10^{-5}$	$2.064 \cdot 10^{-5}$	$8.858 \cdot 10^{-6}$	$1.976 \cdot 10^4$

5.1 Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

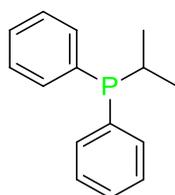
7	$1.183 \cdot 10^{-5}$	$2.349 \cdot 10^{-5}$	$8.496 \cdot 10^{-6}$	$1.987 \cdot 10^4$
8	$1.176 \cdot 10^{-5}$	$2.773 \cdot 10^{-5}$	$8.015 \cdot 10^{-6}$	$1.987 \cdot 10^4$
9	$1.169 \cdot 10^{-5}$	$3.191 \cdot 10^{-5}$	$7.653 \cdot 10^{-6}$	$1.929 \cdot 10^4$
10	$1.162 \cdot 10^{-5}$	$3.604 \cdot 10^{-5}$	$7.171 \cdot 10^{-6}$	$2.001 \cdot 10^4$
11	$1.155 \cdot 10^{-5}$	$4.013 \cdot 10^{-5}$	$6.810 \cdot 10^{-6}$	$2.005 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (1.999 \pm 0.036) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

Tab. 108 Reaktion von PPh_2nBu (**P80**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 642 \text{ nm}$, J&M).

Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{E}]$ [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.287 \cdot 10^{-5}$	$8.591 \cdot 10^{-6}$	$1.069 \cdot 10^{-5}$	$3.258 \cdot 10^4$
2	$1.277 \cdot 10^{-5}$	$1.420 \cdot 10^{-5}$	$9.521 \cdot 10^{-6}$	$3.184 \cdot 10^4$
3	$1.272 \cdot 10^{-5}$	$1.698 \cdot 10^{-5}$	$9.003 \cdot 10^{-6}$	$3.183 \cdot 10^4$
4	$1.267 \cdot 10^{-5}$	$1.973 \cdot 10^{-5}$	$8.484 \cdot 10^{-6}$	$3.245 \cdot 10^4$
5	$1.262 \cdot 10^{-5}$	$2.246 \cdot 10^{-5}$	$8.095 \cdot 10^{-6}$	$3.186 \cdot 10^4$
6	$1.257 \cdot 10^{-5}$	$2.517 \cdot 10^{-5}$	$7.706 \cdot 10^{-6}$	$3.178 \cdot 10^4$
7	$1.252 \cdot 10^{-5}$	$2.786 \cdot 10^{-5}$	$7.317 \cdot 10^{-6}$	$3.209 \cdot 10^4$
8	$1.247 \cdot 10^{-5}$	$3.053 \cdot 10^{-5}$	$6.927 \cdot 10^{-6}$	$3.275 \cdot 10^4$
9	$1.242 \cdot 10^{-5}$	$3.317 \cdot 10^{-5}$	$6.538 \cdot 10^{-6}$	$3.372 \cdot 10^4$
10	$1.237 \cdot 10^{-5}$	$3.580 \cdot 10^{-5}$	$6.279 \cdot 10^{-6}$	$3.341 \cdot 10^4$
11	$1.233 \cdot 10^{-5}$	$3.841 \cdot 10^{-5}$	$6.020 \cdot 10^{-6}$	$3.337 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (3.252 \pm 0.068) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$



Tab. 109 Reaktion von PPh_2iPr (**P89**) mit **lil** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 639 \text{ nm}$, J&M).

Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{E}]$ [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.160 \cdot 10^{-5}$	$1.815 \cdot 10^{-5}$	$1.018 \cdot 10^{-5}$	$8.332 \cdot 10^3$
2	$1.155 \cdot 10^{-5}$	$2.712 \cdot 10^{-5}$	$9.581 \cdot 10^{-6}$	$8.215 \cdot 10^3$
3	$1.150 \cdot 10^{-5}$	$3.602 \cdot 10^{-5}$	$8.978 \cdot 10^{-6}$	$8.444 \cdot 10^3$

5.1 Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

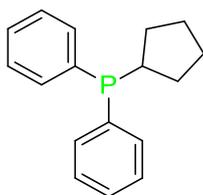
4	$1.146 \cdot 10^{-5}$	$4.485 \cdot 10^{-5}$	$8.496 \cdot 10^{-6}$	$8.369 \cdot 10^3$
5	$1.141 \cdot 10^{-5}$	$5.361 \cdot 10^{-5}$	$8.135 \cdot 10^{-6}$	$8.051 \cdot 10^3$
6	$1.137 \cdot 10^{-5}$	$6.230 \cdot 10^{-5}$	$7.773 \cdot 10^{-6}$	$7.922 \cdot 10^3$
7	$1.132 \cdot 10^{-5}$	$7.092 \cdot 10^{-5}$	$7.412 \cdot 10^{-6}$	$7.920 \cdot 10^3$
8	$1.128 \cdot 10^{-5}$	$7.947 \cdot 10^{-5}$	$7.051 \cdot 10^{-6}$	$8.016 \cdot 10^3$
9	$1.124 \cdot 10^{-5}$	$8.796 \cdot 10^{-5}$	$6.810 \cdot 10^{-6}$	$7.825 \cdot 10^3$
10	$1.119 \cdot 10^{-5}$	$9.638 \cdot 10^{-5}$	$6.569 \cdot 10^{-6}$	$7.714 \cdot 10^3$
11	$1.115 \cdot 10^{-5}$	$1.047 \cdot 10^{-4}$	$6.328 \cdot 10^{-6}$	$7.669 \cdot 10^3$
12	$1.111 \cdot 10^{-5}$	$1.130 \cdot 10^{-4}$	$6.087 \cdot 10^{-6}$	$7.678 \cdot 10^3$
13	$1.107 \cdot 10^{-5}$	$1.213 \cdot 10^{-4}$	$5.846 \cdot 10^{-6}$	$7.735 \cdot 10^3$
14	$1.102 \cdot 10^{-5}$	$1.294 \cdot 10^{-4}$	$5.605 \cdot 10^{-6}$	$7.837 \cdot 10^3$
15	$1.098 \cdot 10^{-5}$	$1.375 \cdot 10^{-4}$	$5.484 \cdot 10^{-6}$	$7.362 \cdot 10^3$
16	$1.094 \cdot 10^{-5}$	$1.456 \cdot 10^{-4}$	$5.243 \cdot 10^{-6}$	$7.808 \cdot 10^3$
17	$1.090 \cdot 10^{-5}$	$1.536 \cdot 10^{-4}$	$5.123 \cdot 10^{-6}$	$7.670 \cdot 10^3$
18	$1.086 \cdot 10^{-5}$	$1.615 \cdot 10^{-4}$	$4.882 \cdot 10^{-6}$	$7.913 \cdot 10^3$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (7.931 \pm 0.251) \cdot 10^3 \text{ mol/L}$$

Tab. 110 Reaktion von PPh_2iPr (**P89**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 642 \text{ nm}$, J&M).

Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{E}]$ [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.318 \cdot 10^{-5}$	$2.115 \cdot 10^{-5}$	$1.069 \cdot 10^{-5}$	$1.255 \cdot 10^4$
2	$1.310 \cdot 10^{-5}$	$3.679 \cdot 10^{-5}$	$9.392 \cdot 10^{-6}$	$1.200 \cdot 10^4$
3	$1.302 \cdot 10^{-5}$	$5.225 \cdot 10^{-5}$	$8.224 \cdot 10^{-6}$	$1.236 \cdot 10^4$
4	$1.295 \cdot 10^{-5}$	$6.752 \cdot 10^{-5}$	$7.316 \cdot 10^{-6}$	$1.250 \cdot 10^4$
5	$1.287 \cdot 10^{-5}$	$8.262 \cdot 10^{-5}$	$6.668 \cdot 10^{-6}$	$1.224 \cdot 10^4$
6	$1.280 \cdot 10^{-5}$	$9.755 \cdot 10^{-5}$	$6.019 \cdot 10^{-6}$	$1.247 \cdot 10^4$
7	$1.272 \cdot 10^{-5}$	$1.123 \cdot 10^{-4}$	$5.630 \cdot 10^{-6}$	$1.204 \cdot 10^4$
8	$1.265 \cdot 10^{-5}$	$1.269 \cdot 10^{-4}$	$5.112 \cdot 10^{-6}$	$1.242 \cdot 10^4$
9	$1.258 \cdot 10^{-5}$	$1.413 \cdot 10^{-4}$	$4.722 \cdot 10^{-6}$	$1.253 \cdot 10^4$
10	$1.251 \cdot 10^{-5}$	$1.556 \cdot 10^{-4}$	$4.463 \cdot 10^{-6}$	$1.228 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (1.234 \pm 0.019) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$



Tab. 111 Reaktion von PPh₂cPen (**P85**) mit **lii** in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	1.278 · 10 ⁻⁵	6.926 · 10 ⁻⁶	1.163 · 10 ⁻⁵	1.737 · 10 ⁴
2	1.274 · 10 ⁻⁵	1.380 · 10 ⁻⁵	1.054 · 10 ⁻⁵	1.806 · 10 ⁴
3	1.269 · 10 ⁻⁵	2.062 · 10 ⁻⁵	9.701 · 10 ⁻⁶	1.761 · 10 ⁴
4	1.264 · 10 ⁻⁵	2.739 · 10 ⁻⁵	8.858 · 10 ⁻⁶	1.834 · 10 ⁴
5	1.259 · 10 ⁻⁵	3.411 · 10 ⁻⁵	8.255 · 10 ⁻⁶	1.779 · 10 ⁴
6	1.255 · 10 ⁻⁵	4.078 · 10 ⁻⁵	7.653 · 10 ⁻⁶	1.796 · 10 ⁴
7	1.250 · 10 ⁻⁵	4.740 · 10 ⁻⁵	7.171 · 10 ⁻⁶	1.780 · 10 ⁴
8	1.245 · 10 ⁻⁵	5.397 · 10 ⁻⁵	6.689 · 10 ⁻⁶	1.802 · 10 ⁴
9	1.241 · 10 ⁻⁵	6.050 · 10 ⁻⁵	6.328 · 10 ⁻⁶	1.780 · 10 ⁴
10	1.234 · 10 ⁻⁵	6.697 · 10 ⁻⁵	5.966 · 10 ⁻⁶	1.783 · 10 ⁴
11	1.232 · 10 ⁻⁵	7.340 · 10 ⁻⁵	5.725 · 10 ⁻⁶	1.737 · 10 ⁴
12	1.227 · 10 ⁻⁵	7.978 · 10 ⁻⁵	5.364 · 10 ⁻⁶	1.781 · 10 ⁴
13	1.223 · 10 ⁻⁵	8.611 · 10 ⁻⁵	5.123 · 10 ⁻⁶	1.769 · 10 ⁴
14	1.218 · 10 ⁻⁵	9.240 · 10 ⁻⁵	4.882 · 10 ⁻⁶	1.771 · 10 ⁴
15	1.212 · 10 ⁻⁵	1.017 · 10 ⁻⁴	4.521 · 10 ⁻⁶	1.798 · 10 ⁴
16	1.205 · 10 ⁻⁵	1.110 · 10 ⁻⁴	4.280 · 10 ⁻⁶	1.773 · 10 ⁴

$$K_{20^\circ\text{C}} = (1.780 \pm 0.022) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

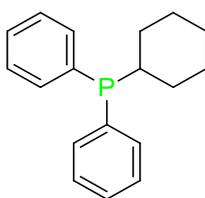
Tab. 112 Reaktion von PPh₂cPen (**P85**) mit **jul** in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	1.406 · 10 ⁻⁵	1.705 · 10 ⁻⁵	1.030 · 10 ⁻⁵	2.773 · 10 ⁴
2	1.401 · 10 ⁻⁵	2.378 · 10 ⁻⁵	9.262 · 10 ⁻⁶	2.716 · 10 ⁴
3	1.395 · 10 ⁻⁵	3.046 · 10 ⁻⁵	8.354 · 10 ⁻⁶	2.722 · 10 ⁴
4	1.390 · 10 ⁻⁵	3.709 · 10 ⁻⁵	7.706 · 10 ⁻⁶	2.627 · 10 ⁴
5	1.385 · 10 ⁻⁵	4.368 · 10 ⁻⁵	7.057 · 10 ⁻⁶	2.634 · 10 ⁴
6	1.380 · 10 ⁻⁵	5.021 · 10 ⁻⁵	6.409 · 10 ⁻⁶	2.718 · 10 ⁴

5.1 Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

7	$1.375 \cdot 10^{-5}$	$5.670 \cdot 10^{-5}$	$6.020 \cdot 10^{-6}$	$2.646 \cdot 10^4$
8	$1.370 \cdot 10^{-5}$	$6.314 \cdot 10^{-5}$	$5.630 \cdot 10^{-6}$	$2.626 \cdot 10^4$
9	$1.365 \cdot 10^{-5}$	$6.953 \cdot 10^{-5}$	$5.241 \cdot 10^{-6}$	$2.648 \cdot 10^4$
10	$1.360 \cdot 10^{-5}$	$7.587 \cdot 10^{-5}$	$4.982 \cdot 10^{-6}$	$2.595 \cdot 10^4$
11	$1.355 \cdot 10^{-5}$	$8.217 \cdot 10^{-5}$	$4.593 \cdot 10^{-6}$	$2.687 \cdot 10^4$
12	$1.350 \cdot 10^{-5}$	$8.843 \cdot 10^{-5}$	$4.333 \cdot 10^{-6}$	$2.693 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (2.674 \pm 0.050) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$



Tab. 113 Reaktion von PPh₂cHex (P86) mit lil in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.249 \cdot 10^{-5}$	$1.094 \cdot 10^{-5}$	$1.151 \cdot 10^{-5}$	$8.656 \cdot 10^3$
2	$1.239 \cdot 10^{-5}$	$2.169 \cdot 10^{-5}$	$1.054 \cdot 10^{-5}$	$8.901 \cdot 10^3$
3	$1.229 \cdot 10^{-5}$	$3.228 \cdot 10^{-5}$	$9.822 \cdot 10^{-6}$	$8.513 \cdot 10^3$
4	$1.219 \cdot 10^{-5}$	$4.270 \cdot 10^{-5}$	$9.099 \cdot 10^{-6}$	$8.669 \cdot 10^3$
5	$1.207 \cdot 10^{-5}$	$5.549 \cdot 10^{-5}$	$8.376 \cdot 10^{-6}$	$8.604 \cdot 10^3$
6	$1.195 \cdot 10^{-5}$	$6.803 \cdot 10^{-5}$	$7.774 \cdot 10^{-6}$	$8.505 \cdot 10^3$
7	$1.184 \cdot 10^{-5}$	$8.032 \cdot 10^{-5}$	$7.292 \cdot 10^{-6}$	$8.309 \cdot 10^3$
8	$1.172 \cdot 10^{-5}$	$9.238 \cdot 10^{-5}$	$6.810 \cdot 10^{-6}$	$8.332 \cdot 10^3$
9	$1.161 \cdot 10^{-5}$	$1.042 \cdot 10^{-4}$	$6.328 \cdot 10^{-6}$	$8.526 \cdot 10^3$
10	$1.503 \cdot 10^{-5}$	$1.158 \cdot 10^{-4}$	$5.846 \cdot 10^{-6}$	$8.872 \cdot 10^3$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (8.589 \pm 0.187) \cdot 10^3 \text{ mol/L}$$

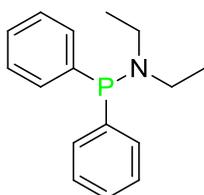
Tab. 114 Reaktion von PPh₂cHex (P86) mit jul in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.323 \cdot 10^{-5}$	$6.486 \cdot 10^{-6}$	$1.225 \cdot 10^{-5}$	$1.471 \cdot 10^4$
2	$1.317 \cdot 10^{-5}$	$1.292 \cdot 10^{-5}$	$1.134 \cdot 10^{-5}$	$1.474 \cdot 10^4$
3	$1.312 \cdot 10^{-5}$	$1.929 \cdot 10^{-5}$	$1.056 \cdot 10^{-5}$	$1.461 \cdot 10^4$

5.1 Daten der kinetischen Messungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

4	$1.306 \cdot 10^{-5}$	$2.562 \cdot 10^{-5}$	$9.781 \cdot 10^{-6}$	$1.517 \cdot 10^4$
5	$1.301 \cdot 10^{-5}$	$3.189 \cdot 10^{-5}$	$9.392 \cdot 10^{-6}$	$1.375 \cdot 10^4$
6	$1.295 \cdot 10^{-5}$	$3.811 \cdot 10^{-5}$	$8.743 \cdot 10^{-6}$	$1.434 \cdot 10^4$
7	$1.290 \cdot 10^{-5}$	$4.428 \cdot 10^{-5}$	$8.224 \cdot 10^{-6}$	$1.450 \cdot 10^4$
8	$1.285 \cdot 10^{-5}$	$5.040 \cdot 10^{-5}$	$7.706 \cdot 10^{-6}$	$1.489 \cdot 10^4$
9	$1.279 \cdot 10^{-5}$	$5.647 \cdot 10^{-5}$	$7.317 \cdot 10^{-6}$	$1.483 \cdot 10^4$
10	$1.274 \cdot 10^{-5}$	$6.249 \cdot 10^{-5}$	$6.927 \cdot 10^{-6}$	$1.496 \cdot 10^4$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (1.465 \pm 0.037) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$



Tab. 115 Reaktion von PPh_2NEt_2 (**P106**) mit **III** in DCM (20.0 °C, $\lambda = 639 \text{ nm}$, J&M).

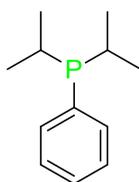
Messung	$[\text{E}]_0$ [mol/L]	$[\text{Nuc}]_0$ [mol/L]	$[\text{E}]$ [mol/L]	K [mol/L]
1	$1.238 \cdot 10^{-5}$	$3.226 \cdot 10^{-5}$	$1.042 \cdot 10^{-5}$	$6.256 \cdot 10^3$
2	$1.228 \cdot 10^{-5}$	$4.185 \cdot 10^{-5}$	$9.822 \cdot 10^{-6}$	$6.423 \cdot 10^3$
3	$1.218 \cdot 10^{-5}$	$5.128 \cdot 10^{-5}$	$9.460 \cdot 10^{-6}$	$5.988 \cdot 10^3$
4	$1.208 \cdot 10^{-5}$	$6.057 \cdot 10^{-5}$	$8.978 \cdot 10^{-6}$	$6.088 \cdot 10^3$
5	$1.199 \cdot 10^{-5}$	$6.970 \cdot 10^{-5}$	$8.617 \cdot 10^{-6}$	$5.966 \cdot 10^3$
6	$1.190 \cdot 10^{-5}$	$7.870 \cdot 10^{-5}$	$8.255 \cdot 10^{-6}$	$5.941 \cdot 10^3$
7	$1.180 \cdot 10^{-5}$	$8.756 \cdot 10^{-5}$	$7.894 \cdot 10^{-6}$	$5.987 \cdot 10^3$
8	$1.171 \cdot 10^{-5}$	$9.628 \cdot 10^{-5}$	$7.653 \cdot 10^{-6}$	$5.817 \cdot 10^3$
9	$1.163 \cdot 10^{-5}$	$1.049 \cdot 10^{-4}$	$7.292 \cdot 10^{-6}$	$5.976 \cdot 10^3$
10	$1.154 \cdot 10^{-5}$	$1.133 \cdot 10^{-4}$	$7.051 \cdot 10^{-6}$	$5.910 \cdot 10^3$
11	$1.145 \cdot 10^{-5}$	$1.217 \cdot 10^{-4}$	$6.810 \cdot 10^{-6}$	$5.888 \cdot 10^3$

$$K_{20^\circ\text{C}} = (6.022 \pm 0.167) \cdot 10^3 \text{ mol/L}$$

Tab. 116 Reaktion von PPh₂NEt₂ (**P106**) mit jul in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	1.253 · 10 ⁻⁵	9.928 · 10 ⁻⁶	1.134 · 10 ⁻⁵	1.221 · 10 ⁴
2	1.246 · 10 ⁻⁵	1.727 · 10 ⁻⁵	1.056 · 10 ⁻⁵	1.182 · 10 ⁴
3	1.238 · 10 ⁻⁵	2.452 · 10 ⁻⁵	9.781 · 10 ⁻⁶	1.227 · 10 ⁴
4	1.231 · 10 ⁻⁵	3.169 · 10 ⁻⁵	9.262 · 10 ⁻⁶	1.161 · 10 ⁴
5	1.223 · 10 ⁻⁵	3.877 · 10 ⁻⁵	8.743 · 10 ⁻⁶	1.145 · 10 ⁴
6	1.216 · 10 ⁻⁵	4.577 · 10 ⁻⁵	8.224 · 10 ⁻⁶	1.158 · 10 ⁴
7	1.209 · 10 ⁻⁵	5.268 · 10 ⁻⁵	7.706 · 10 ⁻⁶	1.192 · 10 ⁴
8	1.202 · 10 ⁻⁵	5.952 · 10 ⁻⁵	7.446 · 10 ⁻⁶	1.131 · 10 ⁴
9	1.195 · 10 ⁻⁵	6.628 · 10 ⁻⁵	7.057 · 10 ⁻⁶	1.142 · 10 ⁴
10	1.188 · 10 ⁻⁵	7.295 · 10 ⁻⁵	6.668 · 10 ⁻⁶	1.167 · 10 ⁴
11	1.181 · 10 ⁻⁵	7.956 · 10 ⁻⁵	6.409 · 10 ⁻⁶	1.150 · 10 ⁴
12	1.175 · 10 ⁻⁵	8.608 · 10 ⁻⁵	6.149 · 10 ⁻⁶	1.144 · 10 ⁴

$$K_{20^{\circ}\text{C}} = (1.168 \pm 0.030) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

**Tab. 117** Reaktion von PPhPr₂ (**P103**) mit lil in DCM (20.0 °C, λ = 639 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	1.225 · 10 ⁻⁵	3.220 · 10 ⁻⁵	8.858 · 10 ⁻⁶	1.333 · 10 ⁴
2	1.220 · 10 ⁻⁵	4.809 · 10 ⁻⁵	7.774 · 10 ⁻⁶	1.307 · 10 ⁴
3	1.214 · 10 ⁻⁵	6.385 · 10 ⁻⁵	5.810 · 10 ⁻⁶	1.344 · 10 ⁴
4	1.209 · 10 ⁻⁵	7.948 · 10 ⁻⁵	6.087 · 10 ⁻⁶	1.348 · 10 ⁴
5	1.204 · 10 ⁻⁵	9.498 · 10 ⁻⁵	5.364 · 10 ⁻⁶	1.415 · 10 ⁴
6	1.120 · 10 ⁻⁵	1.104 · 10 ⁻⁴	4.882 · 10 ⁻⁶	1.416 · 10 ⁴
7	1.194 · 10 ⁻⁵	1.256 · 10 ⁻⁴	4.521 · 10 ⁻⁶	1.394 · 10 ⁴

$$K_{20^{\circ}\text{C}} = (1.365 \pm 0.040) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

Tab. 118 Reaktion von PPh₂Pr₂ (**P103**) mit **juI** in DCM (20.0 °C, λ = 642 nm, J&M).

Messung	[E] ₀ [mol/L]	[Nuc] ₀ [mol/L]	[E] [mol/L]	K [mol/L]
1	1.350 · 10 ⁻⁵	1.255 · 10 ⁻⁵	1.140 · 10 ⁻⁵	1.766 · 10 ⁴
2	1.345 · 10 ⁻⁵	2.501 · 10 ⁻⁵	9.781 · 10 ⁻⁶	1.767 · 10 ⁴
3	1.341 · 10 ⁻⁵	3.739 · 10 ⁻⁵	8.484 · 10 ⁻⁶	1.795 · 10 ⁴
4	1.337 · 10 ⁻⁵	4.969 · 10 ⁻⁵	7.576 · 10 ⁻⁶	1.748 · 10 ⁴
5	1.332 · 10 ⁻⁵	6.192 · 10 ⁻⁵	6.733 · 10 ⁻⁶	1.776 · 10 ⁴
6	1.327 · 10 ⁻⁵	7.708 · 10 ⁻⁵	5.890 · 10 ⁻⁶	1.804 · 10 ⁴
7	1.321 · 10 ⁻⁵	9.212 · 10 ⁻⁵	5.241 · 10 ⁻⁶	1.815 · 10 ⁴
8	1.316 · 10 ⁻⁵	1.070 · 10 ⁻⁴	4.722 · 10 ⁻⁶	1.819 · 10 ⁴
9	1.311 · 10 ⁻⁵	1.218 · 10 ⁻⁴	4.333 · 10 ⁻⁶	1.798 · 10 ⁴
10	1.306 · 10 ⁻⁵	1.365 · 10 ⁻⁴	3.944 · 10 ⁻⁶	1.820 · 10 ⁴

$$K_{20^\circ\text{C}} = (1.791 \pm 0.024) \cdot 10^4 \text{ mol/L}$$

5.2 Abbildungen der kinetischen Messungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Nachfolgend werden die kinetischen Messungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie dargestellt, wobei auf die Auswertung der Daten in tabellarischer Form verzichtet wird. Zumeist wird je kinetischer Messung mindestens eine Wiederholung zur Bestätigung des Ergebnisses durchgeführt. Grafisch dargestellt wird stets eine der Messungen, wobei neben den Messpunkten auch die Ausgleichskurven mittels effektivem Zeitgesetz (EZG) oder Simulation²⁶ (vgl. Kapitel 2.3.1, Seite 77ff.) und die Residuen dargestellt werden. Die gezeigten Reaktionen beziehen sich, sofern nicht anderweitig vermerkt, auf das kinetische Standard-Experiment (vgl. Kapitel 2.3.2, Seite 79) mit *N*-(4-Chlorobenzyliden)-4-methylbenzonsulfonamid (**1a**), Methylvinylketon (MVK, **2a**), 1,3,5-Trimethoxybenzol (Standard) bei Raumtemperatur (23 °C) in Deuteriochloroform. Der Katalysator und dessen Konzentration sind beim jeweiligen Experiment angegeben, ebenso die ermittelten Halbwertszeiten. Letztere entfallen bei einem Maximalumsatz kleiner als 90%. In diesen Fällen wird der maximale Umsatz conv_{max} angegeben.

²⁶ Die Simulationen erfolgen programmbedingt in Angaben der Konzentration, werden aber aus Gründen der Vergleichbarkeit in Prozent des Umsatzes umgewandelt.

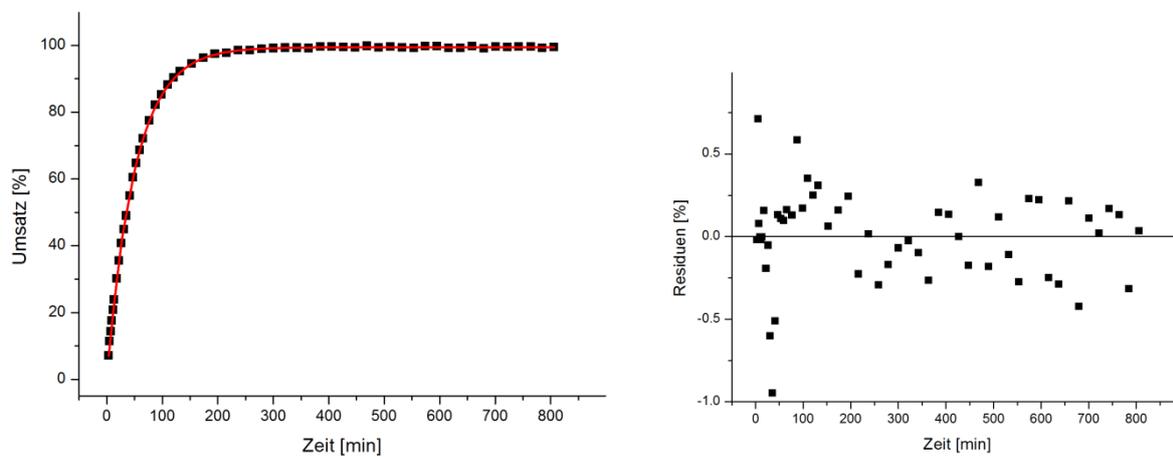
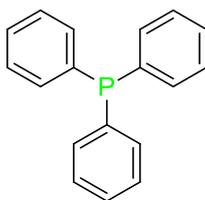


Abb. 167 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 35.7 \text{ min}$ $t_{1/2} = 37.8 \text{ min}$

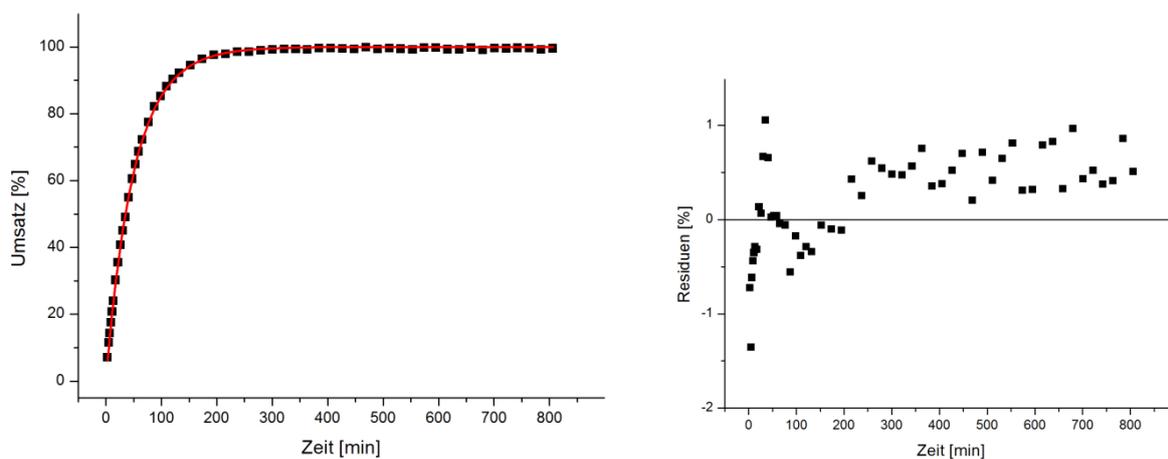


Abb. 168 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 35.3 \text{ min}$ $t_{1/2} = 35.4 \text{ min}$

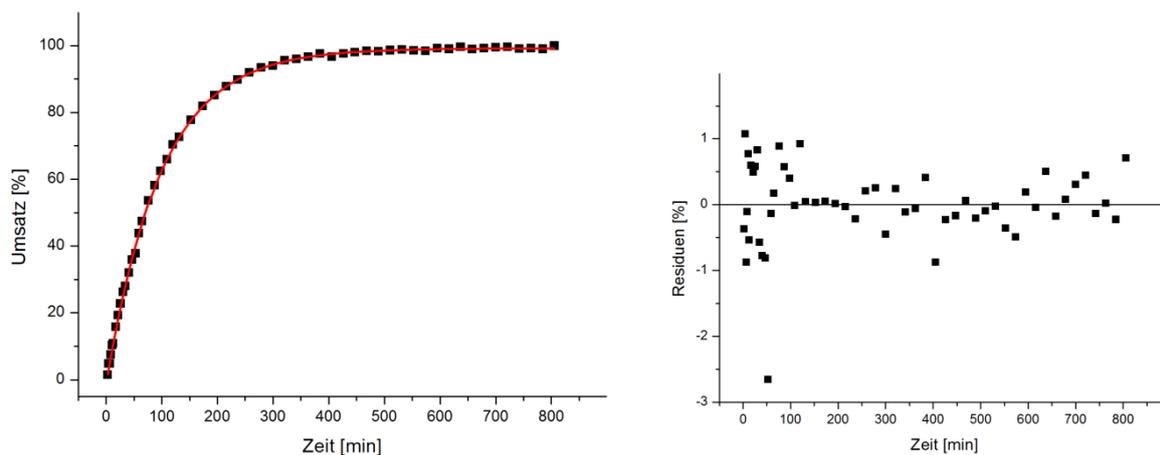


Abb. 169 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 68.6$ min

$t_{1/2} = 70.2$ min

$t_{1/2} = 71.1$ min

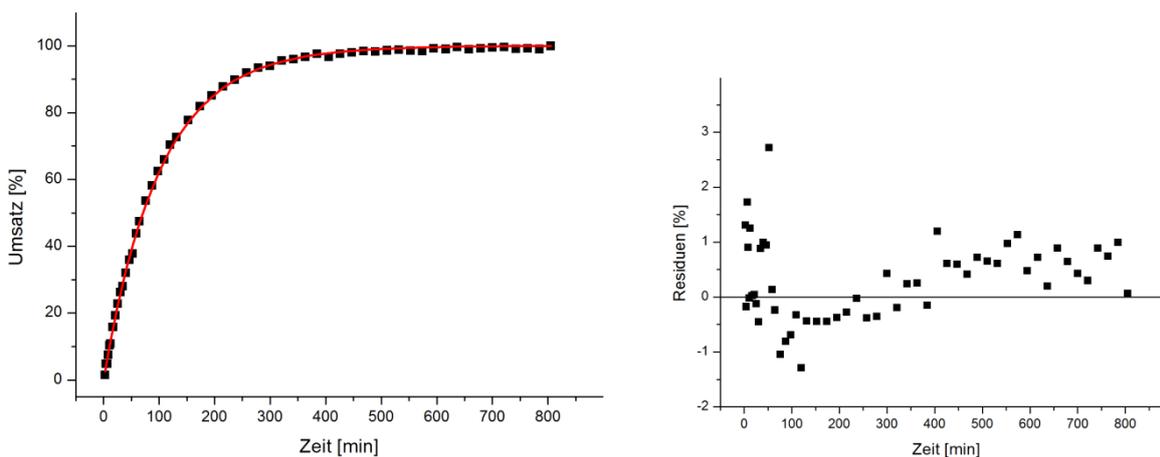


Abb. 170 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 71.1$ min

$t_{1/2} = 68.9$ min

$t_{1/2} = 71.0$ min

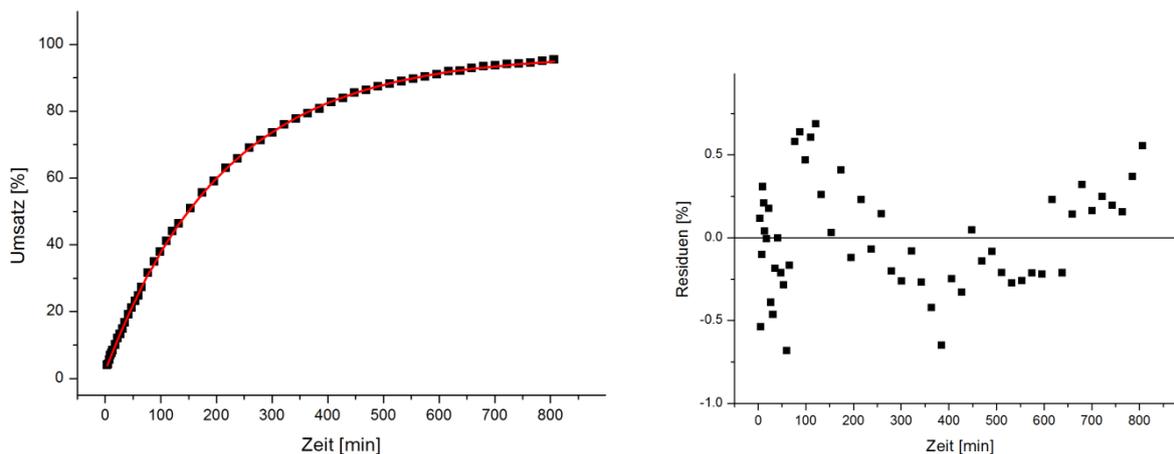


Abb. 171 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 2.5 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 148.1 \text{ min} \quad t_{1/2} = 147.5 \text{ min}$$

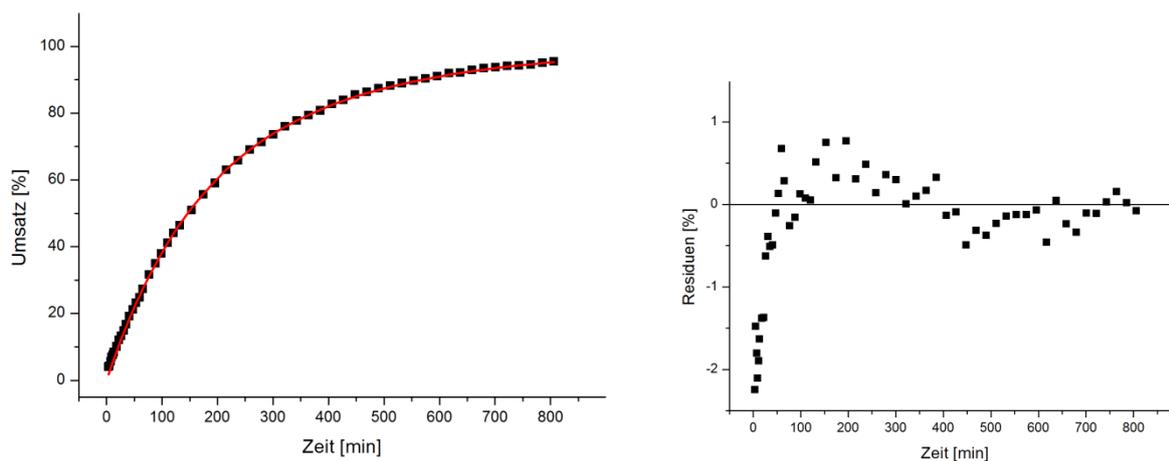


Abb. 172 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 2.5 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 146.3 \text{ min} \quad t_{1/2} = 145.5 \text{ min}$$

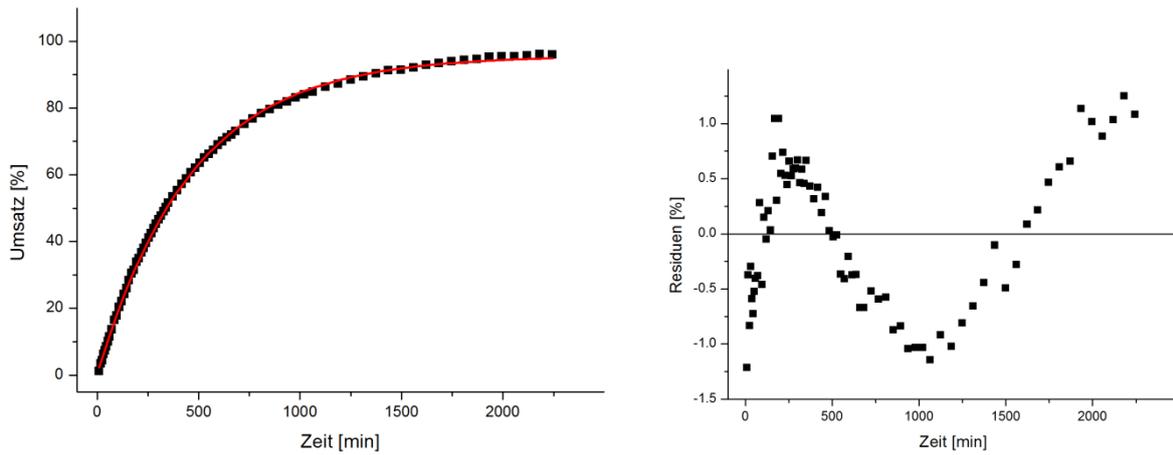


Abb. 173 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 1.25 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 322.4 \text{ min} \quad t_{1/2} = 316.5 \text{ min}$$

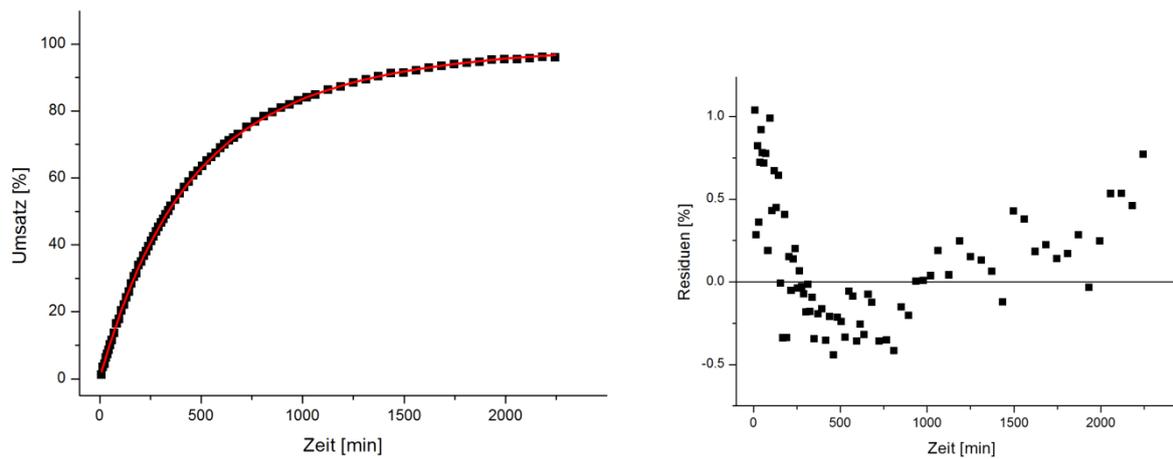


Abb. 174 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_3 (P59) 1.25 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 338.7 \text{ min} \quad t_{1/2} = 336.0 \text{ min}$$

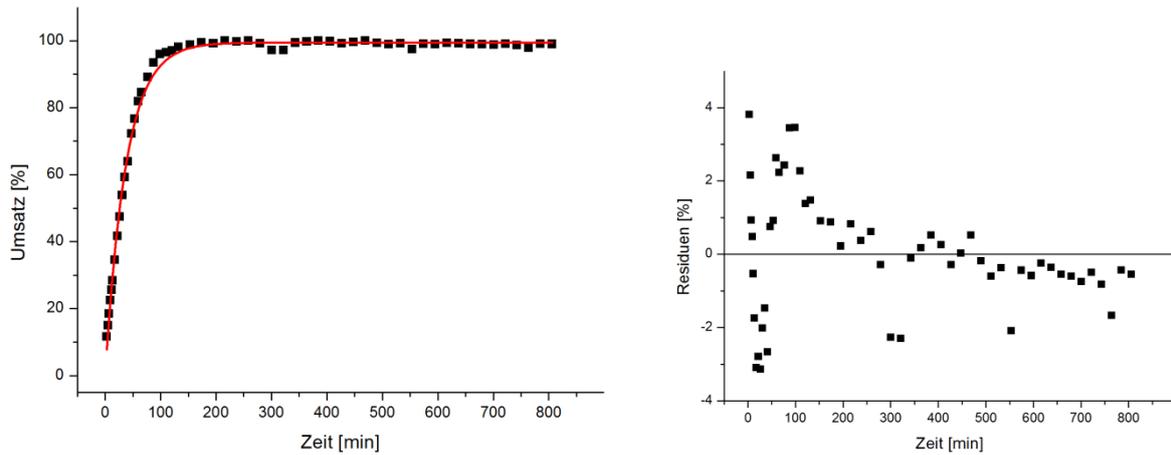
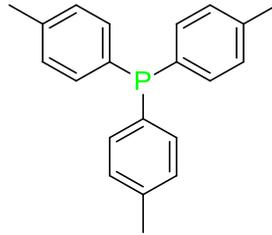


Abb. 175 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 26.9$ min $t_{1/2} = 25.9$ min

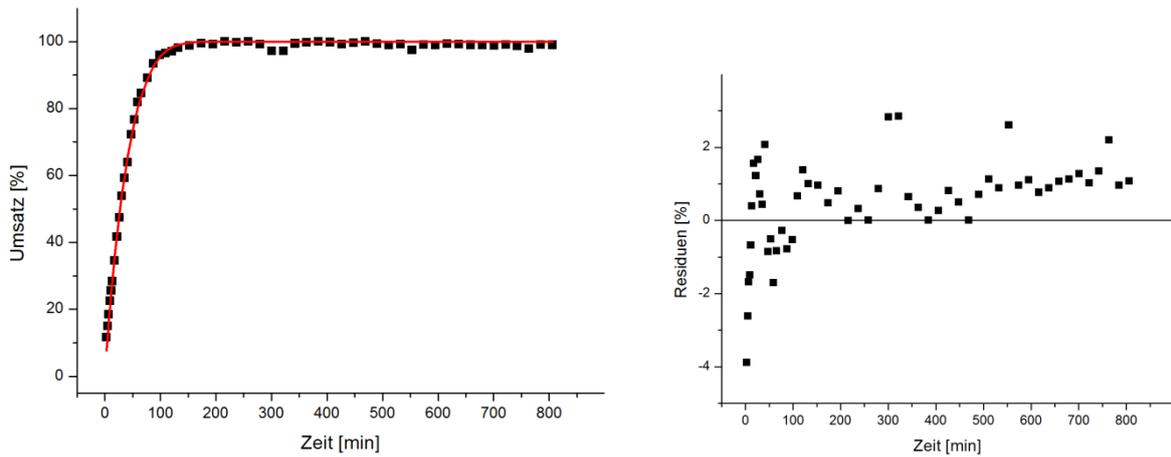


Abb. 176 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 27.9$ min $t_{1/2} = 27.4$ min

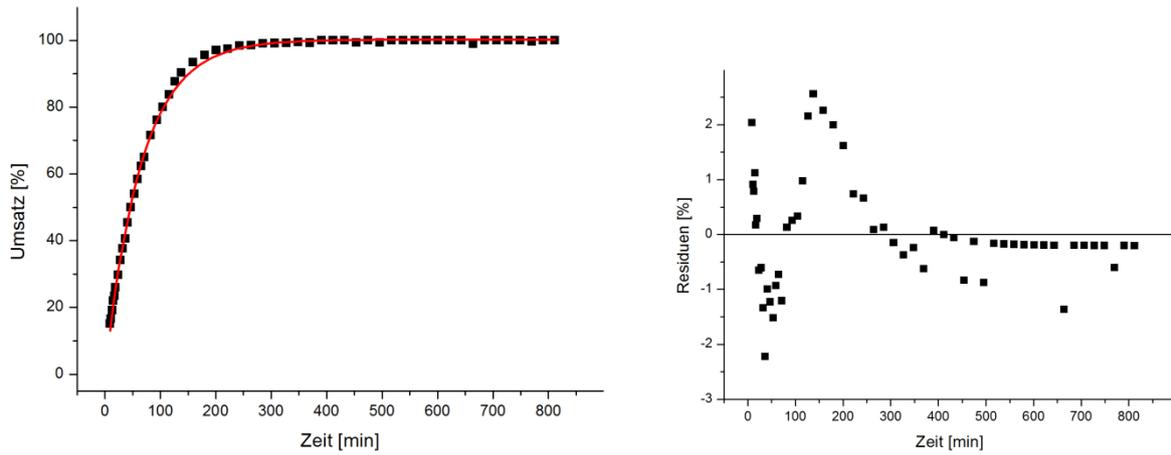


Abb. 177 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 45.9$ min $t_{1/2} = 45.0$ min

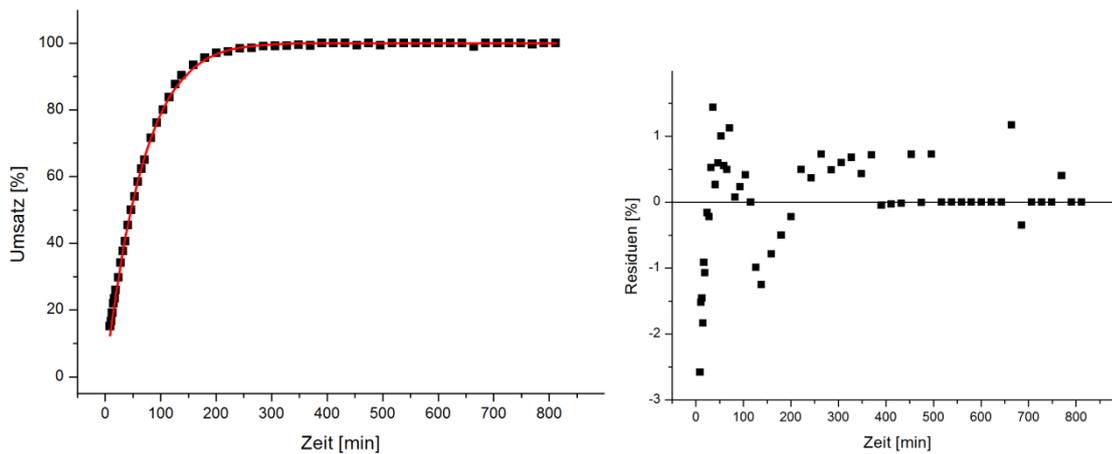


Abb. 178 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 46.6$ min $t_{1/2} = 46.6$ min

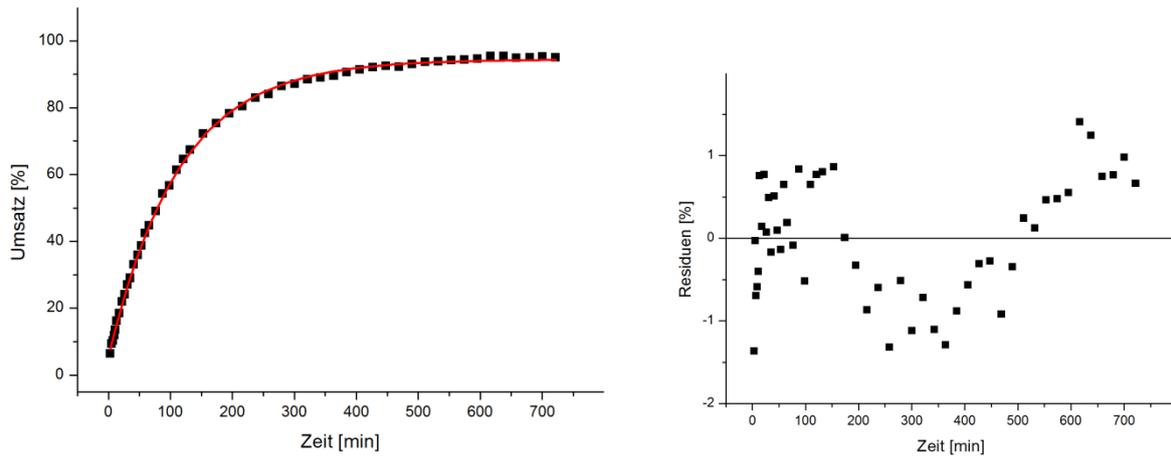


Abb. 179 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (P62) 2.5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 78.6 \text{ min}$ $t_{1/2} = 79.3 \text{ min}$

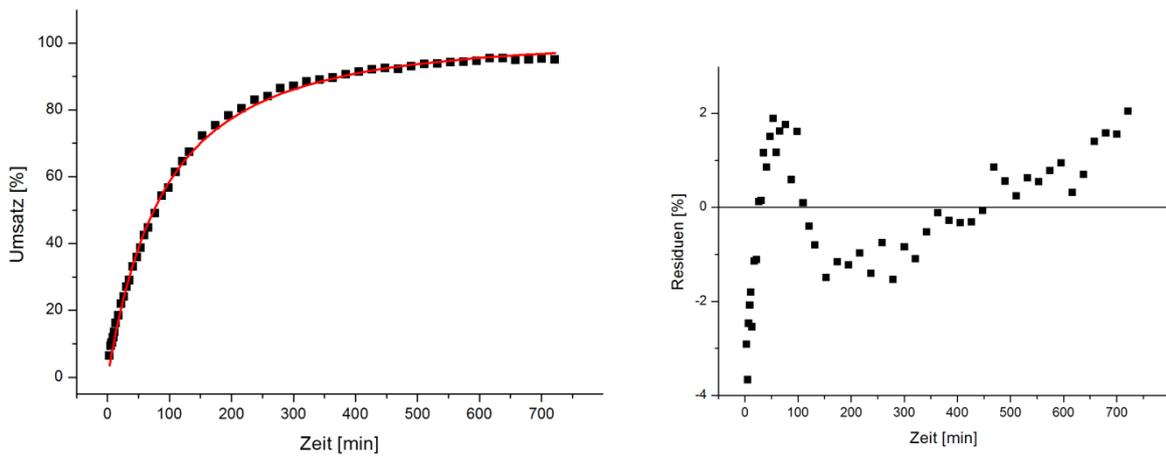


Abb. 180 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (P62) 2.5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 74.8 \text{ min}$ $t_{1/2} = 76.9 \text{ min}$

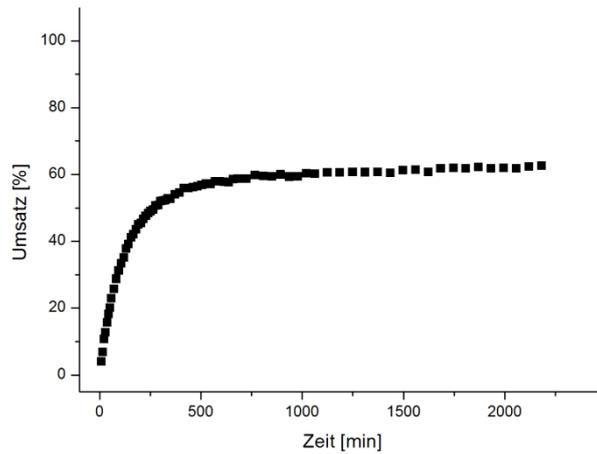


Abb. 181 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (**P62**) 1.25 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 60 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 62 \%$

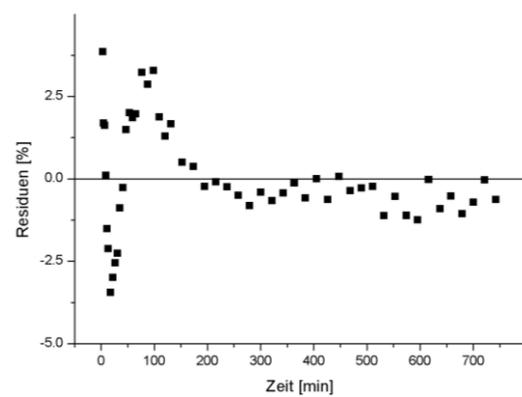
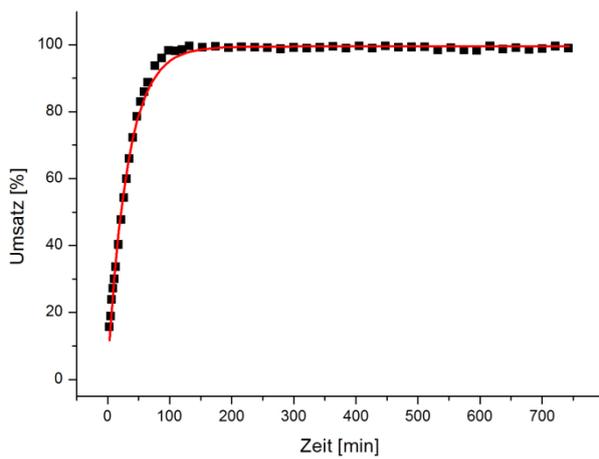
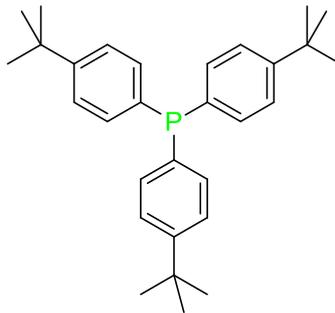


Abb. 182 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{tBu})_3$ (**P64**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 23.0 \text{ min}$

$t_{1/2} = 22.5 \text{ min}$

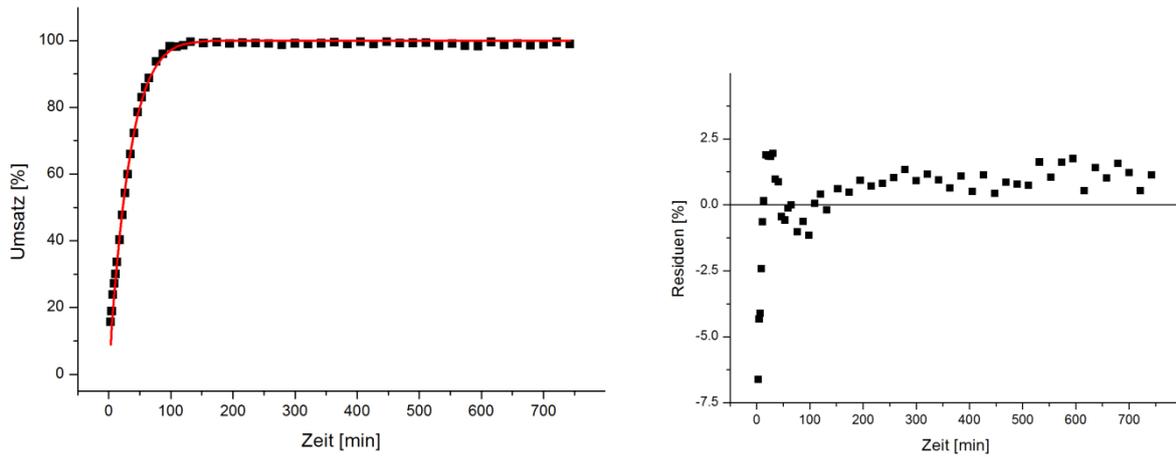


Abb. 183 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4t\text{Bu})_3$ (P64) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 22.0$ min $t_{1/2} = 22.4$ min

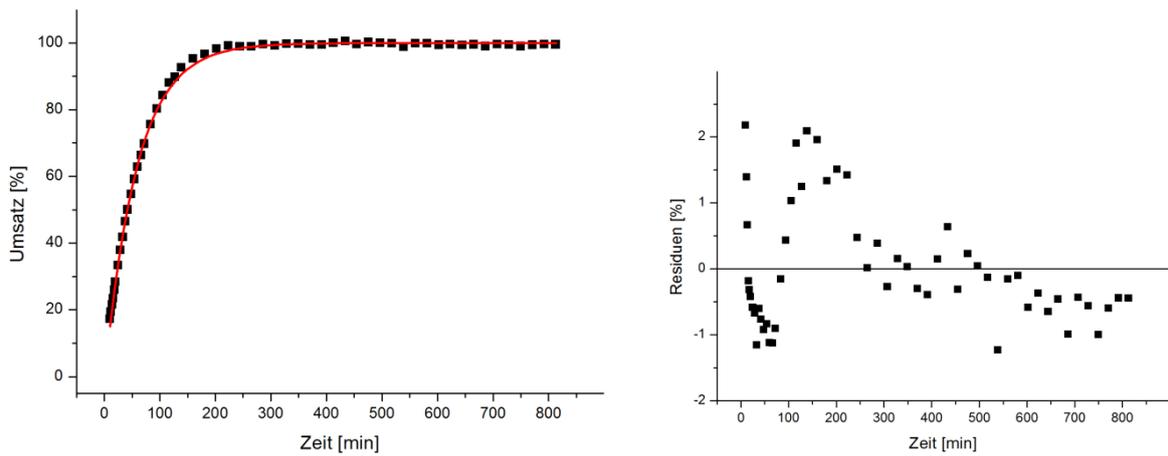


Abb. 184 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4t\text{Bu})_3$ (P64) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 43.1$ min $t_{1/2} = 40.8$ min

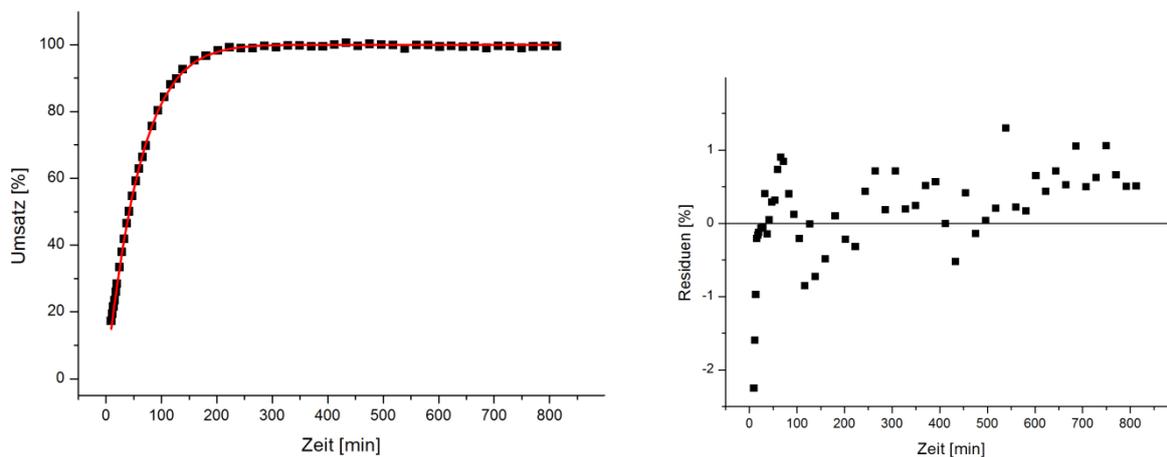


Abb. 185 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{tBu})_3$ (P64) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 40.7$ min $t_{1/2} = 42.0$ min

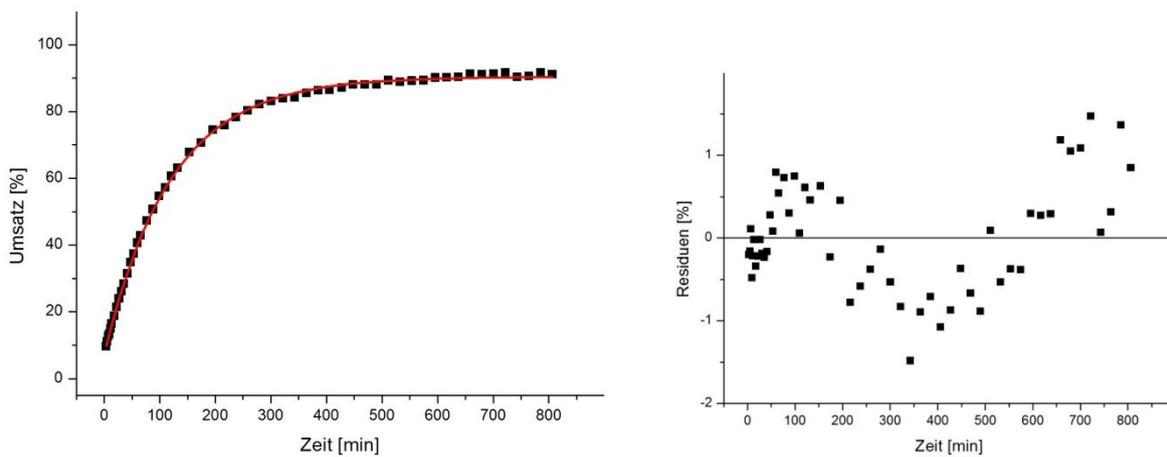


Abb. 186 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{tBu})_3$ (P64) 2.5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 83.7$ min $t_{1/2} = 82.6$ min

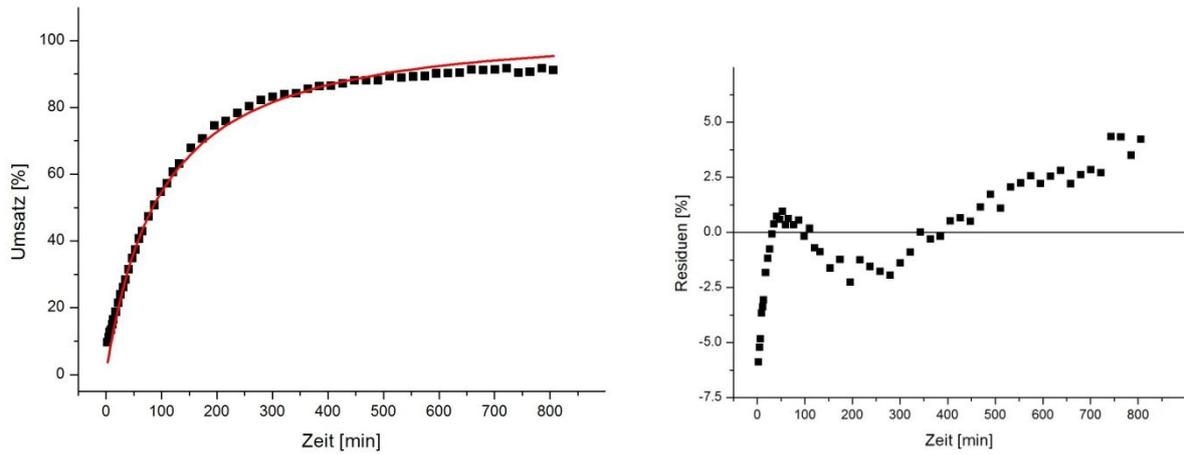


Abb. 187 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{tBu})_3$ (P64) 2.5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 84.3 \text{ min}$ $t_{1/2} = 78.4 \text{ min}$

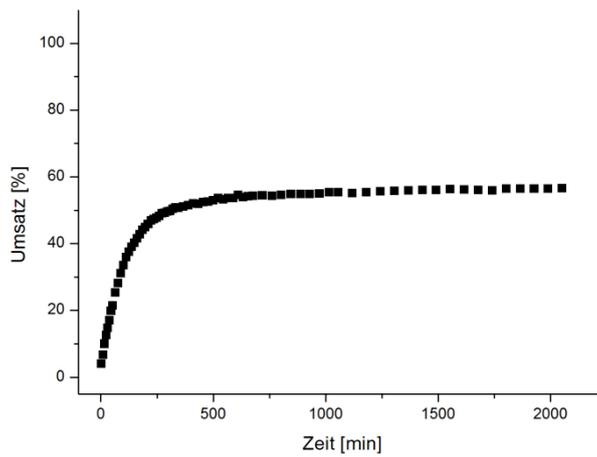


Abb. 188 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{tBu})_3$ (P64) 1.25 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 56 \%$ $\text{conv}_{\text{max}} = 58 \%$

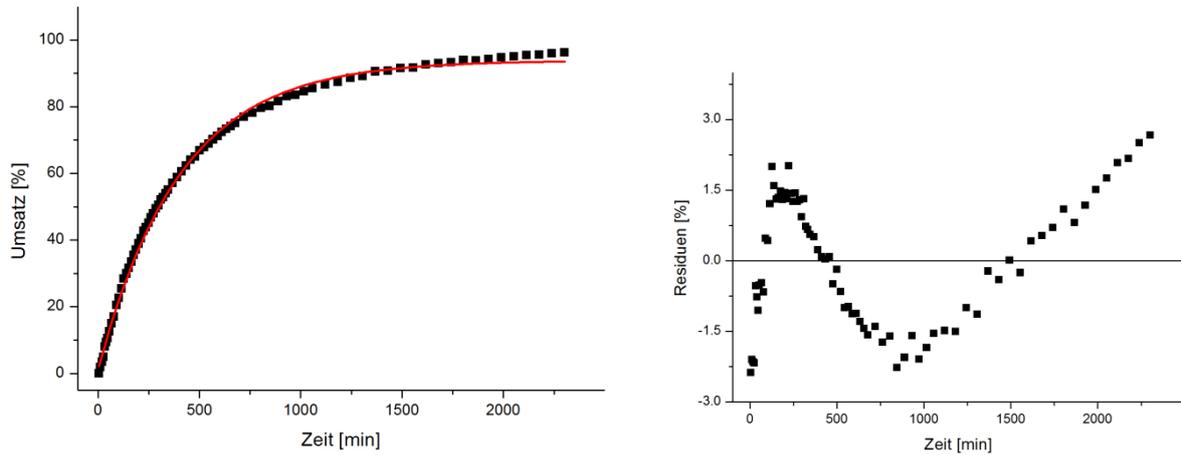
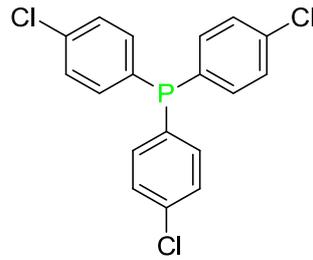


Abb. 189 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ (**P66**) 20 mol% EZG.

$t_{1/2} = 288.8 \text{ min}$ $t_{1/2} = 280.6 \text{ min}$

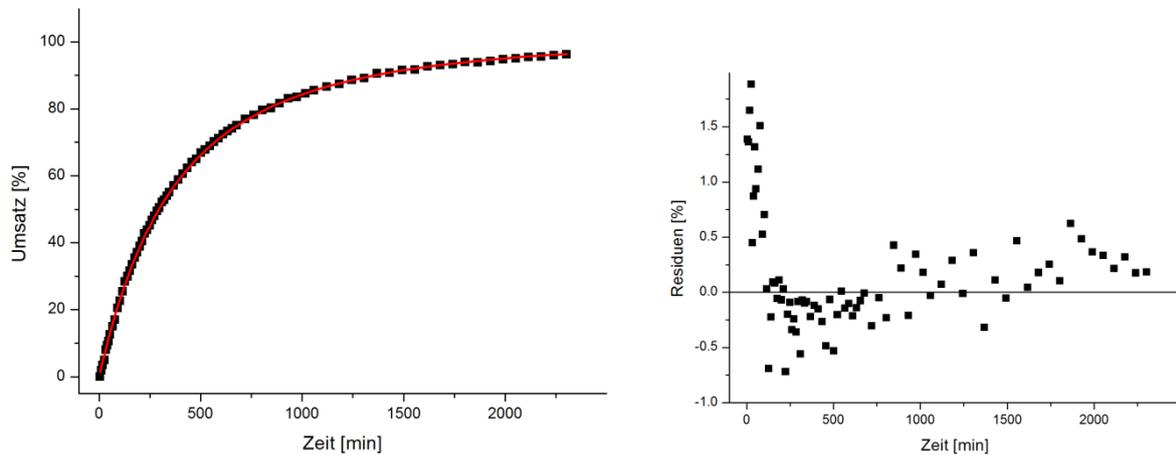


Abb. 190 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ (**P66**) 20 mol% SIM.

$t_{1/2} = 307.6 \text{ min}$ $t_{1/2} = 294.7 \text{ min}$

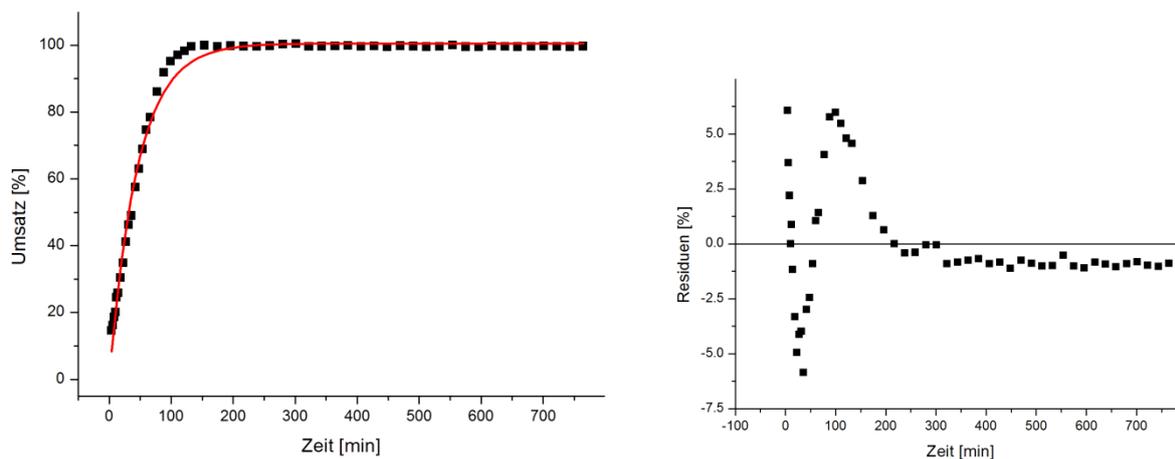
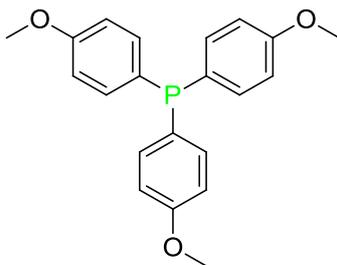


Abb. 191 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ (**P68**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 30.7 \text{ min}$ $t_{1/2} = 31.8 \text{ min}$

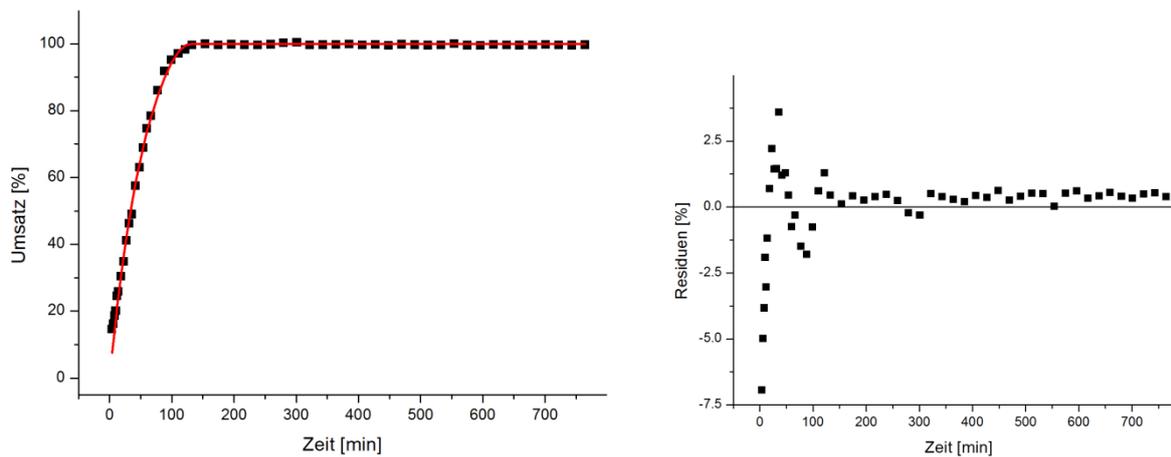


Abb. 192 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ (**P68**) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 30.3 \text{ min}$ $t_{1/2} = 33.8 \text{ min}$

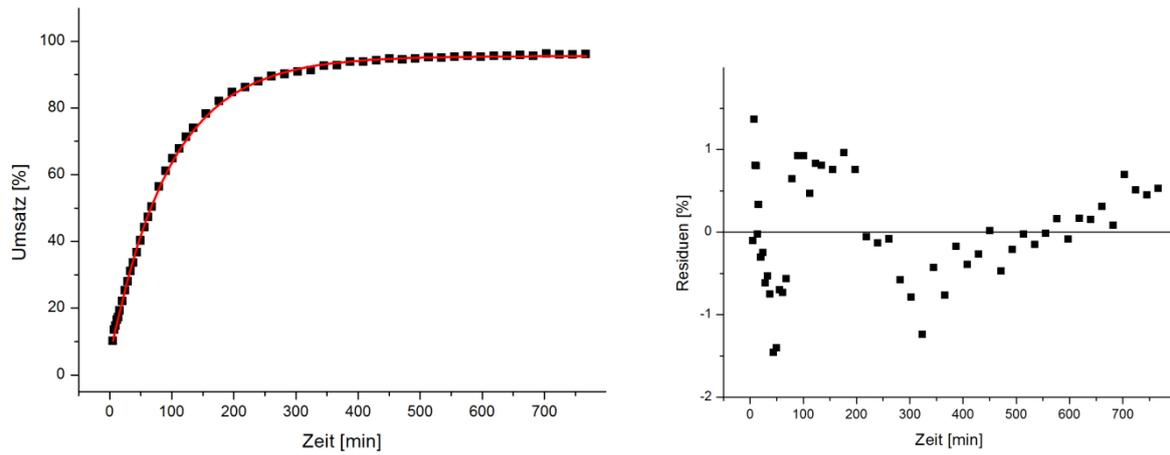


Abb. 193 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ (P68) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 66.6$ min $t_{1/2} = 64.7$ min

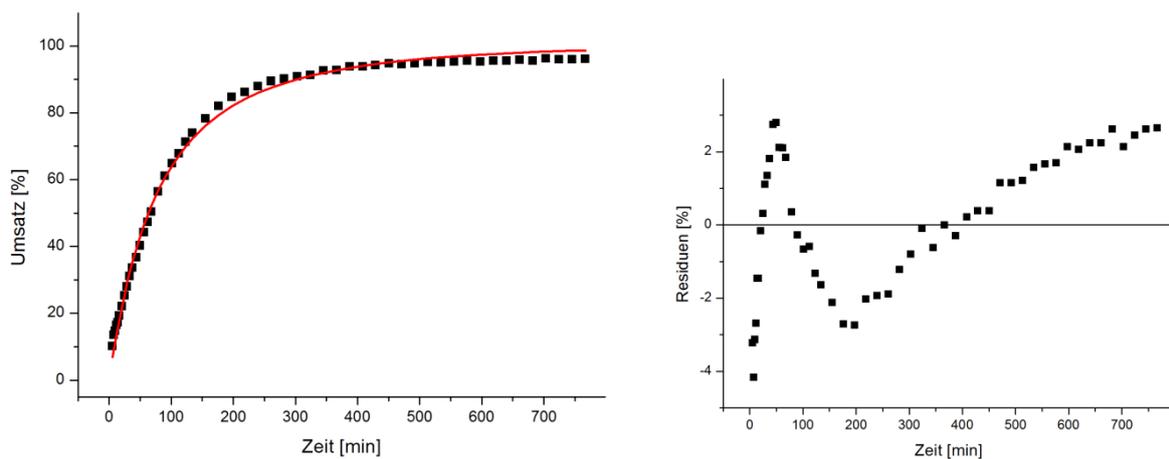


Abb. 194 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$ (P68) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 63.4$ min $t_{1/2} = 62.7$ min

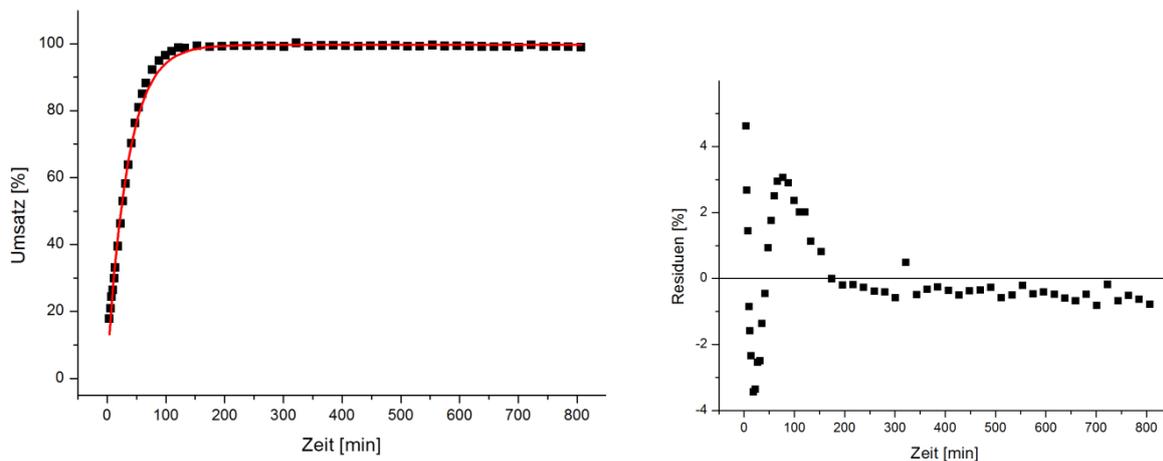
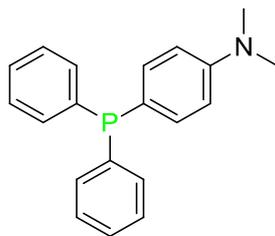


Abb. 195 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$ (**P70**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 24.2 \text{ min}$ $t_{1/2} = 24.4 \text{ min}$

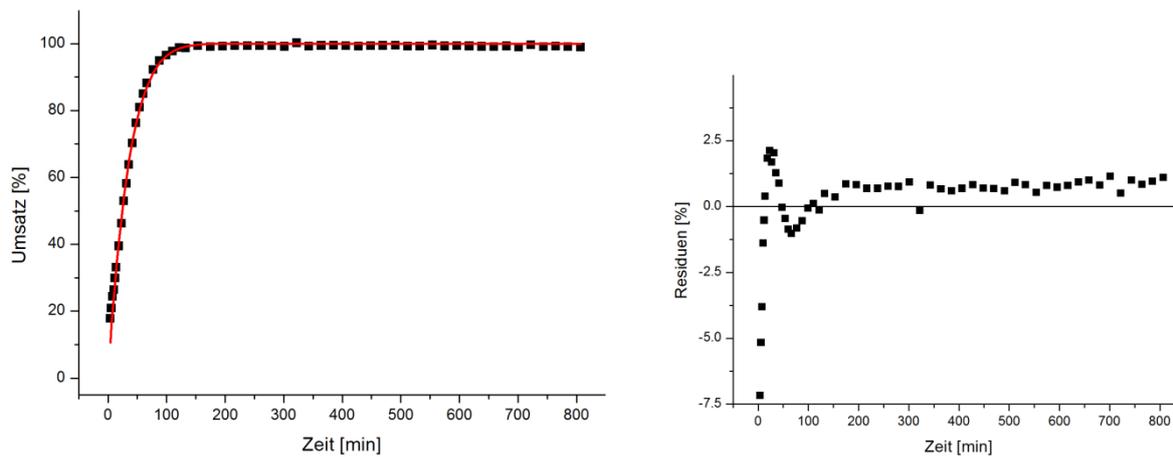


Abb. 196 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$ (**P70**) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 24.2 \text{ min}$ $t_{1/2} = 25.7 \text{ min}$

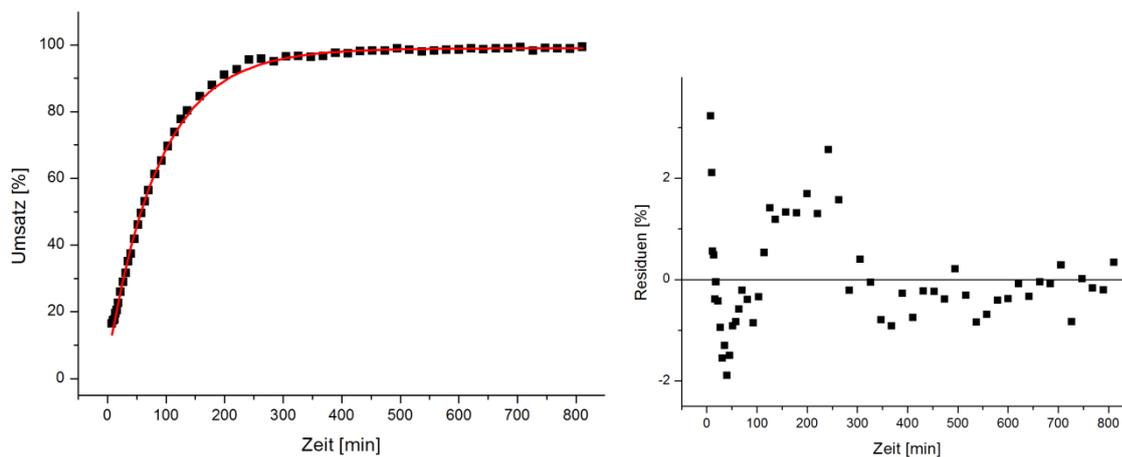


Abb. 197 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$ (**P70**) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 61.3 \text{ min}$ $t_{1/2} = 58.8 \text{ min}$

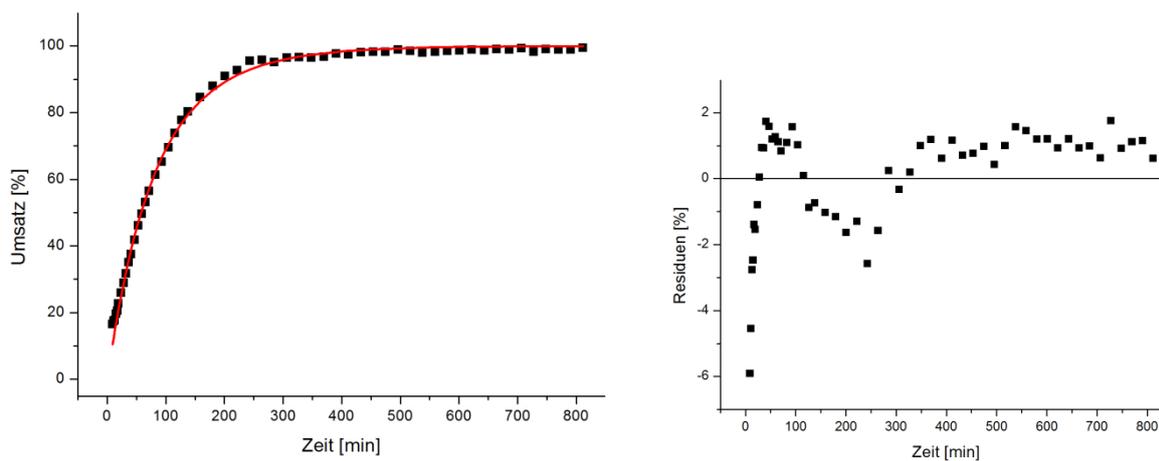


Abb. 198 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$ (**P70**) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 58.0 \text{ min}$ $t_{1/2} = 54.4 \text{ min}$

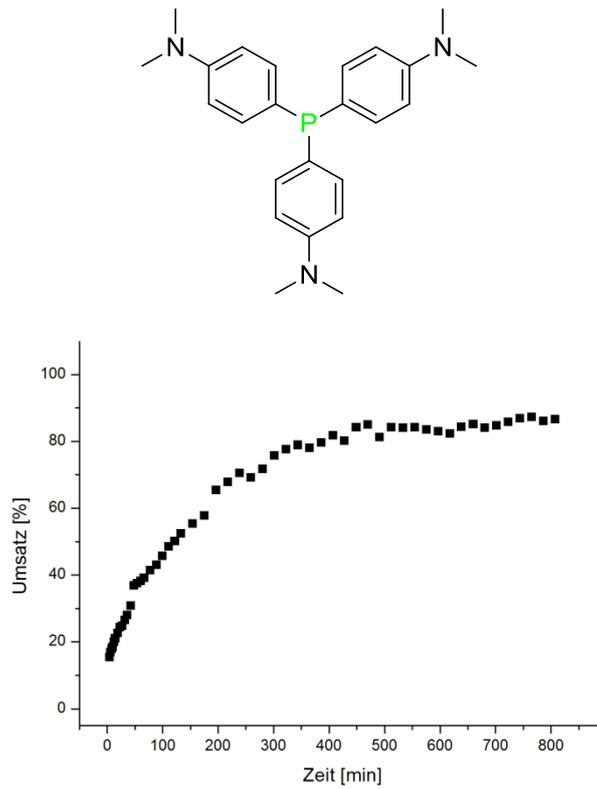


Abb. 199 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ (**P72**) 10 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 85 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 80 \%$

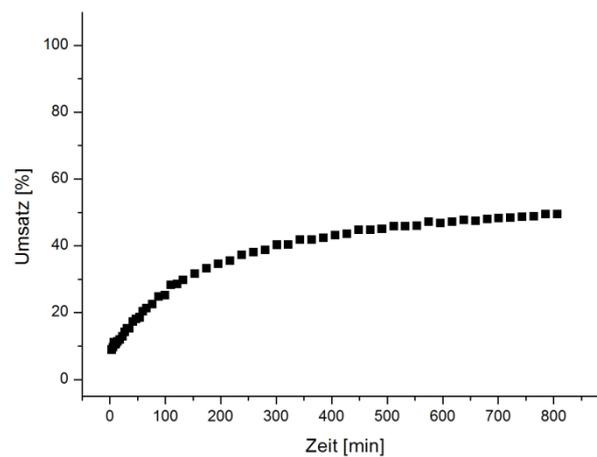


Abb. 200 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$ (**P72**) 5 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 49 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 52 \%$

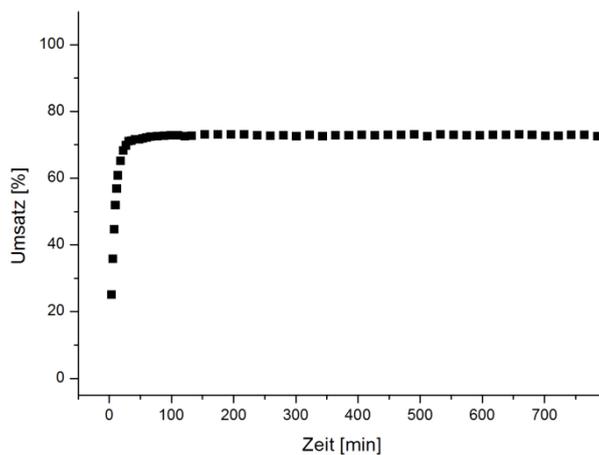
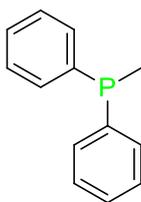


Abb. 201 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2Me (**P77**) 10 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 73 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 76 \%$

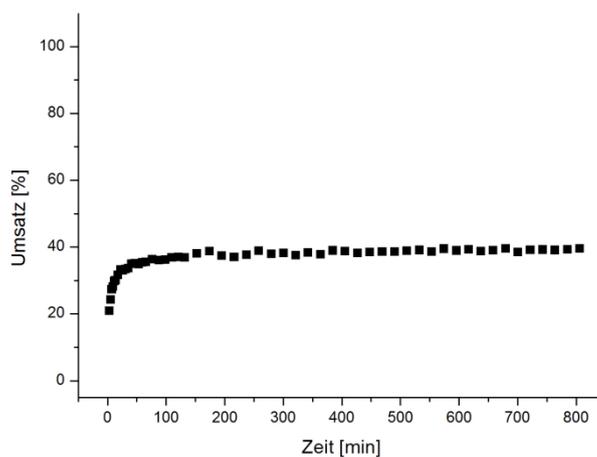


Abb. 202 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2Me (**P77**) 5 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 39 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 40 \%$

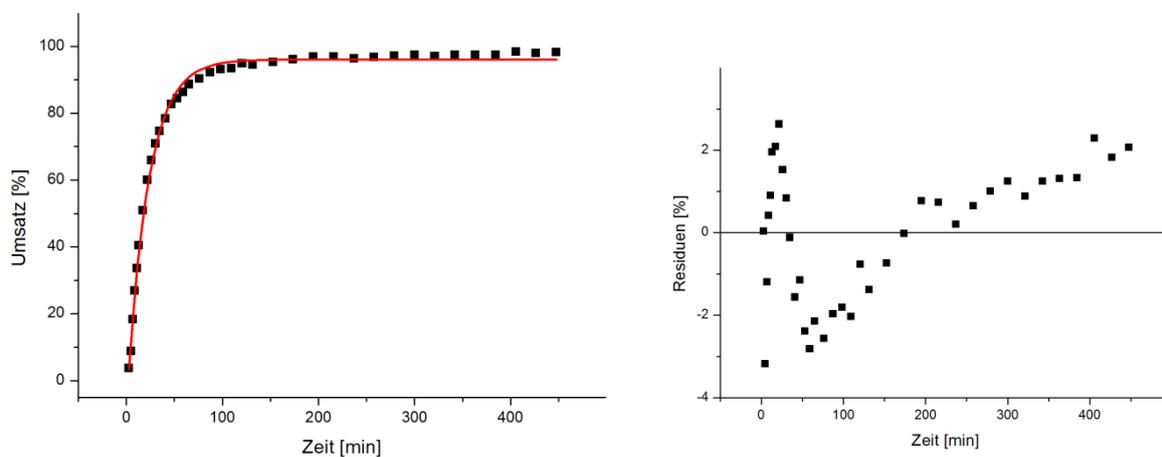
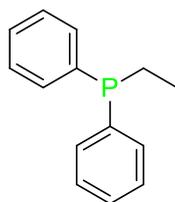


Abb. 203 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2Et (**P78**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 15.2 \text{ min}$$

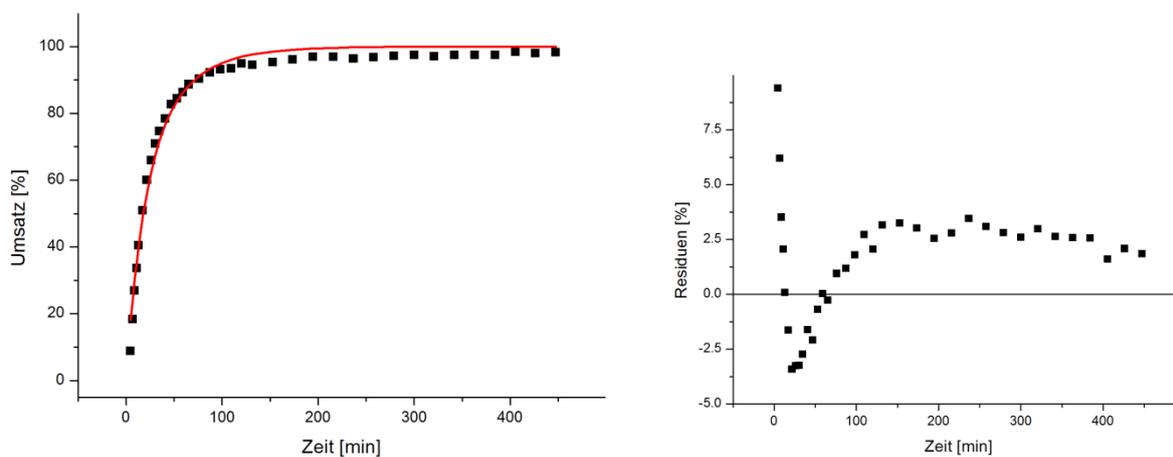


Abb. 204 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2Et (**P78**) 10 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 18.0 \text{ min}$$

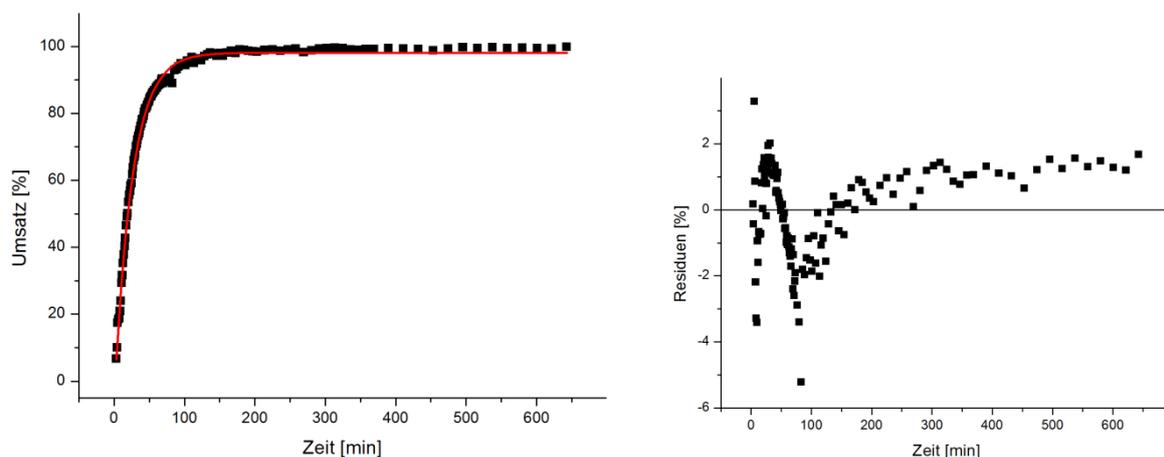
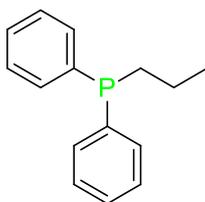


Abb. 205 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2nPr (P79) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 17.5 \text{ min}$ $t_{1/2} = 16.0 \text{ min}$

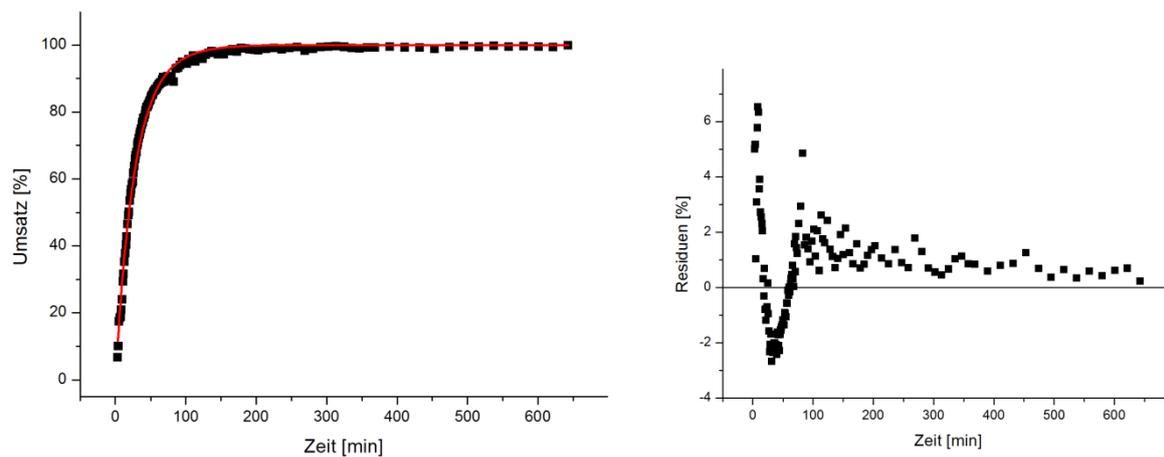


Abb. 206 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2nPr (P79) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 19.3 \text{ min}$ $t_{1/2} = 17.9 \text{ min}$

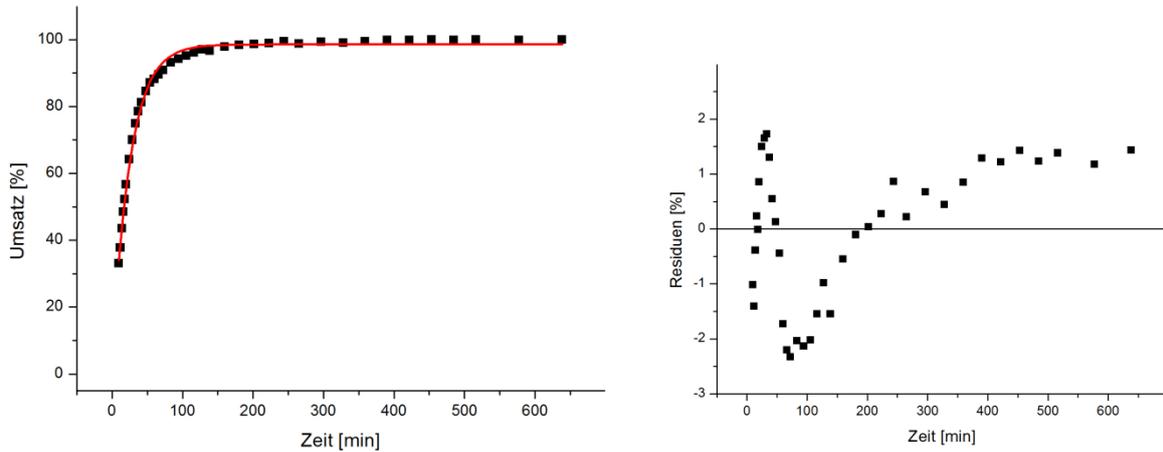
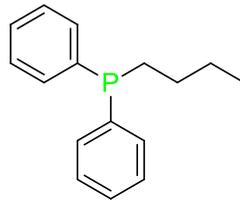


Abb. 207 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2nBu (**P80**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 17.4 \text{ min} \quad t_{1/2} = 18.8 \text{ min}$$

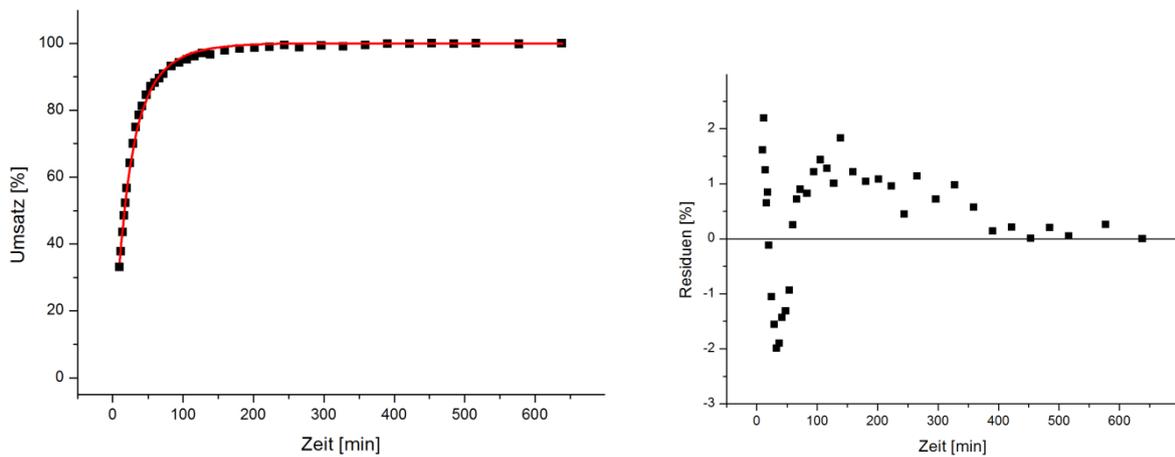


Abb. 208 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2nBu (**P80**) 10 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 16.7 \text{ min} \quad t_{1/2} = 19.1 \text{ min}$$

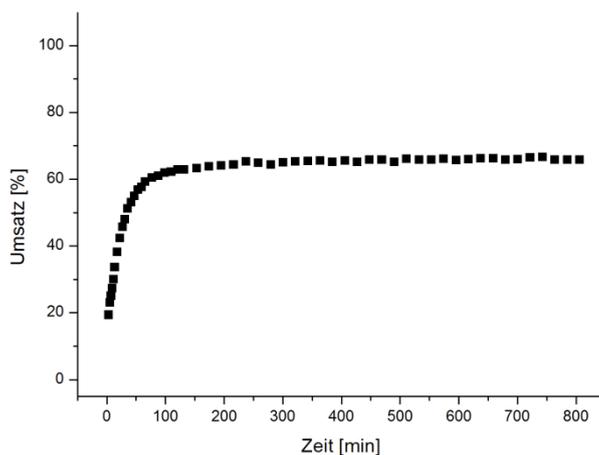


Abb. 209 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2nBu (**P80**) 5 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 66 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 64 \%$

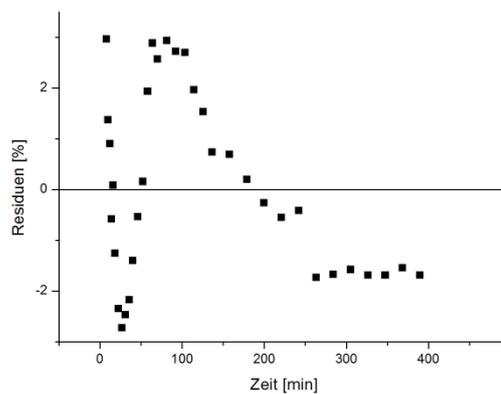
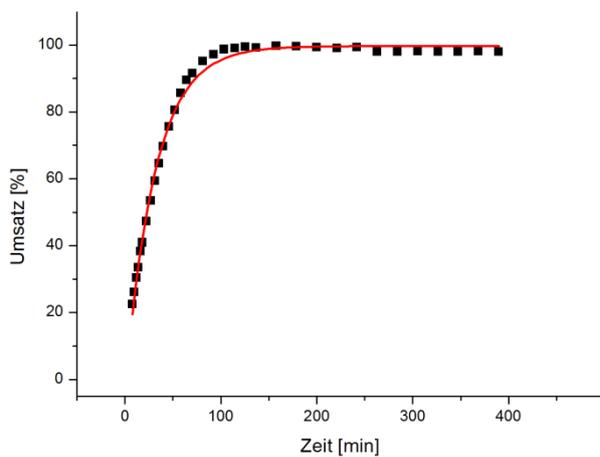
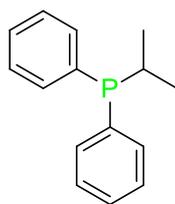


Abb. 210 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2iPr (**P89**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 21.6 \text{ min}$

$t_{1/2} = 23.0 \text{ min}$

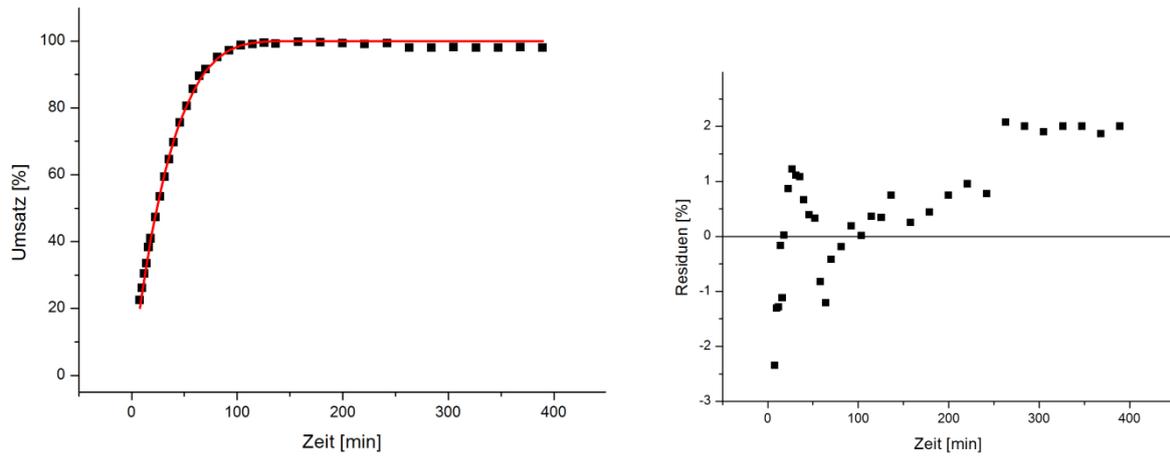


Abb. 211 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2iPr (**P89**) 10 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 23.9 \text{ min} \quad t_{1/2} = 24.1 \text{ min}$$

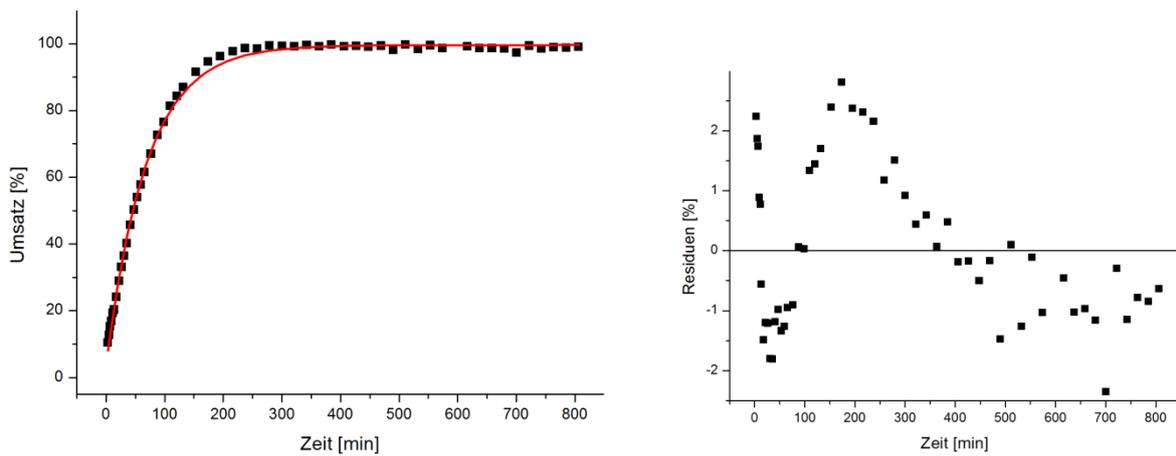


Abb. 212 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2iPr (**P89**) 5 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 44.7 \text{ min} \quad t_{1/2} = 48.1 \text{ min}$$

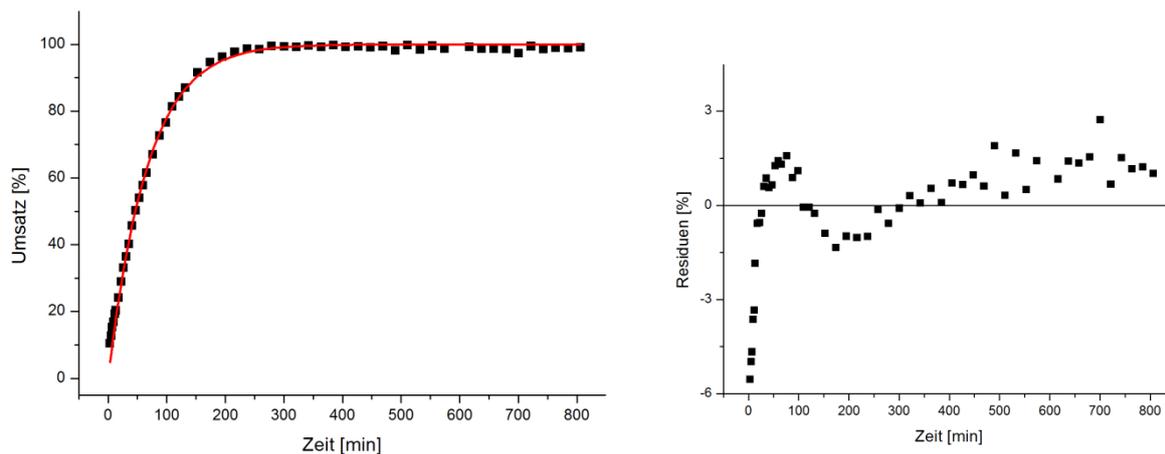


Abb. 213 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2iPr (**P89**) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 44.7 \text{ min}$ $t_{1/2} = 46.4 \text{ min}$

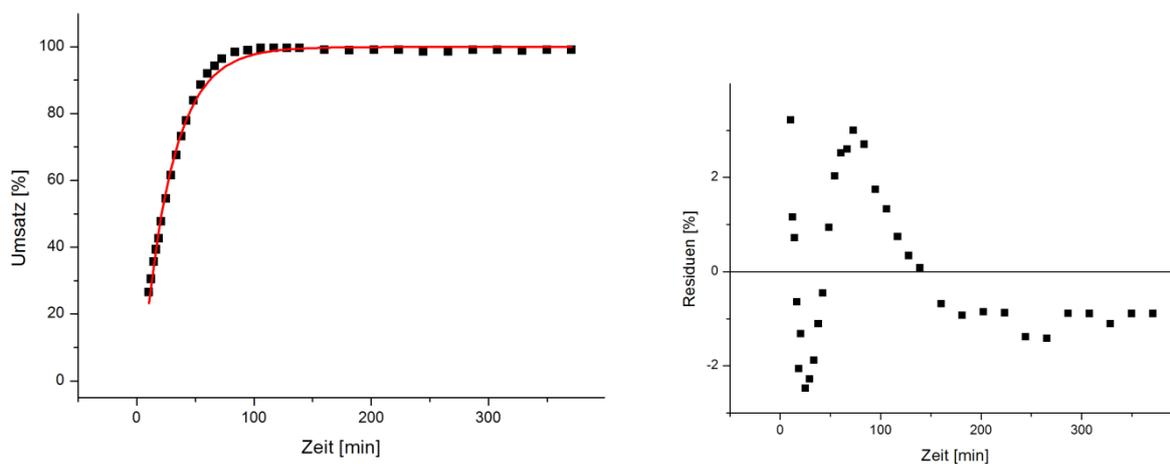
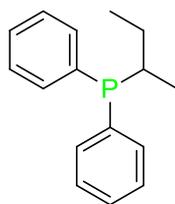


Abb. 214 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (**P91**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 17.5 \text{ min}$ $t_{1/2} = 20.3 \text{ min}$

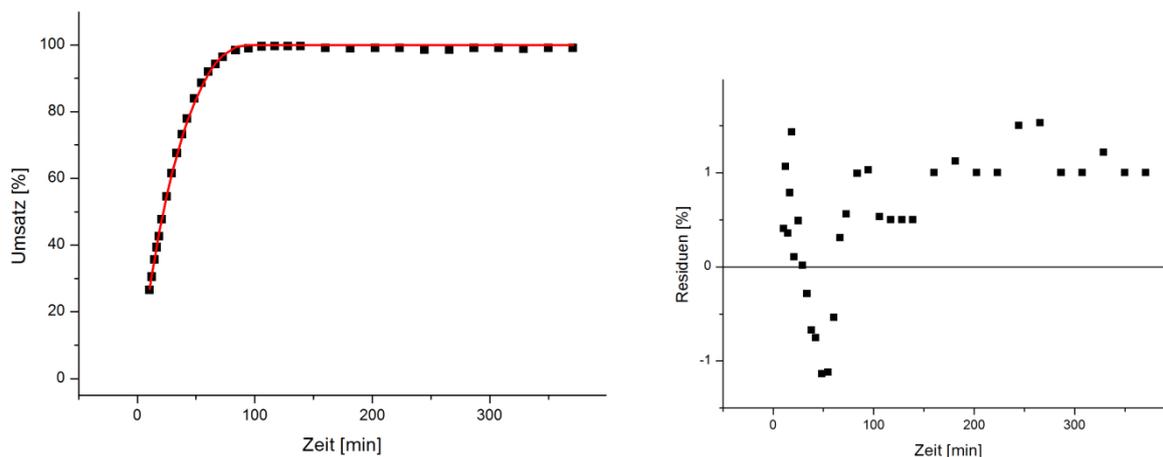


Abb. 215 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (**P91**) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 22.1 \text{ min}$ $t_{1/2} = 24.3 \text{ min}$

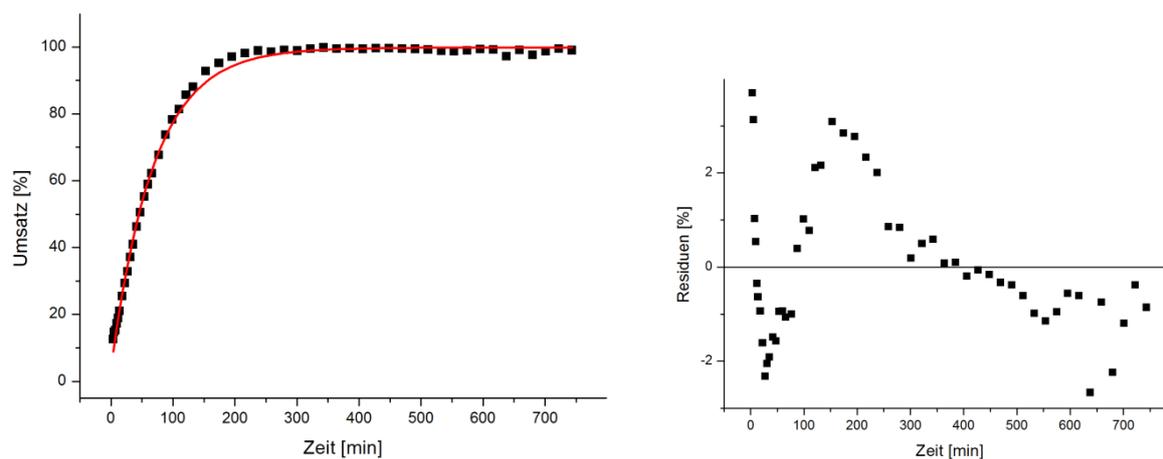


Abb. 216 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (**P91**) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 47.5 \text{ min}$ $t_{1/2} = 40.5 \text{ min}$ $t_{1/2} = 43.6 \text{ min}$

5.2 Abbildungen der kinetischen Messungen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

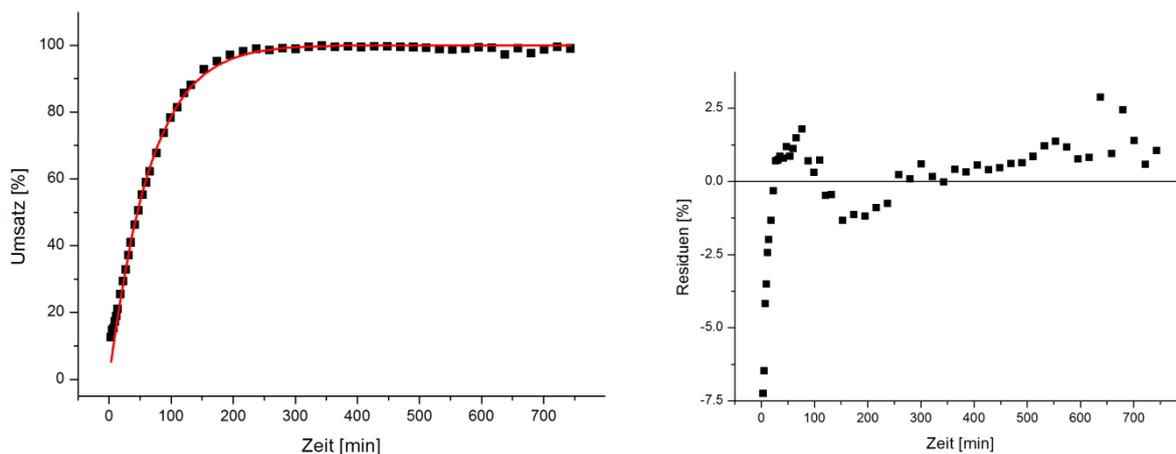


Abb. 217 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: $\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{Et})$ (**P91**) 5 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 45.7 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 43.9 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 44.8 \text{ min}$$

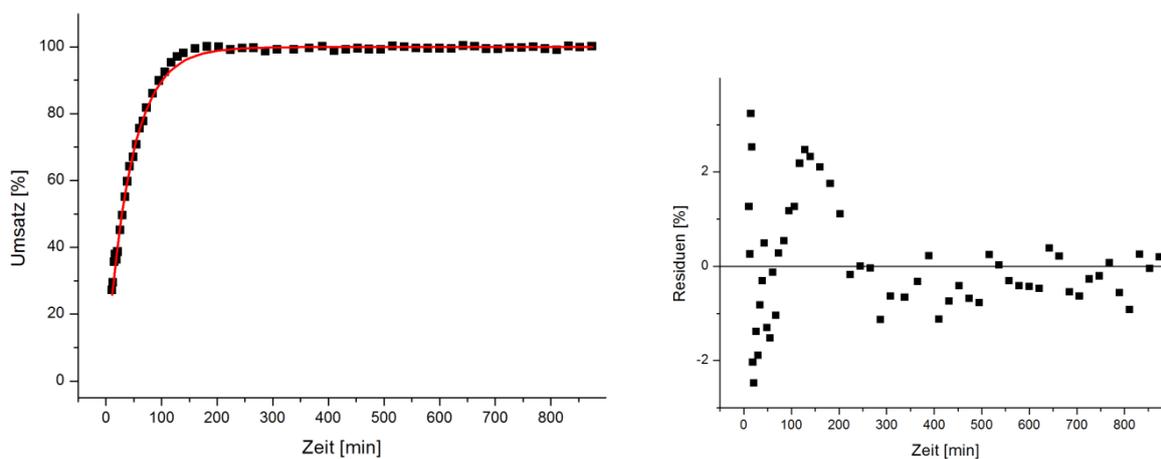
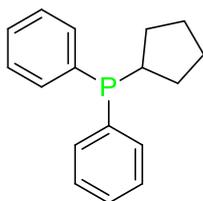


Abb. 218 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2cPen (**P85**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 31.1 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 33.8 \text{ min}$$

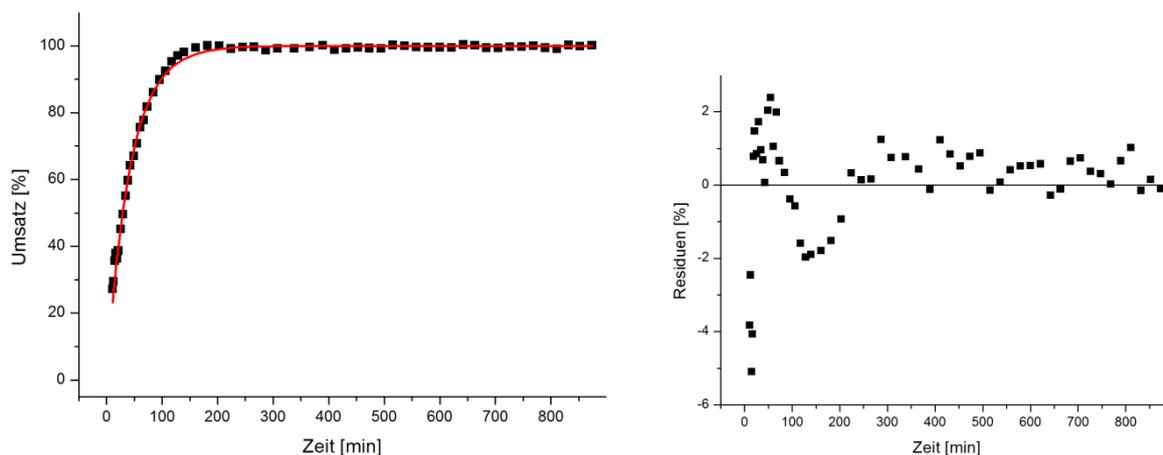


Abb. 219 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2cPen (P85) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 29.0$ min $t_{1/2} = 34.3$ min

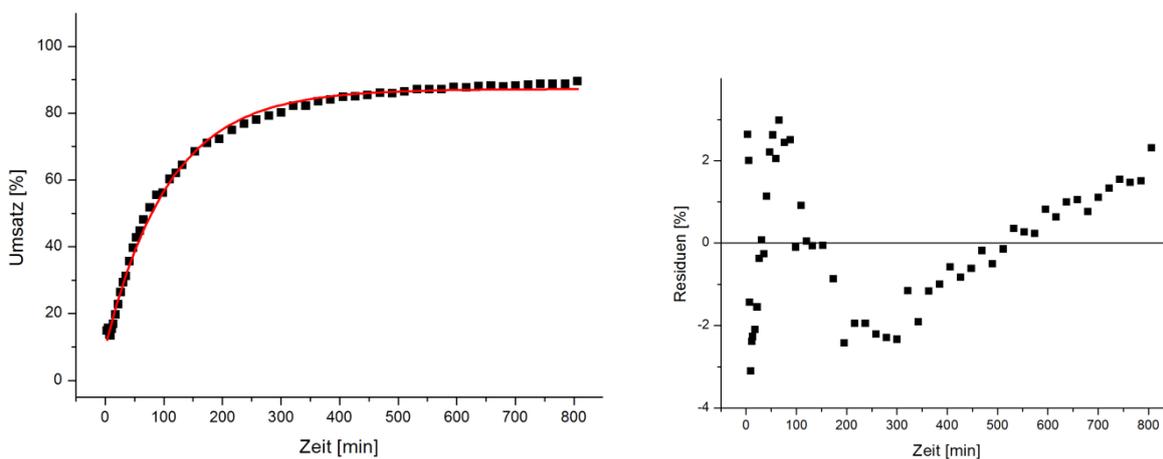


Abb. 220 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2cPen (P85) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 74.8$ min $t_{1/2} = 71.8$ min

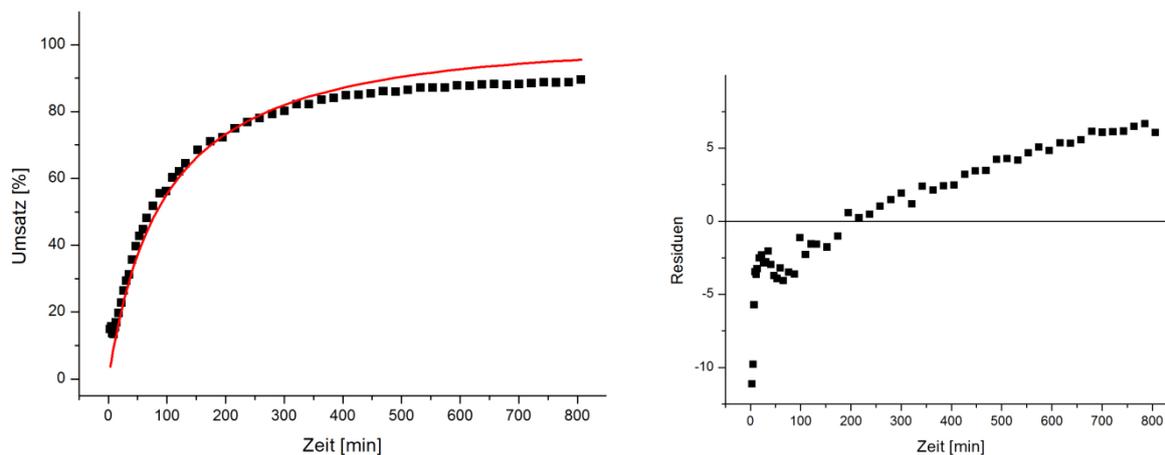


Abb. 221 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2cPen (**P85**) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 82.4 \text{ min}$

$t_{1/2} = 83.3 \text{ min}$

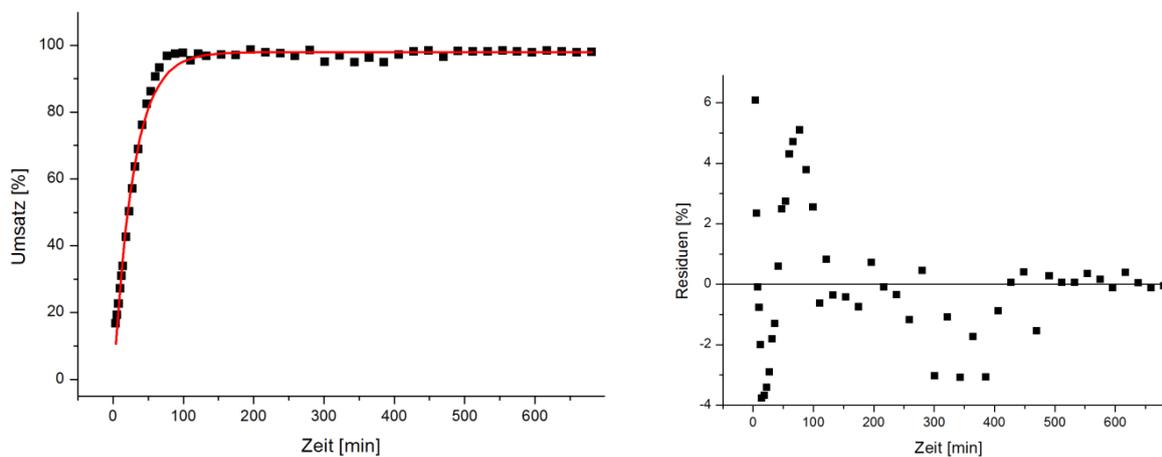
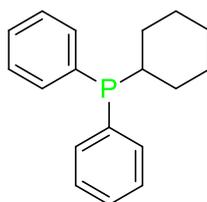


Abb. 222 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2cHex (**P86**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 19.4 \text{ min}$

$t_{1/2} = 19.5 \text{ min}$

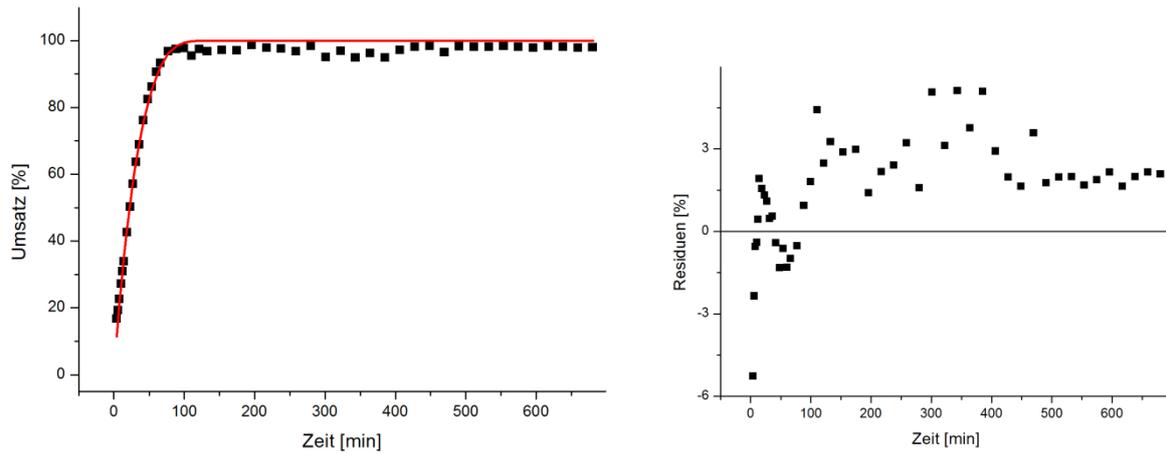


Abb. 223 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2CHex (P86) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 21.9 \text{ min}$ $t_{1/2} = 22.2 \text{ min}$

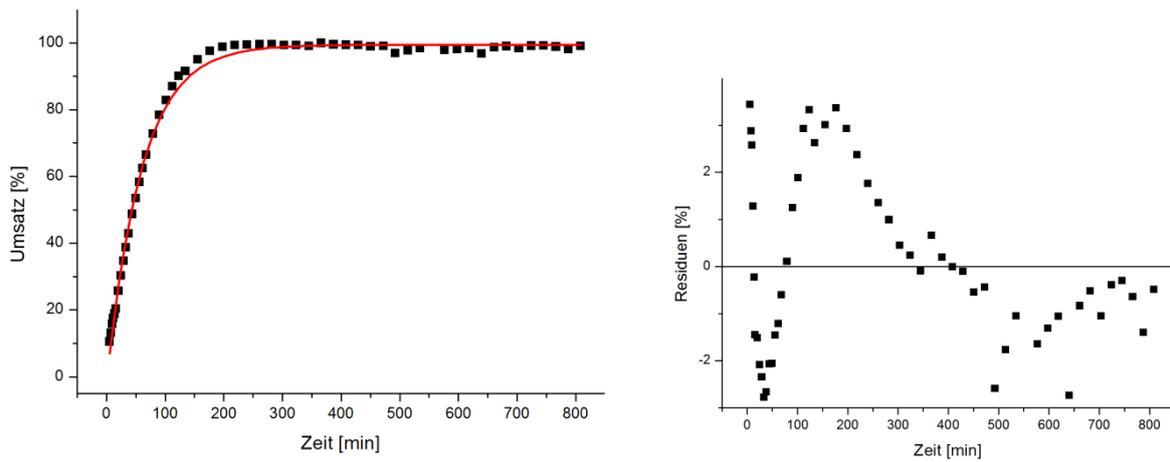


Abb. 224 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2CHex (P86) 5 mol% EZG.

$t_{1/2} = 42.3 \text{ min}$ $t_{1/2} = 41.3 \text{ min}$

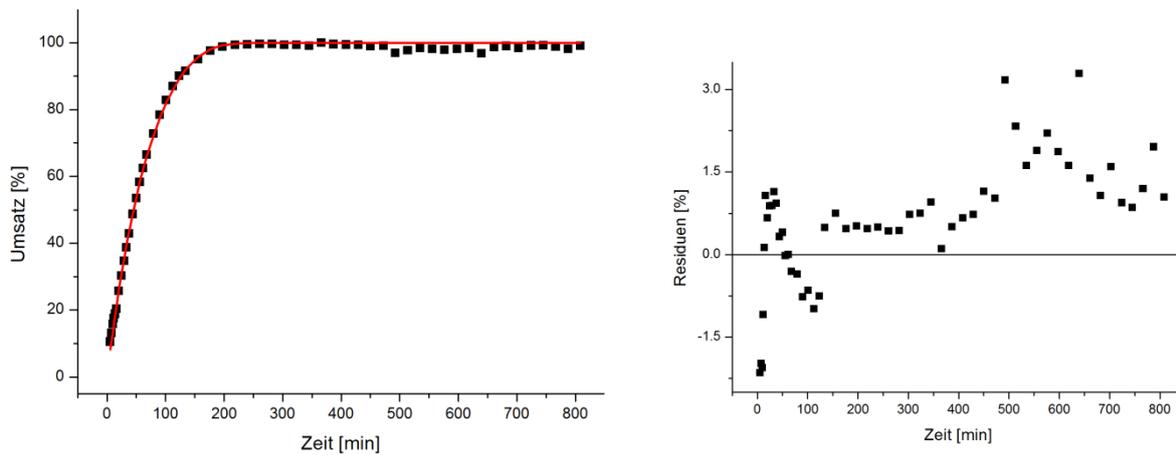


Abb. 225 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2cHex (**P86**) 5 mol% SIM.

$t_{1/2} = 45.1 \text{ min}$

$t_{1/2} = 45.3 \text{ min}$

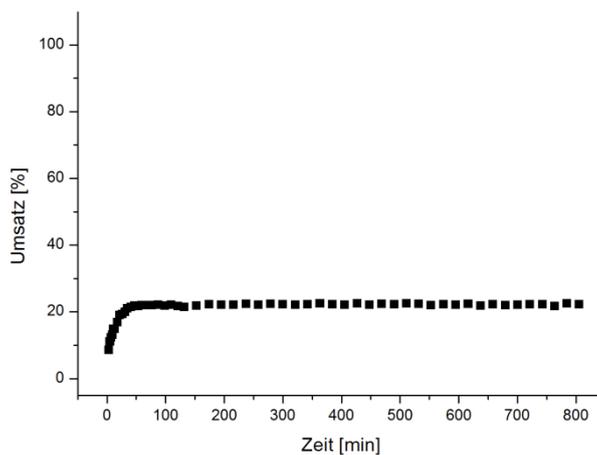
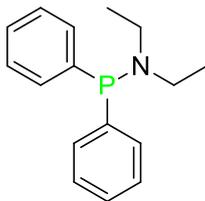


Abb. 226 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh_2NEt_2 (**P106**) 10 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 23 \%$

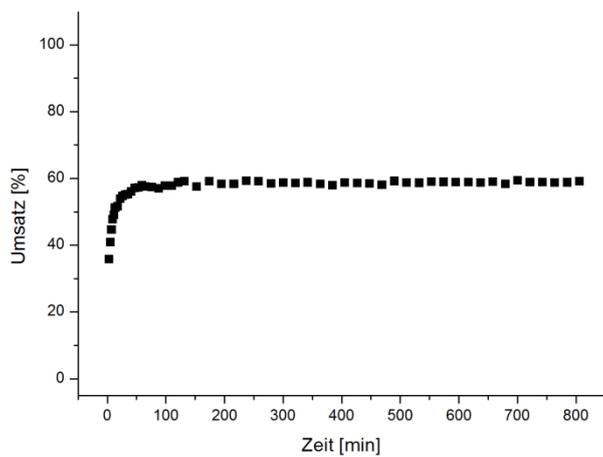
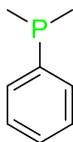


Abb. 227 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPhMe_2 (**P97**) 10 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 60 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 63 \%$

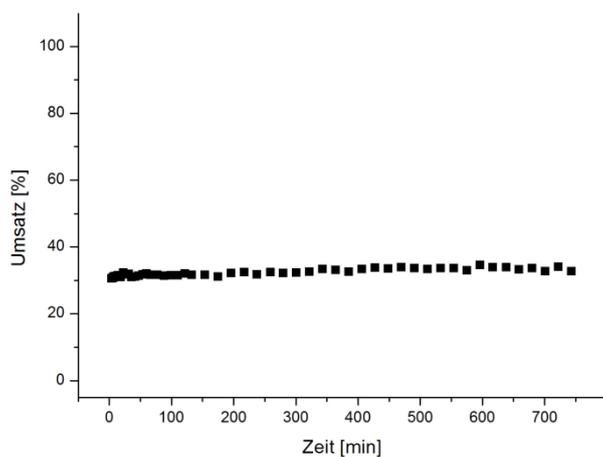


Abb. 228 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPhMe_2 (**P97**) 5 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 33 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 34 \%$

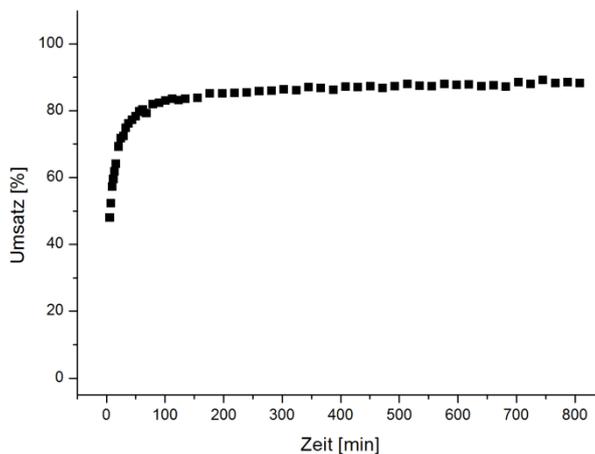
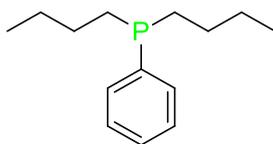


Abb. 229 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPhnBu_2 (**P100**) 10 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 86 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 88 \%$

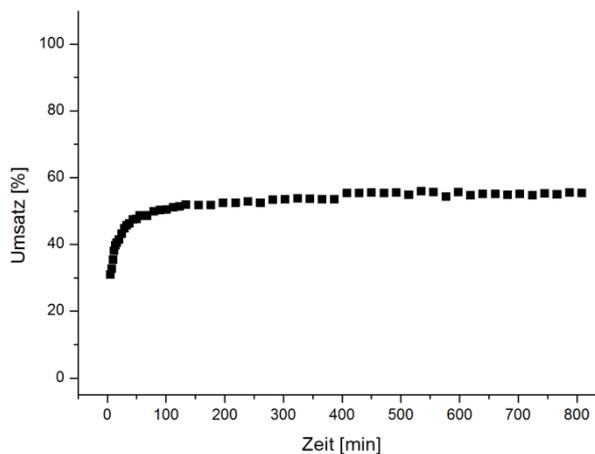


Abb. 230 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPhnBu_2 (**P100**) 5 mol%.

$\text{conv}_{\text{max}} = 55 \%$

$\text{conv}_{\text{max}} = 56 \%$

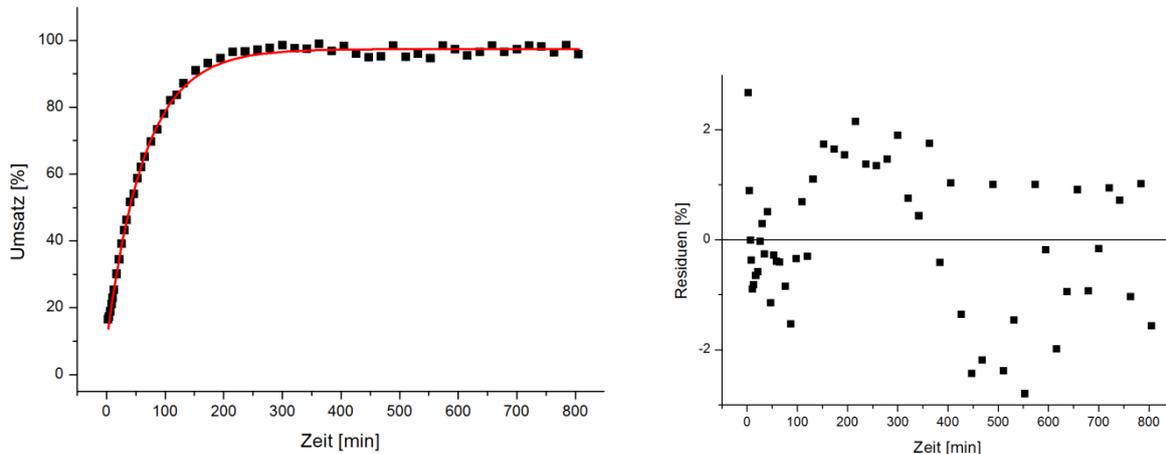
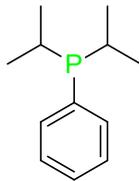


Abb. 231 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPhPr_2 (**P103**) 10 mol% EZG.

$t_{1/2} = 44.7$ min $t_{1/2} = 50.2$ min

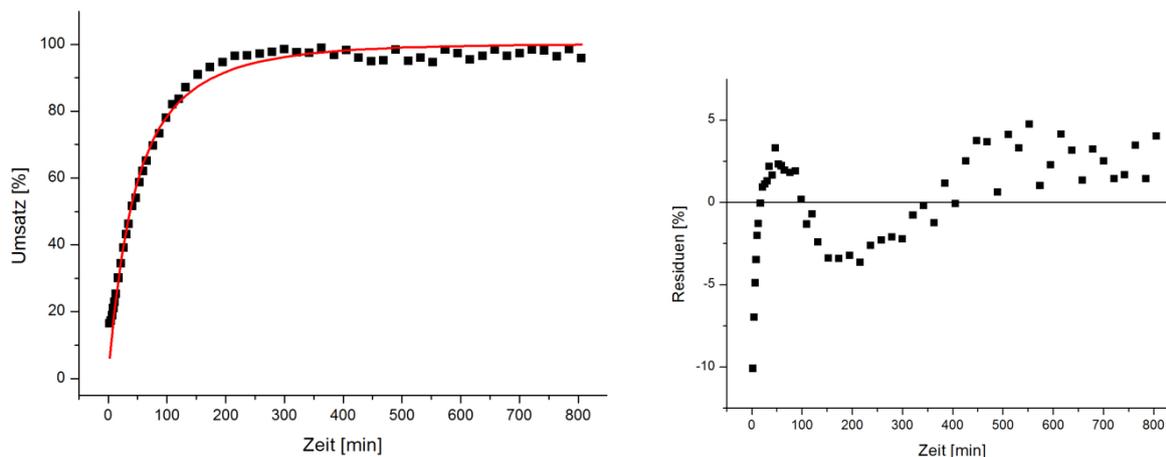


Abb. 232 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPhPr_2 (**P103**) 10 mol% SIM.

$t_{1/2} = 37.2$ min $t_{1/2} = 45.9$ min

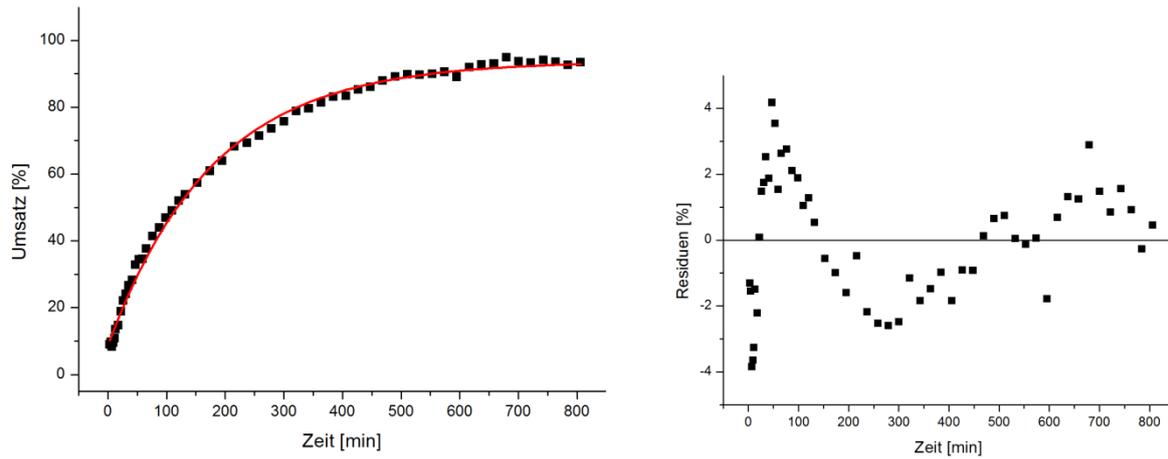


Abb. 233 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh/Pr_2 (**P103**) 5 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 111.1 \text{ min} \quad t_{1/2} = 123.1 \text{ min}$$

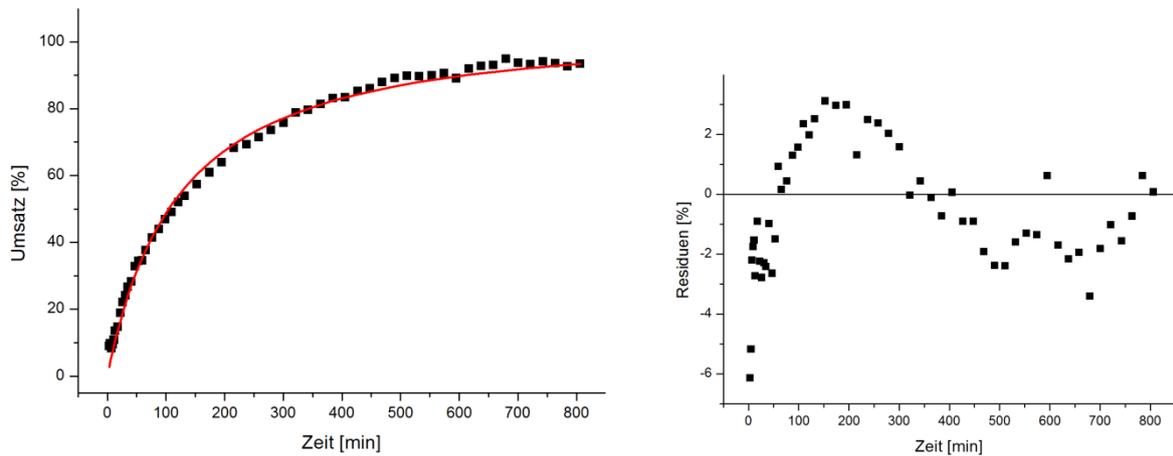


Abb. 234 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion: PPh/Pr_2 (**P103**) 5 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 102.7 \text{ min} \quad t_{1/2} = 104.7 \text{ min}$$

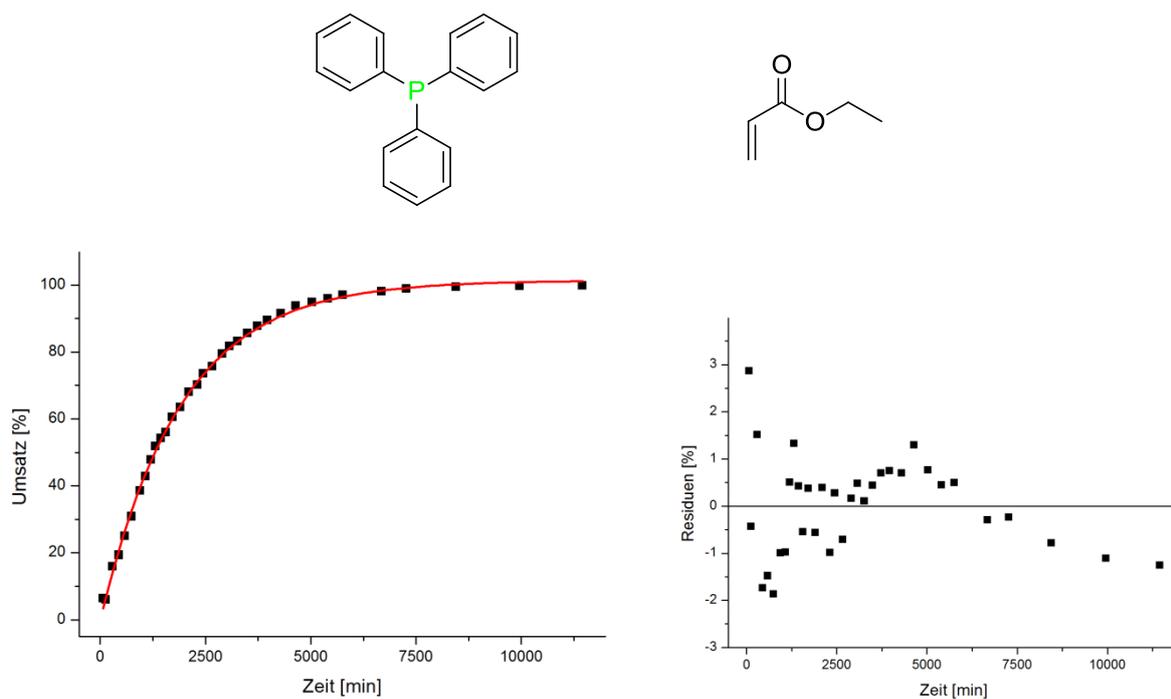


Abb. 235 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit Ethylacrylat: PPh_3 (P59) 25 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 1318 \text{ min} \quad t_{1/2} = 1496 \text{ min}$$

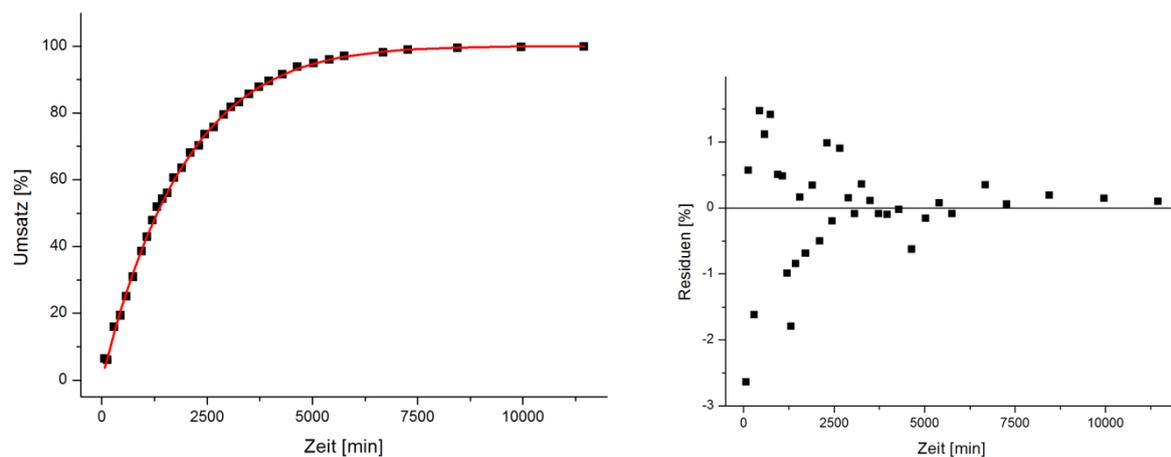


Abb. 236 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit Ethylacrylat: PPh_3 (P59) 25 mol% SIM.

$$t_{1/2} = 1317 \text{ min} \quad t_{1/2} = 1326 \text{ min}$$

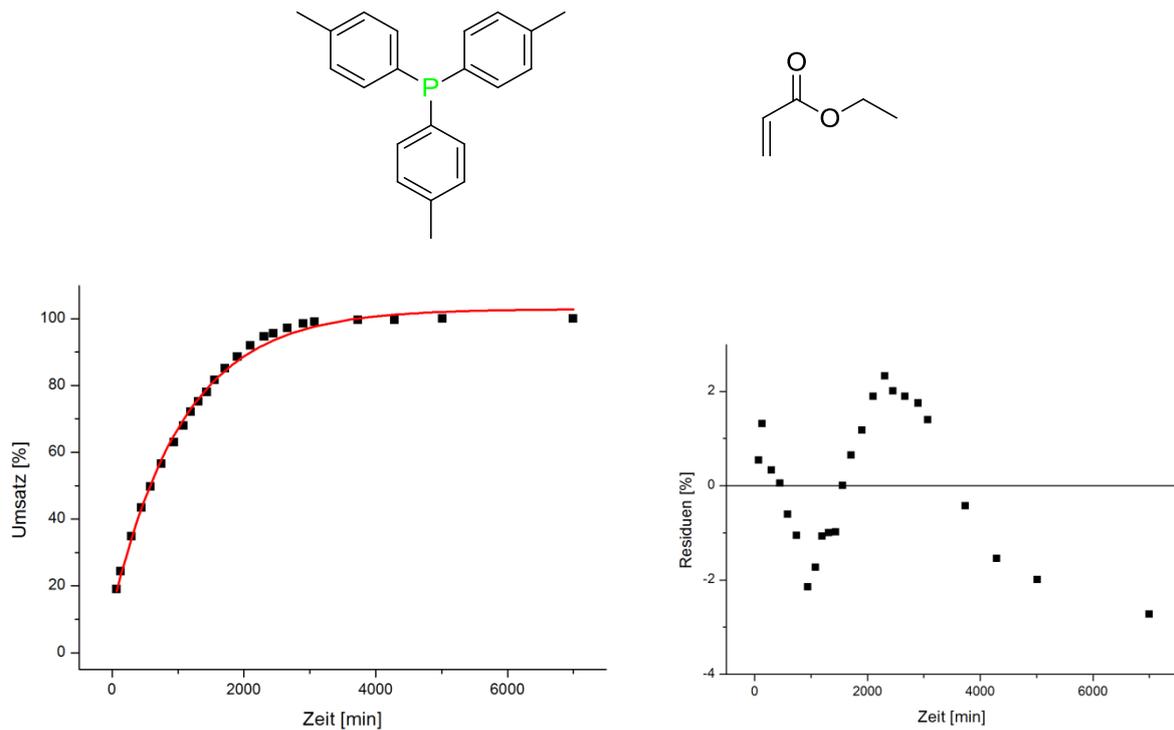


Abb. 237 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit Ethylacrylat: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (P62) 25 mol% EZG.

$t_{1/2} = 750$ min

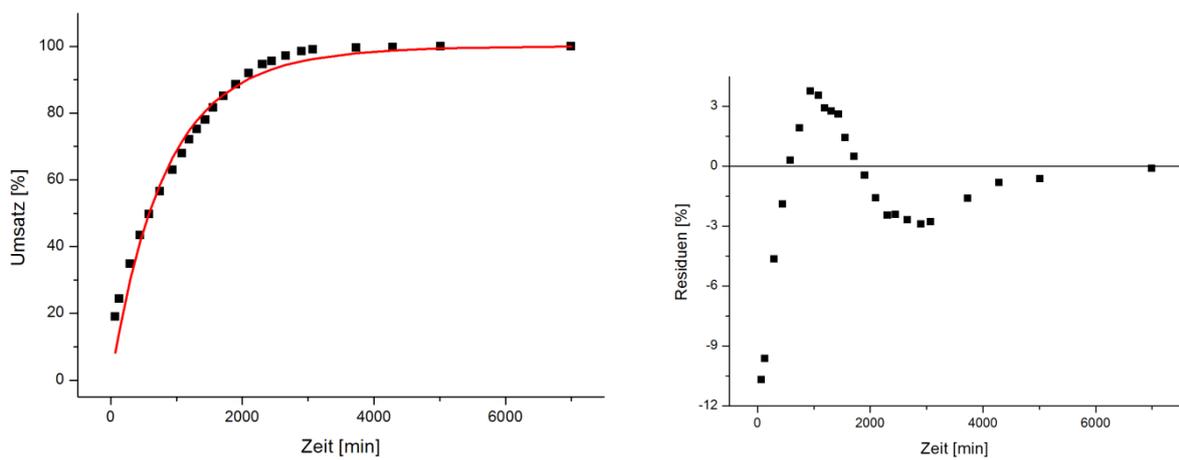


Abb. 238 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit Ethylacrylat: $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ (P62) 25 mol% SIM.

$t_{1/2} = 585$ min

Auf eine Auswertung nachfolgender Kinetiken (unterschiedlich substituierte *N*-Benzylidenimin-4-methylbenzensulfonamide) mittels Simulation(en) wird verzichtet, da für eine Hammett-Analyse ausschließlich die effektiven Geschwindigkeitskonstanten von Bedeutung sind.

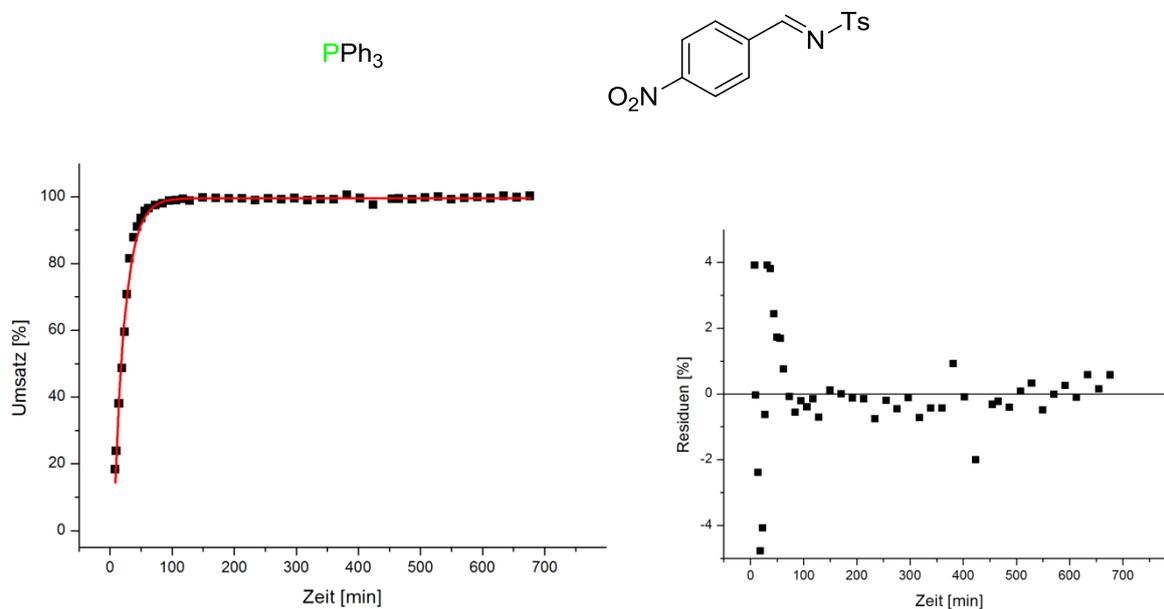


Abb. 239 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit nitrosubstituiertem *N*-Benzyliden-4-methylbenzensulfonamid: PPh_3 (**P59**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 11.6 \text{ min } (k = 0.0599) \quad t_{1/2} = 12.1 \text{ min } (k = 0.0574) \quad t_{1/2} = 11.8 \text{ min } (k = 0.0586)$$

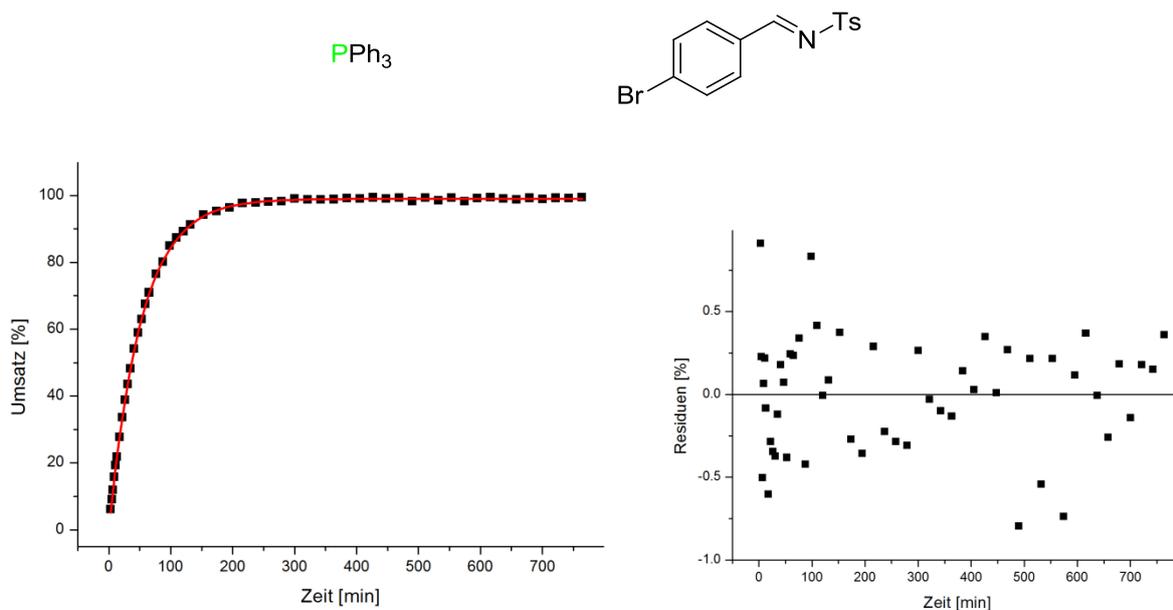


Abb. 240 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit bromosubstituiertem *N*-Benzyliden-4-methylbenzenesulfonamid: PPh_3 (**P59**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 36.1 \text{ min } (k = 0.0192)$$

$$t_{1/2} = 34.7 \text{ min } (k = 0.0200)$$

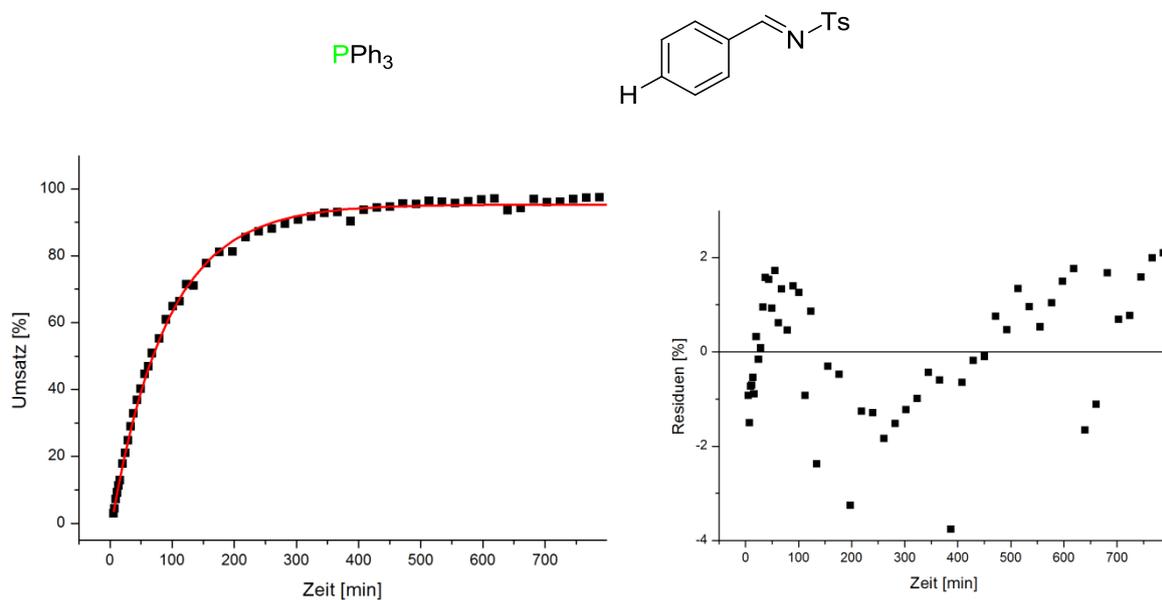


Abb. 241 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit unsubstituiertem *N*-Benzyliden-4-methylbenzenesulfonamid: PPh_3 (**P59**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 62.4 \text{ min } (k = 0.0111)$$

$$t_{1/2} = 61.3 \text{ min } (k = 0.0113)$$

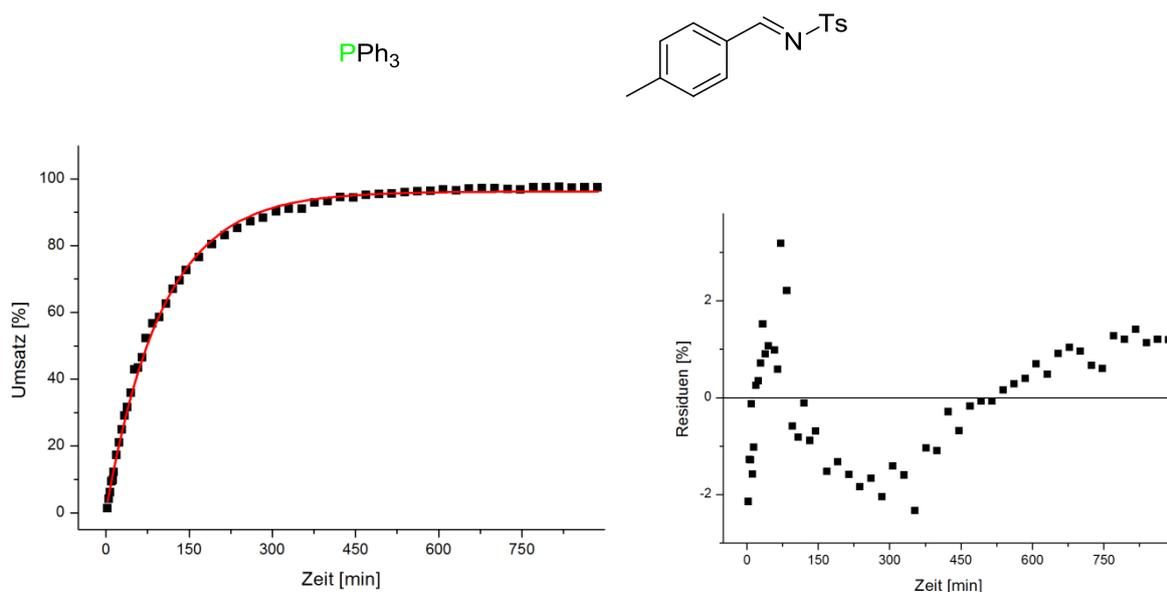


Abb. 242 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit methylsubstituiertem *N*-Benzyliden-4-methylbenzenesulfonamid: PPh_3 (**P59**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 70.2 \text{ min } (k = 0.00987)$$

$$t_{1/2} = 74.7 \text{ min } (k = 0.00928)$$

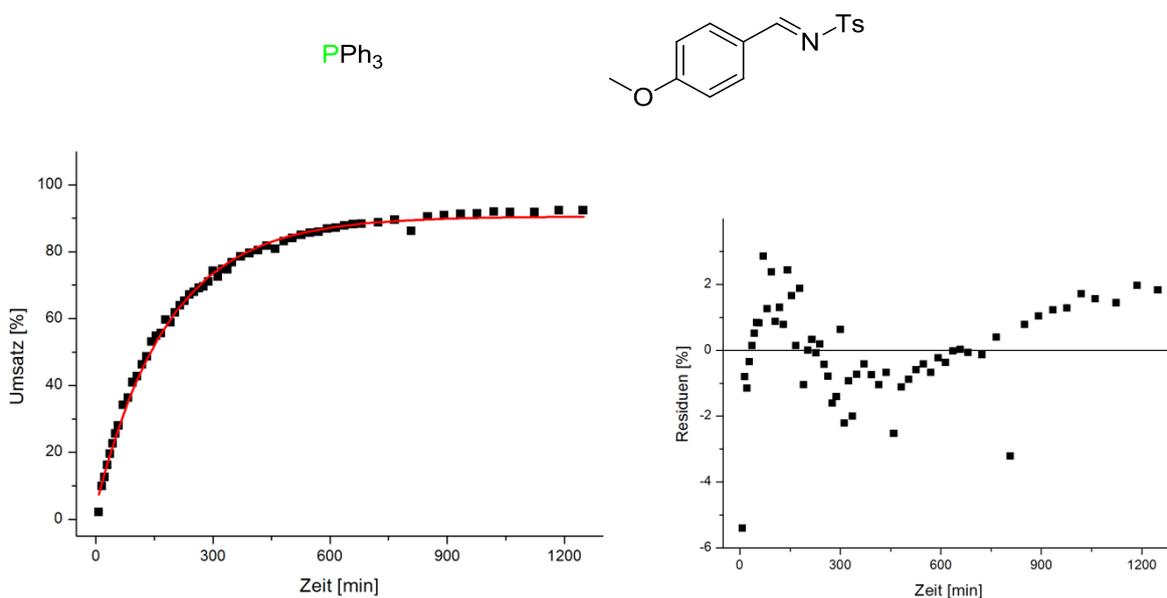


Abb. 243 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit methoxysubstituiertem *N*-Benzyliden-4-methylbenzenesulfonamid: PPh_3 (**P59**) 10 mol% EZG.

$$t_{1/2} = 127.9 \text{ min } (k = 0.00542)$$

$$t_{1/2} = 128.4 \text{ min } (k = 0.00540)$$

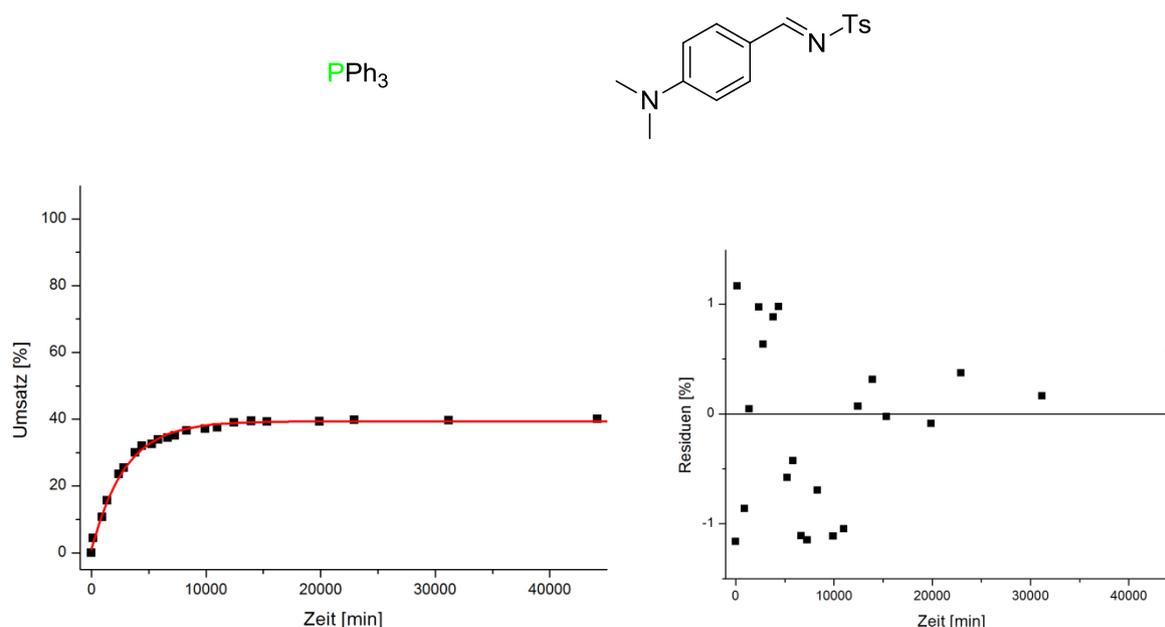


Abb. 244 Zeit-Umsatz-Kurve der kinetischen Standard-Reaktion mit methoxysubstituiertem *N*-Benzyliden-4-methylbenzenesulfonamid: PPh_3 (**P59**) 10 mol% EZG.

$$k = 3.43 \cdot 10^{-4}$$

$$k = 3.84 \cdot 10^{-4}$$

$$k = 4.07 \cdot 10^{-4}$$

$$k = 3.94 \cdot 10^{-4}$$

(Die Bestimmung von Halbwertszeiten muss ausbleiben, da jeweils ein maximaler Umsatz von etwa 40 % erreicht wird.)

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

Nachfolgend werden alle notwendigen Daten gezeigt, die zur Reproduktion der theoretischen Berechnungen erforderlich sind. Es werden die Totalenergien und Enthalpien (in Hartree) auf dem B98/6-31G(d) und dem MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d) Niveau gezeigt. Existiert mehr als eine Konformation bei 298.15 K, so sind die einzelnen Werte sowie der Boltzmann-gemittelte Wert für die Enthalpie auf höherem Niveau aufgeführt. Aufgrund zum Teil sehr großer Konformationsräume werden nur Konformationen abgebildet, die mindestens eine Gewichtung von 1 % (gerundet) besitzen. Des Weiteren werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur bis zu zehn Konformationen pro System dargestellt.

Tab. 119 Totalenergien und Enthalpien aller relevanten Konformationen auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus, die zur Berechnung der MCA-Werte notwendig sind.

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
CH ₃ ⁺	-39.462822	-39.427481	-39.352370	-39.316929
P1	-460.996338	-460.875398	-460.190881	-460.069941
P1-Me ⁺	-500.690631	-500.527984	-499.779587	-499.616940
P2				-812.520264
_1	-814.666280	-814.275333	-812.912789	-812.521842
_2	-814.667375	-814.276445	-812.912691	-812.521761
_3	-814.666120	-814.275086	-812.912277	-812.521243
_4	-814.665189	-814.274055	-812.912295	-812.521161
_5	-814.666141	-814.275205	-812.912010	-812.521074
_6	-814.666247	-814.275380	-812.911927	-812.521059
_7	-814.665089	-814.274045	-812.912063	-812.521019
_8	-814.666185	-814.275235	-812.911940	-812.520990
_9	-814.665077	-814.273919	-812.911925	-812.520767
_10	-814.664967	-814.273871	-812.911814	-812.520718
P2-Me ⁺				-852.080761
_1	-854.374538	-853.941503	-852.515266	-852.082231
_2	-854.374190	-853.941393	-852.514736	-852.081940
_3	-854.373488	-853.940383	-852.514723	-852.081618
_4	-854.373538	-853.940333	-852.514725	-852.081520
_5	-854.373439	-853.940354	-852.514587	-852.081501
_6	-854.372400	-853.939482	-852.514139	-852.081221
_7	-854.372327	-853.939451	-852.514043	-852.081167
_8	-854.373274	-853.940189	-852.514213	-852.081127
_9	-854.373179	-853.940210	-852.514058	-852.081088
_10	-854.372322	-853.939355	-852.514046	-852.081079
P3				-499.229506
_1	-500.291789	-500.140620	-499.380925	-499.229756
_2	-500.290437	-500.139265	-499.379363	-499.228192
P3-Me ⁺	-539.988433	-539.795575	-538.971818	-538.778959
P4				-538.389368
_1	-539.587192	-539.405864	-538.570888	-538.389560
_2	-539.587129	-539.405732	-538.570864	-538.389467
_3	-539.586011	-539.404407	-538.569936	-538.388332
_4	-539.585712	-539.404324	-538.569356	-538.387969
_5	-539.585741	-539.404392	-538.569142	-538.387794
P4-Me ⁺				-577.940957
_1	-579.286127	-579.063048	-578.164383	-577.941304
_2	-579.285951	-579.062897	-578.163903	-577.940849
_3	-579.285941	-579.062757	-578.163895	-577.940711
_4	-579.284342	-579.061078	-578.162030	-577.938767
P5				-577.548752
_1	-578.882317	-578.670863	-577.760698	-577.549243
_2	-578.882307	-578.670812	-577.760706	-577.549211
_3	-578.881414	-578.669729	-577.760384	-577.548699
_4	-578.881118	-578.669561	-577.759884	-577.548327
_5	-578.880980	-578.669528	-577.759134	-577.547682
_6	-578.880980	-578.669524	-577.759129	-577.547673
_7	-578.880891	-578.669360	-577.758980	-577.547449
_8	-578.879750	-578.668302	-577.757930	-577.546482
_9	-578.877281	-578.665548	-577.755645	-577.543913
P5-Me ⁺				-617.102794
_1	-618.583673	-618.330318	-617.356777	-617.103423
_2	-618.583473	-618.329956	-617.356358	-617.102841
_3	-618.583197	-618.329644	-617.355828	-617.102274
_4	-618.583239	-618.329669	-617.355840	-617.102271
_5	-618.581787	-618.328153	-617.354398	-617.100764
_6	-618.581665	-618.328057	-617.354175	-617.100566
_7	-618.581633	-618.328095	-617.354046	-617.100508

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P6	_8	-618.578990	-618.325343	-617.351445	-617.097798
					-538.391333
	_1	-539.589302	-539.408275	-538.572900	-538.391873
	_2	-539.588174	-539.407153	-538.572003	-538.390982
	_3	-539.587825	-539.406637	-538.571340	-538.390152
P6-Me ⁺	_4	-539.587287	-539.406091	-538.571187	-538.389991
	_5	-539.584413	-539.403125	-538.568058	-538.386770
					-577.942235
	_1	-579.287376	-579.064571	-578.165220	-577.942415
	_2	-579.284837	-579.062040	-578.162866	-577.940069
P7					-616.712941
	_1	-618.182248	-617.941090	-616.955068	-616.713910
	_2	-618.182262	-617.941173	-616.954981	-616.713892
	_3	-618.181133	-617.940002	-616.954157	-616.713027
	_4	-618.180839	-617.939626	-616.954237	-616.713024
	_5	-618.181138	-617.940029	-616.954087	-616.712978
	_6	-618.181068	-617.939899	-616.954135	-616.712966
	_7	-618.181010	-617.939943	-616.953560	-616.712493
	_8	-618.180720	-617.939581	-616.953597	-616.712459
	_9	-618.179976	-617.938952	-616.953255	-616.712231
P7-Me ⁺	_10	-618.180221	-617.939058	-616.953333	-616.712170
					-656.267583
	_1	-657.883838	-657.600811	-656.551384	-656.268357
	_2	-657.883653	-657.600694	-656.550788	-656.267829
	_3	-657.883675	-657.600684	-656.550665	-656.267674
	_4	-657.882065	-657.599070	-656.549224	-656.266229
	_5	-657.881230	-657.598164	-656.548959	-656.265894
	_6	-657.881204	-657.598155	-656.548639	-656.265590
	_7	-657.881301	-657.598035	-656.548770	-656.265504
	_8	-657.881205	-657.598070	-656.548557	-656.265422
P8	_9	-657.881115	-657.598029	-656.548284	-656.265198
	_10	-657.881245	-657.598096	-656.548343	-656.265194
					-695.034802
	_1	-696.775018	-696.473798	-695.337264	-695.036044
	_2	-696.773868	-696.472765	-695.337118	-695.036016
	_3	-696.773942	-696.472760	-695.336405	-695.035223
	_4	-696.773798	-696.472344	-695.336597	-695.035143
	_5	-696.773832	-696.472713	-695.335952	-695.034834
	_6	-696.772606	-696.471280	-695.336067	-695.034741
	_7	-696.773726	-696.472593	-695.335715	-695.034582
P8-Me ⁺	_8	-696.773083	-696.471843	-695.335677	-695.034438
	_9	-696.772825	-696.471643	-695.335565	-695.034383
	_10	-696.772897	-696.471754	-695.335420	-695.034277
					-734.593073
	_1	-736.479952	-736.136800	-734.937424	-734.594272
	_2	-736.479848	-736.136499	-734.936971	-734.593622
	_3	-736.479510	-736.136260	-734.936263	-734.593012
	_4	-736.478156	-736.134954	-734.935157	-734.591955
	_5	-736.477305	-736.133987	-734.934995	-734.591677
	_6	-736.478036	-736.134740	-734.934846	-734.591550
P9	_7	-736.477364	-736.134031	-734.934838	-734.591506
	_8	-736.478124	-736.134734	-734.934891	-734.591501
	_9	-736.477348	-736.133942	-734.934777	-734.591372
	_10	-736.477121	-736.133836	-734.934641	-734.591356
					-577.552930
	_1	-578.886760	-578.675867	-577.764655	-577.553763
	_2	-578.885615	-578.674569	-577.763890	-577.552844
	_3	-578.885623	-578.674542	-577.763890	-577.552809
	_4	-578.885596	-578.674648	-577.763742	-577.552794
	_5	-578.884541	-578.673516	-577.763406	-577.552381
_6	-578.884756	-578.673738	-577.763157	-577.552138	
_7	-578.885276	-578.674266	-577.763125	-577.552115	

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E_{tot}	H_{298}	E_{tot}	H_{298}
_8	-578.883458	-578.672354	-577.762411	-577.551308
_9	-578.884029	-578.672918	-577.762227	-577.551116
_10	-578.882154	-578.671111	-577.760311	-577.549267
P9-Me⁺				-617.104612
_1	-618.585691	-618.332926	-617.357773	-617.105008
_2	-618.584535	-618.331912	-617.357103	-617.104480
_3	-618.583181	-618.330407	-617.355721	-617.102947
_4	-618.582031	-618.329248	-617.355107	-617.102323
P10				-695.036158
_1	-696.777148	-696.476274	-695.338641	-695.037768
_2	-696.777175	-696.476313	-695.338476	-695.037614
_3	-696.775935	-696.475156	-695.337739	-695.036960
_4	-696.775966	-696.474952	-695.337879	-695.036865
_5	-696.775941	-696.474913	-695.337859	-695.036831
_6	-696.776029	-696.475133	-695.337709	-695.036813
_7	-696.775991	-696.474941	-695.337855	-695.036806
_8	-696.776020	-696.475044	-695.337765	-695.036790
_9	-696.775863	-696.474745	-695.337901	-695.036783
_10	-696.776020	-696.475026	-695.337768	-695.036774
P10-Me⁺				-925.742540
_1	-736.480291	-736.137602	-734.936545	-734.593857
_2	-736.479259	-736.136327	-734.936061	-734.593129
_3	-736.480161	-736.137293	-734.935912	-734.593045
_4	-736.479238	-736.136291	-734.935899	-734.592953
_5	-736.480128	-736.137288	-734.935737	-734.592896
_6	-736.478291	-736.135371	-734.935489	-734.592569
_7	-736.478155	-736.135325	-734.935320	-734.592489
_8	-736.479060	-736.136198	-734.935219	-734.592357
_9	-736.479071	-736.136136	-734.935236	-734.592301
_10	-736.479083	-736.136105	-734.935251	-734.592273
P11				-616.714334
_1	-618.184164	-617.943271	-616.956247	-616.715354
_2	-618.182928	-617.942055	-616.955563	-616.714690
_3	-618.182977	-617.942136	-616.955465	-616.714624
_4	-618.182943	-617.942011	-616.955532	-616.714599
_5	-618.182953	-617.942028	-616.955398	-616.714473
_6	-618.182926	-617.942005	-616.955389	-616.714468
_7	-618.181892	-617.941003	-616.955143	-616.714254
_8	-618.181868	-617.940899	-616.955212	-616.714243
_9	-618.181974	-617.940892	-616.955258	-616.714176
_10	-618.182118	-617.941320	-616.954865	-616.714067
P11-Me⁺				-656.266368
_1	-657.883498	-657.600804	-656.549780	-656.267086
_2	-657.882355	-657.599641	-656.549179	-656.266464
_3	-657.882355	-657.599644	-656.549175	-656.266463
_4	-657.882290	-657.599642	-656.548983	-656.266336
_5	-657.881308	-657.598600	-656.548807	-656.266099
_6	-657.881098	-657.598463	-656.547916	-656.265282
_7	-657.879875	-657.597252	-656.547512	-656.264889
_8	-657.880049	-657.597323	-656.547302	-656.264576
_9	-657.878901	-657.596178	-656.546937	-656.264214
_10	-657.879787	-657.596989	-656.546839	-656.264042
P12				-655.875754
_1	-657.481573	-657.210795	-656.147812	-655.877035
_2	-657.480303	-657.209548	-656.147156	-655.876401
_3	-657.480346	-657.209510	-656.147166	-655.876330
_4	-657.480376	-657.209644	-656.147039	-655.876307
_5	-657.480275	-657.209460	-656.147051	-655.876236
_6	-657.480303	-657.209471	-656.147063	-655.876231
_7	-657.480310	-657.209546	-656.146962	-655.876198
_8	-657.480330	-657.209522	-656.146950	-655.876142
_9	-657.479279	-657.208494	-656.146891	-655.876106

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P12-Me ⁺	-10	-657.479270	-657.208358	-656.147002	-655.876090
					-695.427969
	_1	-697.181147	-696.868538	-695.741606	-695.428997
	_2	-697.180005	-696.867436	-695.741122	-695.428553
	_3	-697.178870	-696.866356	-695.740825	-695.428311
	_4	-697.179907	-696.867239	-695.740899	-695.428232
	_5	-697.179947	-696.867302	-695.740785	-695.428140
	_6	-697.178805	-696.866239	-695.740342	-695.427776
	_7	-697.177904	-696.865225	-695.740361	-695.427681
	_8	-697.178754	-696.866050	-695.740339	-695.427635
	_9	-697.178747	-696.866248	-695.739910	-695.427411
_10	-697.178708	-696.865998	-695.740082	-695.427372	
P13					-695.037213
	_1	-696.778965	-696.478251	-695.339383	-695.038669
	_2	-696.777699	-696.476968	-695.338792	-695.038061
	_3	-696.777709	-696.476949	-695.338749	-695.037990
	_4	-696.776695	-696.475918	-695.338729	-695.037952
	_5	-696.777714	-696.476955	-695.338707	-695.037947
	_6	-696.777723	-696.476952	-695.338699	-695.037928
	_7	-696.776700	-696.475895	-695.338684	-695.037879
	_8	-696.777665	-696.476970	-695.338569	-695.037873
	_9	-696.777753	-696.477009	-695.338595	-695.037852
	_10	-696.777684	-696.476997	-695.338536	-695.037849
P13-Me ⁺					-734.589493
	_1	-736.478692	-736.136166	-734.933340	-734.590814
	_2	-736.477587	-736.135027	-734.932890	-734.590329
	_3	-736.477466	-736.134990	-734.932722	-734.590246
	_4	-736.476534	-736.133915	-734.932786	-734.590167
	_5	-736.477439	-736.134892	-734.932497	-734.589950
	_6	-736.477434	-736.134789	-734.932559	-734.589914
	_7	-736.475418	-736.132849	-734.932288	-734.589719
	_8	-736.476285	-736.133631	-734.932237	-734.589583
	_9	-736.475455	-736.132711	-734.932257	-734.589513
	_10	-736.476407	-736.133736	-734.932146	-734.589474
P14					-734.198790
	_1	-736.076339	-735.745771	-734.530938	-734.200370
	_2	-736.070760	-735.743263	-734.527756	-734.200259
	_3	-736.075078	-735.744549	-734.530294	-734.199766
	_4	-736.075087	-735.744518	-734.530269	-734.199699
	_5	-736.075049	-735.744570	-734.530153	-734.199674
	_6	-736.075087	-735.744417	-734.530309	-734.199639
	_7	-736.075112	-735.744430	-734.530313	-734.199631
	_8	-736.075058	-735.744505	-734.530161	-734.199608
	_9	-736.073965	-735.743426	-734.530115	-734.199576
	_10	-736.075100	-735.744430	-734.530234	-734.199564
P14-Me ⁺					-773.751125
	_1	-775.776172	-775.403730	-774.125007	-773.752565
	_2	-775.775057	-775.402718	-774.124560	-773.752222
	_3	-775.774984	-775.402565	-774.124459	-773.752040
	_4	-775.774905	-775.402534	-774.124342	-773.751971
	_5	-775.774088	-775.401530	-774.124508	-773.751950
	_6	-775.772171	-775.399739	-774.124343	-773.751911
	_7	-775.774763	-775.402445	-774.124189	-773.751871
	_8	-775.773022	-775.400524	-774.124260	-773.751762
	_9	-775.774884	-775.402466	-774.124141	-773.751723
	_10	-775.772943	-775.400461	-774.124060	-773.751577
P15					-537.191893
	_1	-538.345989	-538.188633	-537.349319	-537.191963
_2	-538.342312	-538.184924	-537.345605	-537.188217	
P15-Me ⁺	-578.042476	-577.843397	-576.939188	-576.740109	
P16					-614.313661
	_1	-615.695093	-615.501506	-614.507499	-614.313912

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P16-Me ⁺	_2	-615.692343	-615.498599	-614.505189
	_3	-615.692047	-615.498273	-614.504346
				-653.863612
P17	_1	-655.394224	-655.158559	-654.099690
	_2	-655.393933	-655.158173	-654.098930
	_3	-655.393096	-655.157511	-654.098127
P17-Me ⁺				-691.435173
	_1	-693.043842	-692.813807	-691.665471
	_2	-693.041564	-692.811529	-691.663637
P18	_3	-693.038571	-692.808464	-691.661113
				-730.988661
	_1	-732.746080	-732.473852	-731.261227
P18-Me ⁺	_2	-732.746007	-732.473804	-731.261194
	_3	-732.745680	-732.473451	-731.260386
	_4	-732.744884	-732.472684	-731.259551
	_5	-732.744521	-732.472362	-731.258799
	_6	-732.742665	-732.471431	-731.256499
				-576.354625
P19	_1	-577.648530	-577.460788	-576.542706
	_2	-577.647685	-577.460060	-576.542283
	_3	-577.647391	-577.459517	-576.541616
	_4	-577.646116	-577.458234	-576.539961
P19-Me ⁺				-615.906429
	_1	-617.348441	-617.118870	-616.136226
P20	_2	-617.346862	-617.117303	-616.134344
				-692.639671
	_1	-694.300547	-694.046038	-692.895067
	_2	-694.299433	-694.045029	-692.894530
	_3	-694.299517	-694.045025	-692.894137
	_4	-694.299094	-694.044469	-692.894077
	_5	-694.298681	-694.044150	-692.893776
	_6	-694.297931	-694.043425	-692.892881
	_7	-694.298167	-694.043693	-692.892735
	_8	-694.298163	-694.043566	-692.892847
P20-Me ⁺	_9	-694.297543	-694.042879	-692.892741
	_10	-694.297826	-694.043058	-692.892832
P20				-732.196074
	_1	-734.005503	-733.708938	-732.493156
	_2	-734.004978	-733.708285	-732.492939
	_3	-734.005286	-733.708632	-732.492784
	_4	-734.003454	-733.706876	-732.491555
	_5	-734.003879	-733.707420	-732.491316
	_6	-734.003477	-733.706863	-732.490889
	_7	-734.002346	-733.705804	-732.489462
	_8	-734.001514	-733.704686	-732.489328
	_9	-733.999854	-733.703109	-732.487801
P20				-808.925527
	_1	-810.952285	-810.630998	-809.247810
	_2	-810.950983	-810.629604	-809.247147
	_3	-810.950852	-810.629411	-809.247009
	_4	-810.949659	-810.628393	-809.246334
	_5	-810.949518	-810.628142	-809.245961
	_6	-810.949138	-810.627765	-809.245826
	_7	-810.949582	-810.628069	-809.245939
	_8	-810.949181	-810.627638	-809.245818
	_9	-810.948110	-810.626634	-809.245078
P20-Me ⁺	_10	-810.948024	-810.626645	-809.244832
				-848.485656
	_1	-850.660901	-850.297246	-848.849889
	_2	-850.660825	-850.297065	-848.849980
P20	_3	-850.660927	-850.297213	-848.849546
	_4	-850.660715	-850.296892	-848.849535
			-848.485712	

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_5	-850.659964	-850.296287	-848.849114	-848.485438
_6	-850.659263	-850.295624	-848.848703	-848.485065
_7	-850.659420	-850.295725	-848.848509	-848.484814
_8	-850.658729	-850.295072	-848.847943	-848.484286
_9	-850.658177	-850.294507	-848.847485	-848.483814
_10	-850.658818	-850.295069	-848.847535	-848.483786
P21				-615.548621
_1	-616.974756	-616.756123	-615.767613	-615.548980
_2	-616.972323	-616.753756	-615.765989	-615.547422
_3	-616.972428	-616.753513	-615.764823	-615.545908
_4	-616.969827	-616.750962	-615.762915	-615.544051
P21-Me⁺	-656.675630	-656.415057	-655.362436	-655.101863
P22				-771.026414
_1	-772.951878	-772.635396	-771.343606	-771.027124
_2	-772.950858	-772.634361	-771.342818	-771.026322
_3	-772.949058	-772.632482	-771.342119	-771.025543
_4	-772.949803	-772.633309	-771.341926	-771.025432
_5	-772.950813	-772.634355	-771.340896	-771.024438
_6	-772.948254	-772.631658	-771.340896	-771.024300
_7	-772.946664	-772.630120	-771.340017	-771.023473
_8	-772.947117	-772.630489	-771.338976	-771.022348
_9	-772.947611	-772.631019	-771.338879	-771.022287
P22-Me⁺				-810.586007
_1	-812.659316	-812.300771	-810.945189	-810.586644
_2	-812.657985	-812.299400	-810.943854	-810.585269
_3	-812.658201	-812.299520	-810.943661	-810.584980
_4	-812.657911	-812.299181	-810.943708	-810.584977
_5	-812.655693	-812.296909	-810.942139	-810.583355
_6	-812.654001	-812.295290	-810.940385	-810.581674
P23				-926.504276
_1	-928.926292	-928.511862	-926.919497	-926.505067
_2	-928.926236	-928.511821	-926.919422	-926.505006
_3	-928.925350	-928.510849	-926.918306	-926.503805
_4	-928.922901	-928.508590	-926.917255	-926.502943
_5	-928.924535	-928.510355	-926.917111	-926.502931
_6	-928.924810	-928.510251	-926.917264	-926.502705
_7	-928.924830	-928.510287	-926.917230	-926.502686
_8	-928.924811	-928.510267	-926.917216	-926.502672
_9	-928.924664	-928.510014	-926.917154	-926.502504
_10	-928.922635	-928.508092	-926.916522	-926.501979
P23-Me⁺				-966.069098
_1	-968.639512	-968.182722	-966.526451	-966.069661
_2	-968.639326	-968.182479	-966.526277	-966.069430
_3	-968.638236	-968.181448	-966.525667	-966.068879
_4	-968.638674	-968.181748	-966.525099	-966.068173
_5	-968.638585	-968.181718	-966.524450	-966.067583
_6	-968.637786	-968.180797	-966.524186	-966.067196
_7	-968.634666	-968.178090	-966.522303	-966.065726
_8	-968.634770	-968.177865	-966.522539	-966.065634
_9	-968.635863	-968.178898	-966.522588	-966.065624
_10	-968.634453	-968.177565	-966.522258	-966.065369
P24				-654.719362
_1	-656.279581	-656.030734	-654.968567	-654.719721
_2	-656.278069	-656.029107	-654.966692	-654.717730
_3	-656.276782	-656.027764	-654.966339	-654.717321
P24-Me⁺	-695.981191	-695.690430	-694.563909	-694.273148
P25				-849.368146
_1	-851.561080	-851.184125	-849.745811	-849.368856
_2	-851.559589	-851.182731	-849.744344	-849.367486
_3	-851.559235	-851.182187	-849.743591	-849.366543
_4	-851.558011	-851.181065	-849.743344	-849.366397
_5	-851.556434	-851.179573	-849.741995	-849.365134

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_6	-851.557367	-851.180686	-849.741693	-849.365012
_7	-851.556992	-851.179918	-849.742018	-849.364944
_8	-851.557436	-851.180642	-849.741600	-849.364806
_9	-851.556505	-851.179489	-849.741805	-849.364789
_10	-851.557277	-851.180418	-849.740953	-849.364094
P25-Me⁺				-888.929229
_1	-891.270251	-890.851153	-889.348727	-888.929629
_2	-891.268276	-890.849204	-889.346754	-888.927681
_3	-891.267660	-890.848531	-889.345823	-888.926694
_4	-891.266894	-890.847693	-889.345554	-888.926353
P26				-1044.015602
_1	-1046.839178	-1046.334212	-1044.521476	-1044.016511
_2	-1046.837691	-1046.332564	-1044.519801	-1044.014674
_3	-1046.837156	-1046.332032	-1044.519312	-1044.014188
_4	-1046.836104	-1046.331159	-1044.518985	-1044.014040
_5	-1046.836771	-1046.331715	-1044.518903	-1044.013847
_6	-1046.836643	-1046.331853	-1044.518182	-1044.013392
_7	-1046.835104	-1046.330102	-1044.518291	-1044.013289
_8	-1046.835141	-1046.329905	-1044.518274	-1044.013038
_9	-1046.834729	-1046.329608	-1044.517996	-1044.012876
_10	-1046.836320	-1046.331111	-1044.517996	-1044.012787
P26-Me⁺				-1083.582284
_1	-1086.554290	-1086.006709	-1084.130727	-1083.583146
_2	-1086.553596	-1086.006194	-1084.130105	-1083.582703
_3	-1086.551723	-1086.004412	-1084.128335	-1083.581025
_4	-1086.551798	-1086.004257	-1084.128346	-1083.580805
_5	-1086.551906	-1086.004324	-1084.128156	-1083.580574
_6	-1086.551905	-1086.004303	-1084.128159	-1083.580557
_7	-1086.551906	-1086.004284	-1084.128172	-1083.580550
_8	-1086.551403	-1086.003945	-1084.127374	-1083.579916
_9	-1086.550794	-1086.003232	-1084.127234	-1083.579671
_10	-1086.550796	-1086.003243	-1084.127223	-1083.579670
P27				-693.870295
_1	-695.565864	-695.286831	-694.150273	-693.871240
_2	-695.565569	-695.286448	-694.149777	-693.870656
_3	-695.565119	-695.285994	-694.149430	-693.870305
_4	-695.565140	-695.285947	-694.149059	-693.869867
_5	-695.563715	-695.284493	-694.148773	-693.869551
_6	-695.564706	-695.285578	-694.148555	-693.869427
_7	-695.564180	-695.285160	-694.147992	-693.868973
_8	-695.564414	-695.285052	-694.148270	-693.868909
_9	-695.564010	-695.284734	-694.147778	-693.868502
_10	-695.563508	-695.284603	-694.147369	-693.868464
P27-Me⁺				-733.425226
_1	-735.268597	-734.947693	-733.746676	-733.425772
_2	-735.267731	-734.946821	-733.745726	-733.424816
_3	-735.267503	-734.946515	-733.745522	-733.424534
_4	-735.267672	-734.946690	-733.745341	-733.424358
_5	-735.263342	-734.942072	-733.741755	-733.420485
P28				-733.026120
_1	-734.856508	-734.547284	-733.336521	-733.027298
_2	-734.855742	-734.546508	-733.335633	-733.026399
_3	-734.855695	-734.546304	-733.335512	-733.026120
_4	-734.855062	-734.545734	-733.334882	-733.025554
_5	-734.854507	-734.545246	-733.334401	-733.025140
_6	-734.855184	-734.545799	-733.334488	-733.025102
_7	-734.854862	-734.545511	-733.334310	-733.024958
_8	-734.854796	-734.545735	-733.333969	-733.024908
_9	-734.854747	-734.545264	-733.334097	-733.024614
_10	-734.854973	-734.545233	-733.334247	-733.024507
P28-Me⁺				-772.581520
_1	-774.559796	-774.208751	-772.933376	-772.582331

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_2	-774.558999	-774.207760	-772.932402	-772.581162
_3	-774.558485	-774.207244	-772.931839	-772.580599
_4	-774.558108	-774.207029	-772.931544	-772.580465
_5	-774.557802	-774.206535	-772.931135	-772.579867
_6	-774.557925	-774.206545	-772.930876	-772.579495
_7	-774.557206	-774.205927	-772.930220	-772.578941
_8	-774.556197	-774.205019	-772.929484	-772.578307
_9	-774.556867	-774.206024	-772.928862	-772.578020
_10	-774.555741	-774.204282	-772.929037	-772.577579
P29				-772.184110
_1	-774.148537	-773.809345	-772.524449	-772.185257
_2	-774.147396	-773.808055	-772.522722	-772.183380
_3	-774.147541	-773.807817	-772.522953	-772.183228
_4	-774.147491	-773.808270	-772.522177	-772.182957
_5	-774.147232	-773.807578	-772.522482	-772.182827
_6	-774.146481	-773.807253	-772.521248	-772.182020
_7	-774.146605	-773.807252	-772.521222	-772.181869
_8	-774.146681	-773.807236	-772.521278	-772.181834
_9	-774.146572	-773.807280	-772.521047	-772.181755
_10	-774.146216	-773.806826	-772.520714	-772.181324
P29-Me⁺				-811.740055
_1	-813.852445	-813.471315	-812.121932	-811.740802
_2	-813.851074	-813.470063	-812.119388	-811.738377
_3	-813.850291	-813.469630	-812.118852	-811.738191
_4	-813.850400	-813.469156	-812.119377	-811.738133
_5	-813.850628	-813.469575	-812.118826	-811.737772
_6	-813.850166	-813.469072	-812.118299	-811.737205
_7	-813.849773	-813.468771	-812.117648	-811.736646
_8	-813.849772	-813.468764	-812.117650	-811.736643
_9	-813.849588	-813.468452	-812.117751	-811.736615
_10	-813.849605	-813.468344	-812.117648	-811.736388
P30				-811.343906
_1	-813.444134	-813.074459	-811.714672	-811.344997
_2	-813.443692	-813.074281	-811.714320	-811.344908
_3	-813.443446	-813.073843	-811.714442	-811.344838
_4	-813.443464	-813.074163	-811.714115	-811.344814
_5	-813.443512	-813.074100	-811.714181	-811.344769
_6	-813.443359	-813.074075	-811.713993	-811.344709
_7	-813.443535	-813.073944	-811.714031	-811.344439
_8	-813.443263	-813.074065	-811.713544	-811.344346
_9	-813.443010	-813.073580	-811.713204	-811.343774
_10	-813.443261	-813.073753	-811.713240	-811.343732
P30-Me⁺				-850.900387
_1	-853.147827	-852.736571	-851.312573	-850.901317
_2	-853.147974	-852.736755	-851.312495	-850.901276
_3	-853.147664	-852.736508	-851.312067	-850.900911
_4	-853.147606	-852.736529	-851.311596	-850.900518
_5	-853.147636	-852.736304	-851.311812	-850.900480
_6	-853.147301	-852.735873	-851.311583	-850.900155
_7	-853.147212	-852.735918	-851.311100	-850.899806
_8	-853.145227	-852.734375	-851.310576	-850.899724
_9	-853.146428	-852.735308	-851.310844	-850.899724
_10	-853.145963	-852.735040	-851.310645	-850.899722
P31				-538.393636
_1	-539.588244	-539.407327	-538.574773	-538.393856
_2	-539.586615	-539.405739	-538.572794	-538.391918
P31-Me⁺				-577.944232
P32				-616.715989
_1	-618.178225	-617.937456	-616.957188	-616.716419
_2	-618.176618	-617.935883	-616.955395	-616.714660
_3	-618.176410	-617.935504	-616.955300	-616.714394
_4	-618.174007	-617.933244	-616.952165	-616.711402

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P32-Me ⁺	_5	-618.173375	-617.932525	-616.951720	-616.710871
					-656.270876
	_1	-657.881357	-657.598580	-656.554033	-656.271256
	_2	-657.879374	-657.596685	-656.551872	-656.269183
	_3	-657.878696	-657.595912	-656.551172	-656.268388
P33	_4	-657.877891	-657.595206	-656.550362	-656.267677
					-695.035243
	_1	-696.764415	-696.463812	-695.336484	-695.035881
	_2	-696.763341	-696.462502	-695.335357	-695.034518
	_3	-696.762638	-696.461873	-695.334389	-695.033624
	_4	-696.762440	-696.461212	-695.334289	-695.033061
	_5	-696.762039	-696.461116	-695.333609	-695.032686
	_6	-696.762066	-696.461454	-695.333293	-695.032681
P33-Me ⁺	_7	-696.760293	-696.459351	-695.332179	-695.031238
					-734.594174
	_1	-736.471871	-736.129126	-734.937546	-734.594802
	_2	-736.471122	-736.128196	-734.936952	-734.594025
	_3	-736.469445	-736.126517	-734.935041	-734.592113
	_4	-736.469539	-736.126489	-734.935065	-734.592016
	_5	-736.469481	-736.126460	-734.934993	-734.591972
	_6	-736.468954	-736.125966	-734.934333	-734.591345
	_7	-736.469182	-736.126158	-734.934256	-734.591233
	_8	-736.468365	-736.125385	-734.933808	-734.590828
P34	_9	-736.468083	-736.124927	-734.933406	-734.590250
		-578.882974	-578.672922	-577.769460	-577.559408
P34-Me ⁺	-618.584037	-618.332107	-617.364198	-617.112268	
P35	-696.762757	-696.463368	-695.342492	-695.043102	
P35-Me ⁺	-736.470129	-736.128730	-734.943311	-734.601912	
P36	-814.630252	-814.240491	-812.904321	-812.514560	
P36-Me ⁺	-854.343293	-853.911353	-852.510367	-852.078427	
P37					-577.553925
	_1	-578.883871	-578.672968	-577.765547	-577.554644
	_2	-578.883036	-578.672148	-577.764909	-577.554020
	_3	-578.882644	-578.671852	-577.763876	-577.553084
	_4	-578.882365	-578.671603	-577.763649	-577.552887
	_5	-578.882496	-578.671729	-577.763638	-577.552872
	_6	-578.881982	-578.670986	-577.763758	-577.552762
	_7	-578.881272	-578.670394	-577.762826	-577.551948
	_8	-578.878994	-578.668211	-577.759887	-577.549104
	P37-Me ⁺				
_1		-618.583606	-618.330943	-617.359038	-617.106375
_2		-618.581784	-618.329012	-617.357328	-617.104556
_3		-618.581637	-618.328859	-617.357119	-617.104341
P38					-695.037608
	_1	-696.769462	-696.468902	-695.339258	-695.038698
	_2	-696.769676	-696.469003	-695.339315	-695.038642
	_3	-696.768865	-696.468105	-695.338704	-695.037945
	_4	-696.768724	-696.468085	-695.338493	-695.037854
	_5	-696.769547	-696.468604	-695.338778	-695.037836
	_6	-696.768652	-696.467722	-695.338453	-695.037523
	_7	-696.767529	-696.466704	-695.337658	-695.036833
	_8	-696.767930	-696.467167	-695.337530	-695.036767
	_9	-696.768030	-696.467152	-695.337565	-695.036687
	_10	-696.768135	-696.467386	-695.337418	-695.036669
P38-Me ⁺					-734.594689
	_1	-736.475360	-736.132526	-734.938796	-734.595962
	_2	-736.473285	-736.130519	-734.937123	-734.594357
	_3	-736.473342	-736.130759	-734.936649	-734.594066
	_4	-736.472913	-736.130122	-734.936560	-734.593768
	_5	-736.473301	-736.130487	-734.936525	-734.593711
	_6	-736.473289	-736.130547	-734.936394	-734.593652
	_7	-736.473096	-736.130128	-734.936603	-734.593635

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P39	_8	-736.473265	-736.130472	-734.936380	
	_9	-736.472648	-736.129835	-734.936028	
	_10	-736.472653	-736.129812	-734.935768	
				-655.880805	
	_1	-657.474171	-657.204115	-656.151369	
	_2	-657.473389	-657.203208	-656.151007	
	_3	-657.474010	-657.203849	-656.150948	
	_4	-657.474097	-657.204025	-656.150856	
	_5	-657.471193	-657.201004	-656.148214	
	_6	-657.470503	-657.200346	-656.147635	
P39-Me ⁺	_7	-657.470148	-657.199958	-656.147605	
	_8	-657.470330	-657.200165	-656.147370	
	_9	-657.469936	-657.199566	-656.147470	
	_10	-657.470263	-657.200063	-656.147184	
				-695.435679	
	_1	-697.177200	-696.865289	-695.747936	
	_2	-697.176367	-696.864097	-695.747334	
	_3	-697.173438	-696.861365	-695.744146	
	_4	-697.173239	-696.861160	-695.744073	
	_5	-697.171638	-696.859470	-695.742883	
P40				-616.714499	
	_1	-618.178677	-617.937839	-616.956274	
	_2	-618.178085	-617.937532	-616.954657	
	_3	-618.177047	-617.936184	-616.954391	
	_4	-618.177077	-617.936166	-616.954231	
	_5	-618.176987	-617.936145	-616.954070	
	_6	-618.176742	-617.935685	-616.953926	
	_7	-618.176563	-617.935467	-616.953930	
	_8	-618.176051	-617.935127	-616.952779	
	_9	-618.175857	-617.935047	-616.952637	
P40-Me ⁺	_10	-618.174729	-617.933832	-616.952051	
				-656.267113	
	_1	-657.879057	-657.596525	-656.550197	
	_2	-657.878149	-657.595612	-656.549339	
	_3	-657.878017	-657.595163	-656.548873	
	_4	-657.877507	-657.594652	-656.548467	
	_5	-657.876095	-657.593317	-656.546820	
				-773.359217	
	P41	_1	-775.359947	-774.999337	-773.721355
		_2	-775.359800	-774.999166	-773.720854
_3		-775.359839	-774.999247	-773.720787	
_4		-775.358620	-774.997717	-773.719961	
_5		-775.358643	-774.997631	-773.719999	
_6		-775.358622	-774.997920	-773.719651	
_7		-775.358486	-774.997535	-773.719812	
_8		-775.357652	-774.996990	-773.719491	
_9		-775.358150	-774.997631	-773.719175	
_10		-775.358506	-774.997568	-773.719543	
P41-Me ⁺				-812.916776	
	_1	-815.065490	-814.662474	-813.321103	
	_2	-815.065391	-814.662205	-813.320871	
	_3	-815.065840	-814.662598	-813.320919	
	_4	-815.064875	-814.661925	-813.320434	
	_5	-815.064827	-814.661872	-813.320266	
	_6	-815.065044	-814.662293	-813.320048	
	_7	-815.064918	-814.661941	-813.320185	
	_8	-815.064271	-814.661731	-813.319682	
	_9	-815.064768	-814.661892	-813.319810	
P42	_10	-815.064338	-814.661584	-813.319640	
				-616.715725	
	_1	-618.181148	-617.940393	-616.957332	
	_2	-618.180143	-617.939416	-616.957095	

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_3	-618.180226	-617.939613	-616.956806	-616.716193
_4	-618.179953	-617.939216	-616.955684	-616.714947
_5	-618.179408	-617.938466	-616.955821	-616.714879
_6	-618.179745	-617.938975	-616.955589	-616.714819
_7	-618.179864	-617.939042	-616.955485	-616.714663
_8	-618.178983	-617.938170	-616.955474	-616.714662
_9	-618.178653	-617.937828	-616.955134	-616.714309
_10	-618.178574	-617.937802	-616.955054	-616.714282
P42-Me⁺				-656.268658
_1	-657.881697	-657.599141	-656.551645	-656.269089
_2	-657.880856	-657.598258	-656.551596	-656.268998
_3	-657.879792	-657.597229	-656.550126	-656.267563
_4	-657.879823	-657.597176	-656.550006	-656.267359
_5	-657.878495	-657.595816	-656.549367	-656.266689
_6	-657.878343	-657.595604	-656.548863	-656.266124
_7	-657.877581	-657.594944	-656.547671	-656.265034
P43				-655.876283
_1	-657.476032	-657.205357	-656.148357	-655.877682
_2	-657.476064	-657.205110	-656.148292	-655.877338
_3	-657.475043	-657.204118	-656.147977	-655.877052
_4	-657.475554	-657.205012	-656.146704	-655.876162
_5	-657.475499	-657.204861	-656.146628	-655.875991
_6	-657.474646	-657.203841	-656.146722	-655.875917
_7	-657.474621	-657.203846	-656.146532	-655.875757
_8	-657.474483	-657.203729	-656.146417	-655.875663
_9	-657.474438	-657.203550	-656.146372	-655.875483
_10	-657.474444	-657.203583	-656.146230	-655.875370
P43-Me⁺				-695.429682
_1	-697.177131	-696.864491	-695.743110	-695.430471
_2	-697.176293	-696.863576	-695.742789	-695.430072
_3	-697.177210	-696.864326	-695.742912	-695.430028
_4	-697.176771	-696.864264	-695.742455	-695.429948
_5	-697.176596	-696.863990	-695.742483	-695.429877
_6	-697.175653	-696.863057	-695.741995	-695.429399
_7	-697.175212	-696.862627	-695.741671	-695.429086
_8	-697.175592	-696.863036	-695.741469	-695.428912
_9	-697.175733	-696.863127	-695.741453	-695.428847
_10	-697.176070	-696.863221	-695.741555	-695.428707
P44				-655.876484
_1	-657.47855	-657.20785	-656.14905	-655.878351
_2	-657.47747	-657.20671	-656.14895	-655.878187
_3	-657.47772	-657.20700	-656.14858	-655.877869
_4	-657.47653	-657.20568	-656.14871	-655.877862
_5	-657.47736	-657.20666	-656.14832	-655.877618
_6	-657.47715	-657.20643	-656.14801	-655.877283
_7	-657.47642	-657.20562	-656.14772	-655.876926
_8	-657.47633	-657.20568	-656.14756	-655.876910
_9	-657.47676	-657.20603	-656.14758	-655.876846
_10	-657.47733	-657.20669	-656.14736	-655.876713
P44-Me⁺				-695.430584
_1	-657.47855	-657.20785	-656.14905	-655.878351
_2	-657.47747	-657.20671	-656.14895	-655.878187
_3	-657.47772	-657.20700	-656.14858	-655.877869
_4	-657.47653	-657.20568	-656.14871	-655.877862
_5	-657.47736	-657.20666	-656.14832	-655.877618
_6	-657.47715	-657.20643	-656.14801	-655.877283
_7	-657.47642	-657.20562	-656.14772	-655.876926
_8	-657.47633	-657.20568	-656.14756	-655.876910
_9	-657.47676	-657.20603	-656.14758	-655.876846
_10	-657.47733	-657.20669	-656.14736	-655.876713
P45				-695.038191
_1	-696.773316	-696.472594	-695.340422	-695.039700

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_2	-696.772416	-696.471526	-695.340153	-695.039263
_3	-696.772928	-696.472449	-695.338743	-695.038264
_4	-696.771988	-696.471459	-695.338784	-695.038255
_5	-696.772008	-696.471410	-695.338766	-695.038168
_6	-696.771830	-696.471078	-695.338445	-695.037693
_7	-696.771784	-696.471044	-695.338392	-695.037652
_8	-696.771652	-696.471173	-695.338011	-695.037532
_9	-696.770798	-696.470068	-695.338236	-695.037506
_10	-696.771351	-696.470530	-695.338270	-695.037449
P45-Me⁺				-734.592511
_1	-736.474253	-736.131777	-734.935785	-734.593309
_2	-736.475233	-736.132581	-734.935851	-734.593199
_3	-736.474662	-736.132244	-734.935309	-734.592890
_4	-736.474905	-736.132495	-734.935267	-734.592857
_5	-736.473553	-736.131120	-734.934865	-734.592432
_6	-736.473703	-736.131373	-734.934632	-734.592302
_7	-736.473773	-736.131166	-734.934894	-734.592287
_8	-736.472560	-736.130061	-734.934530	-734.592031
_9	-736.473404	-736.130579	-734.934654	-734.591828
_10	-736.472751	-736.130313	-734.934204	-734.591766
P46				-577.556719
_1	-578.886465	-578.676024	-577.767603	-577.557161
_2	-578.885522	-578.675023	-577.766660	-577.556161
_3	-578.884510	-578.673982	-577.765756	-577.555227
_4	-578.882279	-578.671646	-577.763566	-577.552934
_5	-578.881459	-578.670819	-577.762256	-577.551616
P46-Me⁺				-617.106709
_1	-618.583929	-618.331600	-617.359130	-617.106801
_2	-618.581109	-618.328607	-617.355924	-617.103422
P47				-695.043972
_1	-696.776563	-696.476650	-695.344690	-695.044777
_2	-696.776633	-696.476686	-695.344523	-695.044576
_3	-696.775424	-696.475499	-695.344040	-695.044115
_4	-696.775787	-696.475855	-695.343936	-695.044004
_5	-696.775611	-696.475659	-695.343800	-695.043848
_6	-696.775546	-696.475518	-695.343603	-695.043576
_7	-696.774817	-696.474825	-695.343164	-695.043173
_8	-696.774639	-696.474559	-695.342872	-695.042792
_9	-696.774720	-696.474593	-695.342910	-695.042784
_10	-696.774564	-696.474616	-695.342699	-695.042750
P47-Me⁺				-734.596465
_1	-736.476703	-736.134674	-734.939499	-734.597470
_2	-736.476635	-736.134466	-734.939039	-734.596870
_3	-736.476555	-736.134548	-734.938738	-734.596731
_4	-736.476433	-736.134376	-734.938769	-734.596712
_5	-736.476517	-736.134645	-734.938568	-734.596695
_6	-736.476409	-736.134380	-734.938617	-734.596588
_7	-736.475762	-736.133699	-734.938612	-734.596549
_8	-736.476114	-736.134160	-734.938435	-734.596481
_9	-736.475926	-736.133960	-734.937814	-734.595848
_10	-736.475745	-736.133708	-734.937754	-734.595717
P48				-812.531519
_1	-814.665707	-814.276335	-812.921906	-812.532534
_2	-814.665956	-814.276581	-812.921774	-812.532399
_3	-814.665462	-814.276121	-812.921337	-812.531997
_4	-814.665061	-814.275638	-812.920948	-812.531524
_5	-814.664644	-814.275127	-812.921029	-812.531513
_6	-814.664961	-814.275466	-812.920998	-812.531503
_7	-814.664958	-814.275423	-812.920993	-812.531458
_8	-814.664945	-814.275457	-812.920902	-812.531414
_9	-814.664124	-814.274512	-812.920558	-812.530947
_10	-814.663582	-814.274153	-812.920194	-812.530764

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P48-Me⁺				-852.086758
_1	-854.368709	-853.936905	-852.519824	-852.088021
_2	-854.368442	-853.936798	-852.519273	-852.087629
_3	-854.368456	-853.936803	-852.519235	-852.087582
_4	-854.368129	-853.936341	-852.519009	-852.087221
_5	-854.367735	-853.936060	-852.518840	-852.087165
_6	-854.368436	-853.936690	-852.518887	-852.087140
_7	-854.367974	-853.936375	-852.518634	-852.087035
_8	-854.368096	-853.936345	-852.518617	-852.086866
_9	-854.368033	-853.936100	-852.518735	-852.086801
_10	-854.368320	-853.936514	-852.518608	-852.086802
P49				-655.884230
_1	-657.477042	-657.207331	-656.154297	-655.884587
_2	-657.476683	-657.207036	-656.154089	-655.884442
_3	-657.477050	-657.207304	-656.153948	-655.884202
_4	-657.476907	-657.207302	-656.153763	-655.884158
_5	-657.476841	-657.207278	-656.153714	-655.884151
_6	-657.476854	-657.207150	-656.153821	-655.884117
_7	-657.476923	-657.207088	-656.153726	-655.883891
_8	-657.473752	-657.204054	-656.151084	-655.881386
_9	-657.473827	-657.204334	-656.150723	-655.881230
P49-Me⁺				-695.433633
_1	-697.174655	-696.863194	-695.745416	-695.433955
_2	-697.174653	-696.863144	-695.745254	-695.433745
_3	-697.174222	-696.862722	-695.745218	-695.433718
_4	-697.174575	-696.863118	-695.745080	-695.433623
_5	-697.174576	-696.862856	-695.745222	-695.433502
_6	-697.174154	-696.862782	-695.744715	-695.433343
_7	-697.174412	-696.862890	-695.744797	-695.433275
_8	-697.170434	-696.858880	-695.741119	-695.429566
_9	-697.170154	-696.858565	-695.740593	-695.429004
P50	-618.182550	-617.942963	-616.963858	-616.724271
P50-Me⁺	-657.879352	-657.597861	-656.554230	-656.272739
P51				-773.379503
_1	-775.368653	-775.010665	-773.737751	-773.379763
_2	-775.368243	-775.010022	-773.736629	-773.378408
P51-Me⁺				-812.927595
_1	-815.066397	-814.665879	-813.328364	-812.927846
_2	-815.065766	-814.665403	-813.327304	-812.926940
P52	-932.554859	-932.077946	-930.512811	-930.035898
P52-Me⁺				-969.582606
_1	-972.251943	-971.732487	-970.102493	-969.583038
_2	-972.250674	-971.730952	-970.101315	-969.581593
_3	-972.249772	-971.730229	-970.100256	-969.580713
_4	-972.248294	-971.728588	-970.098738	-969.579032
P53				-616.717293
_1	-618.182551	-617.942009	-616.958495	-616.717954
_2	-618.182407	-617.942035	-616.958321	-616.717949
_3	-618.182330	-617.941866	-616.958363	-616.717898
_4	-618.181348	-617.940755	-616.957918	-616.717325
_5	-618.181389	-617.940998	-616.957600	-616.717209
_6	-618.181403	-617.940925	-616.957583	-616.717105
_7	-618.181341	-617.940829	-616.957560	-616.717049
_8	-618.181501	-617.940986	-616.957449	-616.716934
_9	-618.180332	-617.939954	-616.956945	-616.716567
_10	-618.180531	-617.940044	-616.957042	-616.716555
P54				-656.268141
_1	-657.880689	-657.598460	-656.550932	-656.268703
_2	-657.880696	-657.598358	-656.550716	-656.268378
_3	-657.879720	-657.597242	-656.550402	-656.267924
_4	-657.879668	-657.597387	-656.550019	-656.267738
_5	-657.879826	-657.597626	-656.549869	-656.267669

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_6	-657.878625	-657.596289	-656.548701	-656.266364
_7	-657.877962	-657.595527	-656.548103	-656.265668
_8	-657.878023	-657.595586	-656.547851	-656.265414
P55				-695.039738
_1	-696.774527	-696.474030	-695.341440	-695.040942
_2	-696.775181	-696.474950	-695.340841	-695.040611
_3	-696.775248	-696.474991	-695.340852	-695.040595
_4	-696.774577	-696.474039	-695.341010	-695.040471
_5	-696.774677	-696.474214	-695.340910	-695.040446
_6	-696.774579	-696.474029	-695.340992	-695.040441
_7	-696.774383	-696.473731	-695.341036	-695.040384
_8	-696.774619	-696.474163	-695.340836	-695.040380
_9	-696.774346	-696.473884	-695.340715	-695.040253
_10	-696.773547	-696.473179	-695.340557	-695.040189
P55-Me⁺				-734.592142
_1	-736.474184	-736.131872	-734.935309	-734.592997
_2	-736.474009	-736.132044	-734.934816	-734.592851
_3	-736.474573	-736.132592	-734.934703	-734.592722
_4	-736.474515	-736.132576	-734.934652	-734.592713
_5	-736.474160	-736.131802	-734.934838	-734.592480
_6	-736.474258	-736.132131	-734.934501	-734.592374
_7	-736.473392	-736.131370	-734.934330	-734.592308
_8	-736.473749	-736.131520	-734.934499	-734.592270
_9	-736.473638	-736.131613	-734.934219	-734.592194
_10	-736.473168	-736.130717	-734.934640	-734.592189
P56				-734.201663
_1	-736.071843	-735.741518	-734.533291	-734.202966
_2	-736.072498	-735.742322	-734.532760	-734.202583
_3	-736.071601	-735.741264	-734.532863	-734.202526
_4	-736.070748	-735.740335	-734.532931	-734.202517
_5	-736.071883	-735.741528	-734.532721	-734.202366
_6	-736.070769	-735.740390	-734.532521	-734.202141
_7	-736.071290	-735.741110	-734.532239	-734.202059
_8	-736.070837	-735.740457	-734.532422	-734.202041
_9	-736.071358	-735.741078	-734.532273	-734.201993
_10	-736.070762	-735.740290	-734.532457	-734.201986
P56-Me⁺				-773.754529
_1	-775.771772	-775.399617	-774.127551	-773.755396
_2	-775.770755	-775.398657	-774.127405	-773.755307
_3	-775.772239	-775.400339	-774.127055	-773.755154
_4	-775.771461	-775.399523	-774.127049	-773.755111
_5	-775.771366	-775.399513	-774.126861	-773.755008
_6	-775.771764	-775.399620	-774.127085	-773.754941
_7	-775.770867	-775.398823	-774.126781	-773.754737
_8	-775.770673	-775.398506	-774.126821	-773.754655
_9	-775.771134	-775.399058	-774.126728	-773.754652
_10	-775.770185	-775.397956	-774.126820	-773.754591
P57				-655.885891
_1	-657.480450	-657.210744	-656.155903	-655.886198
_2	-657.478790	-657.208822	-656.154226	-655.884258
_3	-657.476460	-657.206979	-656.152481	-655.883000
P57-Me⁺				-695.438719
P59	-1035.959965	-1035.669422	-1033.807304	-1033.516761
P59-Me⁺	-1075.664367	-1075.331813	-1073.401907	-1073.069353
P60	-1075.261765	-1074.941836	-1073.004631	-1072.684702
P60-Me⁺	-1114.968684	-1114.606859	-1112.601449	-1112.239624
P61	-1114.563542	-1114.214286	-1112.201922	-1111.852666
P61-Me⁺	-1154.272967	-1153.881737	-1151.801100	-1151.409871
P62	-1153.865365	-1153.486739	-1151.399165	-1151.020539
P62-Me⁺	-1193.577178	-1193.156631	-1191.000593	-1190.580046
P63				-1151.023123
_1	-1153.861538	-1153.482642	-1151.402127	-1151.023231

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P63-Me ⁺	_2	-1153.857056	-1153.477886	-1151.399246	-1151.020076
					-1190.572649
P64	_1	-1193.56149	-1193.14013	-1190.99428	-1190.572912
	_2	-1193.55958	-1193.13810	-1190.99324	-1190.571761
P64-Me ⁺					-1503.500853
	_1	-1507.531911	-1506.886471	-1504.146465	-1503.501025
	_2	-1507.531994	-1506.886392	-1504.146518	-1503.500915
	_3	-1507.532032	-1506.886369	-1504.146544	-1503.500881
	_4	-1507.531977	-1506.886326	-1504.146508	-1503.500857
	_5	-1507.532043	-1506.886323	-1504.146552	-1503.500832
	_6	-1507.531957	-1506.886158	-1504.146516	-1503.500716
	_7	-1507.531997	-1506.886163	-1504.146482	-1503.500648
P65					-1543.063023
	_1	-1547.246486	-1546.558981	-1543.750672	-1543.063167
	_2	-1547.246420	-1546.558932	-1543.750632	-1543.063144
	_3	-1547.246625	-1546.558945	-1543.750765	-1543.063085
	_4	-1547.246527	-1546.558937	-1543.750652	-1543.063062
	_5	-1547.246528	-1546.558857	-1543.750671	-1543.063000
	_6	-1547.246380	-1546.558667	-1543.750502	-1543.062789
P66	_7	-1547.243712	-1546.556574	-1543.747910	-1543.060772
					-2519.319540
P65-Me ⁺	-2523.894841	-2523.713559	-2519.500822		-2558.824665
P66	-2563.554775	-2563.331554	-2559.047886		-2410.678523
P66-Me ⁺	_1	-2414.583096	-2414.317826	-2410.943810	-2410.678540
	_2	-2414.583097	-2414.317830	-2410.943772	-2410.678505
P67	-2454.272737	-2453.965773	-2450.525791		-2450.218827
P67-Me ⁺					-1108.581393
	_1	-1111.152070	-1110.856066	-1108.877413	-1108.581410
P68	_2	-1111.152118	-1110.856093	-1108.877402	-1108.581376
					-1148.136083
P68-Me ⁺	_1	-1150.859563	-1150.521644	-1148.474067	-1148.136147
	_2	-1150.859403	-1150.521446	-1148.473965	-1148.136008
P69					-1147.725361
	_1	-1150.441221	-1150.115249	-1148.051391	-1147.725419
P69-Me ⁺	_2	-1150.441309	-1150.115218	-1148.051386	-1147.725295
					-1187.282182
P70	_1	-1190.150502	-1189.782483	-1187.650272	-1187.282252
	_2	-1190.150331	-1189.782345	-1187.650085	-1187.282099
P70-Me ⁺					-1376.142423
	_1	-1379.403368	-1379.006497	-1376.539446	-1376.142574
	_2	-1379.403378	-1379.006406	-1376.539530	-1376.142557
	_3	-1379.403408	-1379.006460	-1376.539468	-1376.142520
	_4	-1379.403386	-1379.006524	-1376.539360	-1376.142497
	_5	-1379.403502	-1379.006618	-1376.539348	-1376.142464
	_6	-1379.403409	-1379.006481	-1376.539381	-1376.142453
	_7	-1379.403429	-1379.006643	-1376.539162	-1376.142376
	_8	-1379.403371	-1379.006555	-1376.539186	-1376.142370
	_9	-1379.403382	-1379.006546	-1376.539186	-1376.142350
P71	_10	-1379.403416	-1379.006513	-1376.539173	-1376.142270
					-1415.707295
	_1	-1419.122130	-1418.683158	-1416.146484	-1415.707512
	_2	-1419.122205	-1418.683155	-1416.146511	-1415.707461
	_3	-1419.121974	-1418.682914	-1416.146302	-1415.707242
P70	_4	-1419.121735	-1418.682791	-1416.146082	-1415.707138
	_5	-1419.121543	-1418.682512	-1416.145847	-1415.706816
					-1167.026583
P70-Me ⁺	_1	-1169.875117	-1169.506795	-1167.395010	-1167.026688
	_2	-1169.875052	-1169.506757	-1167.394911	-1167.026617
	_3	-1169.874914	-1169.506658	-1167.394656	-1167.026400
P71	-1209.591455	-1209.180841	-1207.000432		-1206.589818
P71					-1300.535398
	_1	-1303.789687	-1303.343133	-1300.982208	-1300.535654

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_2	-1303.789511	-1303.342934	-1300.982148	-1300.535571
_3	-1303.789593	-1303.343085	-1300.982036	-1300.535528
_4	-1303.789639	-1303.343134	-1300.982027	-1300.535522
_5	-1303.789549	-1303.343059	-1300.981889	-1300.535399
_6	-1303.788003	-1303.342008	-1300.981347	-1300.535351
_7	-1303.789486	-1303.343027	-1300.981769	-1300.535310
_8	-1303.789190	-1303.342929	-1300.981570	-1300.535308
_9	-1303.789597	-1303.342988	-1300.981784	-1300.535175
_10	-1303.789609	-1303.343082	-1300.981507	-1300.534980
P71-Me⁺	-1343.517145	-1343.028291	-1340.597545	-1340.108691
P72				-1434.045160
_1	-1437.702274	-1437.178430	-1434.569570	-1434.045726
_2	-1437.703345	-1437.179556	-1434.569041	-1434.045252
_3	-1437.703268	-1437.179348	-1434.569130	-1434.045210
_4	-1437.703527	-1437.179576	-1434.569062	-1434.045111
_5	-1437.703078	-1437.179003	-1434.569186	-1434.045111
_6	-1437.703522	-1437.179320	-1434.569197	-1434.044995
_7	-1437.703384	-1437.179351	-1434.569027	-1434.044994
_8	-1437.703539	-1437.179450	-1434.569080	-1434.044990
_9	-1437.703372	-1437.179357	-1434.568873	-1434.044858
_10	-1437.703484	-1437.179209	-1434.569126	-1434.044850
P72-Me⁺	-1477.441483	-1476.874839	-1474.193401	-1473.626757
P73	-1110.591829	-1110.310024	-1108.328816	-1108.047012
P73-Me⁺	-1150.416721	-1150.092460	-1148.039919	-1147.715659
P74				-1256.867491
_1	-1259.594005	-1259.330242	-1257.131512	-1256.867749
_2	-1259.595544	-1259.331076	-1257.131200	-1256.866732
_3	-1299.651895	-1299.344552	-1297.059457	-1296.752114
P75				-1258.737910
_1	-1261.589855	-1261.283840	-1259.045037	-1258.739022
_2	-1261.590061	-1261.284158	-1259.043821	-1258.737918
_3	-1261.589096	-1261.283254	-1259.043346	-1258.737503
_4	-1261.589526	-1261.283606	-1259.043242	-1258.737322
_5	-1261.589484	-1261.283582	-1259.043084	-1258.737183
_6	-1261.589835	-1261.283768	-1259.042919	-1258.736852
_7	-1261.589583	-1261.283609	-1259.042817	-1258.736843
_8	-1261.589505	-1261.283596	-1259.042608	-1258.736699
_9	-1261.589459	-1261.283527	-1259.042626	-1258.736694
_10	-1261.588915	-1261.282976	-1259.042441	-1258.736502
P75-Me⁺				-1298.274109
_1	-1301.273026	-1300.925392	-1298.623044	-1298.275411
_2	-1301.273055	-1300.925446	-1298.621478	-1298.273868
_3	-1301.273057	-1300.925416	-1298.621459	-1298.273818
_4	-1301.273123	-1300.925543	-1298.621246	-1298.273666
_5	-1301.273019	-1300.925362	-1298.621302	-1298.273644
_6	-1301.273163	-1300.925492	-1298.621170	-1298.273499
_7	-1301.272945	-1300.925256	-1298.621155	-1298.273466
_8	-1301.273088	-1300.925520	-1298.621021	-1298.273452
_9	-1301.273083	-1300.925442	-1298.620870	-1298.273228
_10	-1301.273104	-1300.925465	-1298.620661	-1298.273022
P76				-802.774620
_1	-804.506279	-804.276401	-803.005409	-802.775530
_2	-804.506089	-804.276195	-803.005153	-802.775259
_3	-804.505590	-804.275775	-803.004587	-802.774772
_4	-804.504538	-804.274753	-803.004186	-802.774402
_5	-804.504601	-804.274758	-803.003909	-802.774066
_6	-804.504835	-804.275009	-803.003592	-802.773766
_7	-804.504054	-804.274249	-803.003157	-802.773352
_8	-804.504420	-804.274682	-803.002933	-802.773195
_9	-804.501447	-804.271655	-803.000362	-802.770570
_10	-804.501353	-804.271584	-803.000291	-802.770522
P76-Me⁺				-842.320031

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_1	-844.201364	-843.929492	-842.592470	-842.320599
_2	-844.200938	-843.929042	-842.592293	-842.320396
_3	-844.200725	-843.928862	-842.591959	-842.320096
_4	-844.200746	-843.928853	-842.591906	-842.320014
_5	-844.200858	-843.929055	-842.591750	-842.319948
_6	-844.200869	-843.929052	-842.591736	-842.319919
_7	-844.200593	-843.928645	-842.591660	-842.319712
_8	-844.200024	-843.928114	-842.590819	-842.318909
_9	-844.198477	-843.926761	-842.590468	-842.318752
_10	-844.197960	-843.926066	-842.590029	-842.318135
P77	-844.304704	-844.070628	-842.598952	-842.364875
P77-Me⁺	-884.006242	-883.730300	-882.191652	-881.915710
P78				-881.526040
_1	-883.600535	-883.336225	-881.790710	-881.526399
_2	-883.600225	-883.335949	-881.790086	-881.525810
_3	-883.599193	-883.334898	-881.789481	-881.525186
P78-Me⁺				-921.079123
_1	-923.303727	-922.997521	-921.385495	-921.079288
_2	-923.303724	-922.997522	-921.385283	-921.079081
_3	-923.303821	-922.997589	-921.385163	-921.078931
P79				-920.687952
_1	-922.898107	-922.603832	-920.983004	-920.688729
_2	-922.897760	-922.603512	-920.982687	-920.688439
_3	-922.897758	-922.603590	-920.982586	-920.688418
_4	-922.896679	-922.602261	-920.982341	-920.687923
_5	-922.896882	-922.602685	-920.982078	-920.687881
_6	-922.896535	-922.602358	-920.981927	-920.687750
_7	-922.896594	-922.602403	-920.981626	-920.687434
_8	-922.895610	-922.601459	-920.981119	-920.686968
_9	-922.895210	-922.600975	-920.980659	-920.686424
_10	-922.893075	-922.598767	-920.980404	-920.686096
P79-Me⁺				-960.242397
_1	-962.602259	-962.266019	-960.579137	-960.242897
_2	-962.602260	-962.266204	-960.578759	-960.242703
_3	-962.602335	-962.266104	-960.578907	-960.242676
_4	-962.599348	-962.263605	-960.577145	-960.241402
_5	-962.598853	-962.262830	-960.577166	-960.241143
_6	-962.599740	-962.263703	-960.577079	-960.241042
_7	-962.599753	-962.263616	-960.577150	-960.241013
_8	-962.599333	-962.263123	-960.577069	-960.240859
_9	-962.597743	-962.261482	-960.573875	-960.237615
P80				-959.850050
_1	-962.195598	-961.871418	-960.174950	-959.850770
_2	-962.193994	-961.870234	-960.174358	-959.850598
_3	-962.195247	-961.871144	-960.174615	-959.850512
_4	-962.194296	-961.870202	-960.174503	-959.850408
_5	-962.194038	-961.869814	-960.174559	-959.850335
_6	-962.194268	-961.870245	-960.174225	-959.850201
_7	-962.194401	-961.870202	-960.174260	-959.850061
_8	-962.193220	-961.869030	-960.174235	-959.850045
_9	-962.193969	-961.869900	-960.173991	-959.849922
_10	-962.194043	-961.869810	-960.174134	-959.849901
P80-Me⁺				-999.404875
_1	-1001.900316	-1001.534020	-999.771893	-999.405597
_2	-1001.900337	-1001.534304	-999.771514	-999.405481
_3	-1001.900386	-1001.534250	-999.771420	-999.405284
_4	-1001.899317	-1001.532986	-999.771319	-999.404988
_5	-1001.899207	-1001.532962	-999.771180	-999.404935
_6	-1001.899261	-1001.533228	-999.770875	-999.404841
_7	-1001.899287	-1001.532945	-999.770981	-999.404639
_8	-1001.897235	-1001.531198	-999.770264	-999.404227
_9	-1001.897748	-1001.531757	-999.770103	-999.404112

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E_{tot}	H_{298}	E_{tot}	H_{298}
_10	-1001.897805	-1001.531752	-999.770129	-999.404076
P81	-	-	-	-
P81-Me⁺	-	-	-	-
P82	-	-	-	-
P82-Me⁺	-	-	-	-
P83				-919.488942
_1	-921.654821	-921.384448	-919.759576	-919.489204
_2	-921.653023	-921.382476	-919.758638	-919.488091
P83-Me⁺				-959.042917
_1	-961.359255	-961.046783	-959.355527	-959.043056
_2	-961.357189	-961.044744	-959.352717	-959.040272
P84				-958.652892
_1	-960.956852	-960.655882	-958.953942	-958.652971
_2	-960.957277	-960.656363	-958.953841	-958.652928
_3	-960.956545	-960.655629	-958.953665	-958.652748
P84-Me⁺				-998.208276
_1	-1000.663736	-1000.320743	-998.551883	-998.208890
_2	-1000.661939	-1000.319027	-998.550650	-998.207738
_3	-1000.662595	-1000.319632	-998.550274	-998.207311
_4	-1000.662288	-1000.319281	-998.549875	-998.206869
_5	-1000.661117	-1000.318225	-998.548686	-998.205794
_6	-1000.659273	-1000.316277	-998.546518	-998.203523
P85				-997.846414
_1	-1000.282998	-999.951177	-998.178646	-997.846826
_2	-1000.283075	-999.951244	-998.178488	-997.846657
_3	-1000.281207	-999.949317	-998.178336	-997.846446
_4	-1000.283029	-999.951109	-998.178278	-997.846358
_5	-1000.281275	-999.949315	-998.177700	-997.845740
_6	-1000.281528	-999.949499	-998.177318	-997.845289
_7	-1000.278132	-999.946135	-998.175851	-997.843854
_8	-1000.278888	-999.946925	-998.174911	-997.842948
_9	-1000.279252	-999.947120	-998.174974	-997.842842
_10	-1000.279166	-999.947143	-998.174622	-997.842600
P85-Me⁺				-1037.403503
_1	-1039.989807	-1039.615762	-1037.778133	-1037.404088
_2	-1039.989801	-1039.615729	-1037.777351	-1037.403279
_3	-1039.988159	-1039.614223	-1037.775247	-1037.401310
_4	-1039.987552	-1039.613459	-1037.775246	-1037.401153
_5	-1039.987364	-1039.613388	-1037.775033	-1037.401057
_6	-1039.988262	-1039.614123	-1037.774907	-1037.400768
_7	-1039.988241	-1039.613951	-1037.774675	-1037.400385
_8	-1039.985218	-1039.611380	-1037.772847	-1037.399009
P86				-1037.018000
_1	-1039.588309	-1039.226223	-1037.380450	-1037.018364
_2	-1039.587282	-1039.225103	-1037.379820	-1037.017641
_3	-1039.585366	-1039.223294	-1037.378189	-1037.016118
_4	-1039.584266	-1039.222005	-1037.375573	-1037.013312
P86-Me⁺				-1076.574948
_1	-1079.295052	-1078.890870	-1076.979439	-1076.575256
_2	-1079.294427	-1078.890161	-1076.978010	-1076.573744
_3	-1079.292320	-1078.888110	-1076.975735	-1076.571526
P87				-1076.169764
_1	-1078.874483	-1078.482152	-1076.563038	-1076.170707
_2	-1078.874374	-1078.482067	-1076.562681	-1076.170374
_3	-1078.874086	-1078.481968	-1076.562322	-1076.170205
_4	-1078.874040	-1078.481869	-1076.562020	-1076.169850
_5	-1078.874099	-1078.481940	-1076.561807	-1076.169648
_6	-1078.873429	-1078.481074	-1076.561951	-1076.169596
_7	-1078.872329	-1078.480147	-1076.561772	-1076.169590
_8	-1078.873014	-1078.480656	-1076.561723	-1076.169365
_9	-1078.873899	-1078.481683	-1076.561516	-1076.169300
_10	-1078.873781	-1078.481661	-1076.561275	-1076.169155

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P87-Me⁺				-1115.727347
_1	-1118.582290	-1118.148036	-1116.162709	-1115.728455
_2	-1118.580956	-1118.146485	-1116.162113	-1115.727642
_3	-1118.581576	-1118.147316	-1116.161750	-1115.727491
_4	-1118.581529	-1118.147027	-1116.161977	-1115.727475
_5	-1118.581347	-1118.147086	-1116.161629	-1115.727369
_6	-1118.581386	-1118.146917	-1116.161341	-1115.726872
_7	-1118.581473	-1118.146938	-1116.161311	-1115.726776
_8	-1118.581272	-1118.146923	-1116.161046	-1115.726697
_9	-1118.580247	-1118.145814	-1116.160994	-1115.726562
_10	-1118.581192	-1118.146758	-1116.160813	-1115.726380
P88				-1115.325288
_1	-1118.165046	-1117.742518	-1115.749097	-1115.326570
_2	-1118.164803	-1117.742293	-1115.748746	-1115.326236
_3	-1118.164544	-1117.741998	-1115.748425	-1115.325878
_4	-1118.164721	-1117.742048	-1115.748527	-1115.325854
_5	-1118.163922	-1117.741257	-1115.748014	-1115.325349
_6	-1118.163370	-1117.740828	-1115.747618	-1115.325076
_7	-1118.164019	-1117.741435	-1115.747635	-1115.325052
_8	-1118.162878	-1117.740435	-1115.747400	-1115.324957
_9	-1118.164099	-1117.741560	-1115.747481	-1115.324942
_10	-1118.162988	-1117.740480	-1115.747435	-1115.324927
P88-Me⁺				-1154.883337
_1	-1157.872872	-1157.408261	-1155.349171	-1154.884560
_2	-1157.872566	-1157.408117	-1155.348500	-1154.884052
_3	-1157.872376	-1157.407906	-1155.348313	-1154.883842
_4	-1157.872120	-1157.407496	-1155.348411	-1154.883787
_5	-1157.872459	-1157.407839	-1155.348338	-1154.883718
_6	-1157.871795	-1157.407161	-1155.347978	-1154.883343
_7	-1157.872199	-1157.407566	-1155.347885	-1154.883253
_8	-1157.872017	-1157.407370	-1155.347812	-1154.883164
_9	-1157.870492	-1157.405943	-1155.347519	-1154.882970
_10	-1157.872009	-1157.407404	-1155.347537	-1154.882932
P89				-920.691196
_1	-922.896755	-922.602898	-920.985314	-920.691457
_2	-922.895678	-922.601783	-920.984493	-920.690598
_3	-922.892659	-922.598554	-920.980337	-920.686232
P89-Me⁺				-960.245410
_1	-962.601255	-962.265188	-960.581779	-960.245712
_2	-962.600394	-962.264379	-960.580232	-960.244217
_3	-962.598264	-962.262182	-960.577869	-960.241787
P90				-959.853823
_1	-962.187805	-961.864384	-960.177552	-959.854132
_2	-962.187915	-961.864689	-960.176801	-959.853575
_3	-962.188213	-961.864705	-960.176987	-959.853479
P90-Me⁺				-999.410135
_1	-1001.894289	-1001.528905	-999.775780	-999.410395
_2	-1001.894443	-1001.528555	-999.775216	-999.409328
P91				-959.852335
_1	-962.192681	-961.868724	-960.176936	-959.852979
_2	-962.192573	-961.868672	-960.176859	-959.852958
_3	-962.191576	-961.867463	-960.176452	-959.852339
_4	-962.191323	-961.867418	-960.175930	-959.852025
_5	-962.191513	-961.867561	-960.175972	-959.852020
_6	-962.191723	-961.867658	-960.176050	-959.851984
_7	-962.191408	-961.867487	-960.175873	-959.851952
_8	-962.190095	-961.866239	-960.175277	-959.851421
_9	-962.190395	-961.866478	-960.175060	-959.851143
_10	-962.189708	-961.865890	-960.174945	-959.851127
P91-Me⁺				-999.407630
_1	-1001.898044	-1001.532038	-999.774541	-999.408535
_2	-1001.897905	-1001.531873	-999.774223	-999.408191

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_3	-1001.897455	-1001.531353	-999.773090	-999.406988
_4	-1001.897294	-1001.531243	-999.773014	-999.406964
_5	-1001.895218	-1001.529263	-999.772498	-999.406543
_6	-1001.894858	-1001.528841	-999.771751	-999.405734
_7	-1001.895214	-1001.528903	-999.771918	-999.405607
_8	-1001.895214	-1001.528892	-999.771916	-999.405593
_9	-1001.894876	-1001.528731	-999.771623	-999.405478
_10	-1001.894861	-1001.528884	-999.771446	-999.405469
P92				-1038.176341
_1	-1040.779623	-1040.396291	-1038.560595	-1038.177263
_2	-1040.778992	-1040.395707	-1038.560149	-1038.176864
_3	-1040.778859	-1040.395563	-1038.560122	-1038.176825
_4	-1040.778649	-1040.396356	-1038.558901	-1038.176608
_5	-1040.777678	-1040.394298	-1038.559923	-1038.176543
_6	-1040.779189	-1040.395830	-1038.559796	-1038.176438
_7	-1040.778632	-1040.395450	-1038.559536	-1038.176353
_8	-1040.778565	-1040.395165	-1038.559751	-1038.176351
_9	-1040.778663	-1040.395336	-1038.559570	-1038.176243
_10	-1040.779538	-1040.396071	-1038.559499	-1038.176033
P92-Me⁺				-1077.733861
_1	-1080.486906	-1080.061453	-1078.160090	-1077.734637
_2	-1080.486242	-1080.060648	-1078.160028	-1077.734434
_3	-1080.486573	-1080.061027	-1078.159874	-1077.734329
_4	-1080.485697	-1080.060033	-1078.159823	-1077.734159
_5	-1080.486641	-1080.061138	-1078.159613	-1077.734111
_6	-1080.483600	-1080.058228	-1078.158831	-1077.733460
_7	-1080.486998	-1080.061129	-1078.159276	-1077.733407
_8	-1080.486695	-1080.060761	-1078.159322	-1077.733388
_9	-1080.484928	-1080.059193	-1078.158701	-1077.732966
_10	-1080.486487	-1080.060564	-1078.158732	-1077.732808
P93				-1038.181330
_1	-1040.785315	-1040.402547	-1038.566062	-1038.183295
_2	-1040.785057	-1040.402098	-1038.566199	-1038.183240
_3	-1040.785297	-1040.402422	-1038.565498	-1038.182623
_4	-1040.785032	-1040.402297	-1038.565183	-1038.182447
_5	-1040.784865	-1040.402092	-1038.565106	-1038.182333
_6	-1040.784365	-1040.402628	-1038.563976	-1038.182239
_7	-1040.785243	-1040.402395	-1038.565010	-1038.182161
_8	-1040.785115	-1040.402213	-1038.564863	-1038.181962
_9	-1040.784569	-1040.402064	-1038.564433	-1038.181928
_10	-1040.785069	-1040.402140	-1038.564823	-1038.181894
P93-Me⁺				-1077.736120
_1	-1080.487067	-1080.063179	-1078.161498	-1077.737610
_2	-1080.488145	-1080.063083	-1078.161343	-1077.736281
_3	-1080.486567	-1080.061660	-1078.160488	-1077.735581
_4	-1080.488105	-1080.063207	-1078.160460	-1077.735562
_5	-1080.487563	-1080.062618	-1078.160485	-1077.735540
_6	-1080.488093	-1080.063444	-1078.160128	-1077.735479
_7	-1080.487860	-1080.063003	-1078.160066	-1077.735209
_8	-1080.487443	-1080.062538	-1078.160095	-1077.735190
_9	-1080.487891	-1080.063205	-1078.159853	-1077.735167
_10	-1080.488032	-1080.063035	-1078.160139	-1077.735142
P94				-1038.183820
_1	-1040.789226	-1040.406292	-1038.566984	-1038.184049
_2	-1040.788995	-1040.406292	-1038.566682	-1038.183979
_3	-1040.787773	-1040.404909	-1038.566701	-1038.183837
_4	-1040.785091	-1040.402106	-1038.563734	-1038.180749
_5	-1040.785280	-1040.402597	-1038.563322	-1038.180639
_6	-1040.785254	-1040.402551	-1038.563189	-1038.180486
_7	-1040.785093	-1040.402314	-1038.563254	-1038.180475
_8	-1040.784935	-1040.402057	-1038.563050	-1038.180172
P94-Me⁺				-1077.739835

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P95	_1	-1080.494905	-1080.070130	-1078.164857	-1077.740082
	_2	-1080.492994	-1080.068711	-1078.164186	-1077.739902
	_3	-1080.494933	-1080.070257	-1078.164266	-1077.739590
	_4	-1080.494823	-1080.070200	-1078.164186	-1077.739563
P95-Me ⁺	_1	-1194.369712	-1193.933094	-1191.793339	-1191.356721
	_2	-1194.369666	-1193.933506	-1191.792839	-1191.356679
	_3	-1194.369752	-1193.933180	-1191.792306	-1191.355735
P96	_1	-1234.079889	-1233.600807	-1231.395173	-1230.916091
	_2	-1234.079739	-1233.600982	-1231.394578	-1230.915821
	_3	-1234.079741	-1233.600730	-1231.394574	-1230.915563
P96-Me ⁺	_1	-1001.487389	-1001.133246	-999.368183	-999.014040
	_2	-1001.487119	-1001.133203	-999.367870	-999.013955
	_3	-1001.487324	-1001.133181	-999.368027	-999.013885
	_4	-1001.485909	-1001.131930	-999.367468	-999.013489
	_5	-1001.485723	-1001.131765	-999.366507	-999.012550
	_6	-1001.485021	-1001.131242	-999.366181	-999.012402
	_7	-1001.485885	-1001.131762	-999.366511	-999.012387
	_8	-1001.484680	-1001.130751	-999.366072	-999.012143
	_9	-1001.484325	-1001.130494	-999.365880	-999.012050
	_10	-1001.484739	-1001.130552	-999.366051	-999.011864
P97	_1	-1041.192023	-1040.796224	-1038.965397	-1038.569598
	_2	-1041.192169	-1040.795939	-1038.965434	-1038.569204
	_3	-1041.192383	-1040.796427	-1038.965060	-1038.569104
	_4	-1041.191823	-1040.795785	-1038.964787	-1038.568749
	_5	-1041.191896	-1040.795677	-1038.964814	-1038.568595
	_6	-1041.191796	-1040.795612	-1038.964755	-1038.568571
	_7	-1041.191664	-1040.795538	-1038.964483	-1038.568357
	_8	-1041.191094	-1040.795182	-1038.963937	-1038.568025
	_9	-1041.190818	-1040.794572	-1038.964251	-1038.568005
	_10	-1041.190968	-1040.794844	-1038.964081	-1038.567957
P97-Me ⁺	_1	-652.650368	-652.472788	-651.393617	-651.216037
	_2	-652.650371	-652.472774	-651.393596	-651.215999
P98	_1	-731.242508	-731.004591	-729.777017	-729.539100
	_2	-731.241901	-731.003984	-729.775727	-729.537810
	_3	-731.240559	-731.002514	-729.774730	-729.536684
	_4	-731.240369	-731.002389	-729.774510	-729.536530
	_5	-731.239942	-731.002029	-729.772997	-729.535084
	_6	-731.237355	-730.999205	-729.770763	-729.532613
P98-Me ⁺	_1	-770.944211	-770.664324	-769.371333	-769.091446
	_2	-770.943462	-770.663624	-769.370103	-769.090264
	_3	-770.943685	-770.663679	-769.370037	-769.090031
	_4	-770.943206	-770.663210	-769.369725	-769.089729
	_5	-770.941262	-770.661285	-769.367689	-769.087712
	_6	-770.941386	-770.661276	-769.367491	-769.087381
	_7	-770.941306	-770.661318	-769.366857	-769.086869
P99	_1	-809.837632	-809.539939	-808.161715	-807.864022
	_2	-809.836474	-809.538685	-808.160865	-807.863076
	_3	-809.835628	-809.537926	-808.160489	-807.862787
	_4	-809.837026	-809.539258	-808.160423	-807.862655
	_5	-809.835262	-809.537569	-808.159993	-807.862300
	_6	-809.834441	-809.536783	-808.159711	-807.862053
	_7	-809.835553	-809.537715	-808.159795	-807.861958
	_8	-809.835828	-809.538099	-808.159384	-807.861655

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_9	-809.835812	-809.537988	-808.159435	-807.861611
_10	-809.835355	-809.537544	-808.159325	-807.861514
P99-Me⁺				-847.417317
_1	-849.541369	-849.201709	-847.758269	-847.418608
_2	-849.540928	-849.201068	-847.757606	-847.417746
_3	-849.540902	-849.201282	-847.757115	-847.417495
_4	-849.540796	-849.200966	-847.757314	-847.417485
_5	-849.540456	-849.200775	-847.756921	-847.417241
_6	-849.538956	-849.199242	-847.756714	-847.417000
_7	-849.538882	-849.199229	-847.756525	-847.416873
_8	-849.538445	-849.198609	-847.756030	-847.416193
_9	-849.538322	-849.198550	-847.755673	-847.415902
_10	-849.538452	-849.198744	-847.755417	-847.415709
P100				-886.186548
_1	-888.432530	-888.075013	-886.545569	-886.188052
_2	-888.431276	-888.073723	-886.544955	-886.187402
_3	-888.431363	-888.073813	-886.544846	-886.187296
_4	-888.431287	-888.073852	-886.544724	-886.187289
_5	-888.430522	-888.072992	-886.544761	-886.187231
_6	-888.429549	-888.071917	-886.544561	-886.186928
_7	-888.430270	-888.072575	-886.544473	-886.186779
_8	-888.431983	-888.074369	-886.544256	-886.186642
_9	-888.430083	-888.072709	-886.544007	-886.186633
_10	-888.429302	-888.071820	-886.544089	-886.186606
P100-Me⁺				-925.742540
_1	-928.137526	-927.738045	-926.143459	-925.743978
_2	-928.136505	-927.736924	-926.142874	-925.743293
_3	-928.136420	-927.736837	-926.142866	-925.743283
_4	-928.135407	-927.736313	-926.142321	-925.743227
_5	-928.137083	-927.737380	-926.142927	-925.743224
_6	-928.137001	-927.737401	-926.142591	-925.742992
_7	-928.137130	-927.737635	-926.142320	-925.742824
_8	-928.135413	-927.735929	-926.142274	-925.742789
_9	-928.136044	-927.736379	-926.142417	-925.742752
_10	-928.135310	-927.735764	-926.142255	-925.742709
P101	-	-	-	-
P101-Me⁺	-	-	-	-
P102	-	-	-	-
P102-Me⁺	-	-	-	-
P103				-807.866673
_1	-809.833365	-809.536072	-808.164298	-807.867006
_2	-809.831810	-809.534543	-808.162657	-807.865390
_3	-809.831065	-809.533774	-808.161158	-807.863866
P103-Me⁺				-847.422407
_1	-849.53881	-849.19923	-847.76223	-847.422654
_2	-849.53602	-849.19671	-847.75910	-847.419786
_3	-849.53614	-849.19652	-847.75872	-847.419105
_4	-849.53411	-849.19450	-847.75697	-847.417363
_5	-849.53441	-849.19477	-847.75669	-847.417053
P104	-938.924773	-938.642225	-937.001460	-936.718912
P104-Me⁺				-976.273851
_1	-978.629767	-978.304709	-976.599231	-976.274173
_2	-978.629123	-978.304371	-976.598314	-976.273562
_3	-978.629210	-978.304477	-976.598239	-976.273506
P105				-975.883223
_1	-978.223871	-977.911542	-976.196020	-975.883691
_2	-978.222431	-977.909866	-976.195738	-975.883173
_3	-978.223219	-977.910912	-976.195434	-975.883127
_4	-978.222155	-977.909775	-976.195114	-975.882735
_5	-978.222000	-977.909643	-976.194562	-975.882205
P105-Me⁺				-1015.439743
_1	-1017.929499	-1017.574624	-1015.795162	-1015.440287

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E_{tot}	H_{298}	E_{tot}	H_{298}
_2	-1017.929166	-1017.574551	-1015.794866	-1015.440252
_3	-1017.929343	-1017.574704	-1015.794526	-1015.439887
_4	-1017.929163	-1017.574525	-1015.794404	-1015.439766
_5	-1017.928808	-1017.573889	-1015.794670	-1015.439751
_6	-1017.928826	-1017.574194	-1015.794059	-1015.439427
_7	-1017.928449	-1017.573544	-1015.794288	-1015.439383
_8	-1017.928512	-1017.573813	-1015.794019	-1015.439320
_9	-1017.928493	-1017.573908	-1015.793901	-1015.439316
_10	-1017.928752	-1017.573966	-1015.793951	-1015.439165
P106				-1015.047339
_1	-1017.521315	-1017.178932	-1015.390461	-1015.048078
_2	-1017.520917	-1017.178765	-1015.389683	-1015.047530
_3	-1017.519673	-1017.177437	-1015.388717	-1015.046481
_4	-1017.519945	-1017.177599	-1015.388561	-1015.046215
_5	-1017.519444	-1017.177449	-1015.388163	-1015.046168
_6	-1017.519492	-1017.177218	-1015.388381	-1015.046107
_7	-1017.519407	-1017.177054	-1015.388397	-1015.046044
_8	-1017.517992	-1017.175734	-1015.386126	-1015.043868
_9	-1017.517874	-1017.175815	-1015.385766	-1015.043706
P106P-Me				-1054.605860
_1	-1057.229043	-1056.844496	-1054.991000	-1054.606453
_2	-1057.228821	-1056.844210	-1054.990974	-1054.606363
_3	-1057.228287	-1056.843498	-1054.990710	-1054.605921
_4	-1057.228265	-1056.843689	-1054.990425	-1054.605849
_5	-1057.228087	-1056.843460	-1054.990254	-1054.605627
_6	-1057.227581	-1056.843031	-1054.990125	-1054.605575
_7	-1057.227284	-1056.842670	-1054.989639	-1054.605025
_8	-1057.227247	-1056.842350	-1054.989758	-1054.604861
_9	-1057.226926	-1056.842184	-1054.989100	-1054.604358
_10	-1057.227102	-1056.842540	-1054.988605	-1054.604043
P106N-Me⁺				-1054.572022
_1	-1057.198020	-1056.811721	-1054.959205	-1054.572906
_2	-1057.197833	-1056.811156	-1054.958759	-1054.572082
_3	-1057.197066	-1056.810509	-1054.957803	-1054.571246
_4	-1057.196345	-1056.809823	-1054.956904	-1054.570381
_5	-1057.195209	-1056.808542	-1054.956660	-1054.569993
_6	-1057.195073	-1056.808548	-1054.956477	-1054.569952
_7	-1057.193872	-1056.807417	-1054.956091	-1054.569636
_8	-1057.193835	-1056.807355	-1054.956008	-1054.569527
_9	-1057.194774	-1056.808225	-1054.955414	-1054.568865
_10	-1057.193638	-1056.807014	-1054.955385	-1054.568761
P107				-935.517694
_1	-937.682723	-937.424105	-935.776326	-935.517708
_2	-937.682088	-937.423537	-935.776231	-935.517680
P107-Me⁺				-975.074031
_1	-977.389785	-977.088973	-975.374882	-975.074070
_2	-977.385523	-977.084851	-975.369631	-975.068959
_3	-977.385515	-977.084846	-975.369274	-975.068605
P108				-974.686749
_1	-976.992280	-976.702806	-974.976450	-974.686976
_2	-976.987292	-976.698118	-974.973311	-974.684138
_3	-976.986951	-976.697792	-974.972900	-974.683742
P108-Me⁺				-1014.244506
_1	-1016.700458	-1016.368757	-1014.576814	-1014.245113
_2	-1016.698227	-1016.367267	-1014.574010	-1014.243050
_3	-1016.698794	-1016.367157	-1014.574553	-1014.242916
_4	-1016.699149	-1016.367535	-1014.574525	-1014.242911
_5	-1016.698709	-1016.367138	-1014.574171	-1014.242600
P109				-1013.880489
_1	-1016.317200	-1015.996926	-1014.201214	-1013.880940
_2	-1016.317395	-1015.997004	-1014.200867	-1013.880475
_3	-1016.317514	-1015.997298	-1014.200495	-1013.880279

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_4	-1016.315211	-1015.994895	-1014.200533	-1013.880217
_5	-1016.312057	-1015.991906	-1014.198142	-1013.877992
_6	-1016.312129	-1015.991854	-1014.198151	-1013.877876
P109-Me⁺				-1053.440662
_1	-1056.027301	-1055.664785	-1053.803509	-1053.440993
_2	-1056.027362	-1055.664890	-1053.803414	-1053.440942
_3	-1056.027119	-1055.664348	-1053.803063	-1053.440293
_4	-1056.026918	-1055.664152	-1053.802855	-1053.440089
_5	-1056.025453	-1055.663090	-1053.801346	-1053.438982
P110				-1053.051872
_1	-1055.621452	-1055.271120	-1053.402548	-1053.052216
_2	-1055.620003	-1055.269774	-1053.401501	-1053.051272
_3	-1055.618302	-1055.267827	-1053.399865	-1053.049390
P110-Me⁺				-1092.609629
_1	-1095.328990	-1094.936114	-1093.002839	-1092.609962
_2	-1095.328570	-1094.936068	-1093.002317	-1092.609815
_3	-1095.328652	-1094.936082	-1093.002301	-1092.609731
_4	-1095.328689	-1094.936005	-1093.002163	-1092.609478
_5	-1095.327363	-1094.934488	-1093.001682	-1092.608807
_6	-1095.327719	-1094.935060	-1093.001173	-1092.608514
P111	-	-	-	-
P111-Me⁺	-	-	-	-
P112	-	-	-	-
P112-Me⁺	-	-	-	-
P113	-	-	-	-
P113-Me⁺	-	-	-	-
P114	-	-	-	-
P114-Me⁺	-	-	-	-
P115				-987.745366
_1	-989.430122	-989.298144	-987.877547	-987.745569
_2	-989.430127	-989.298133	-987.877544	-987.745550
_3	-989.430119	-989.298137	-987.877515	-987.745534
_4	-989.429522	-989.297725	-987.876285	-987.744488
_5	-989.429709	-989.297843	-987.875958	-987.744092
P115P-Me⁺				-1027.285636
_1	-1029.117149	-1028.943909	-1027.458895	-1027.285655
_2	-1029.117210	-1028.943886	-1027.458940	-1027.285616
P115N-Me⁺	-1029.103551	-1028.928448	-1027.436025	-1027.260922
P115S-Me⁺				-1027.194730
_1	-1029.039274	-1028.866831	-1027.367254	-1027.194812
_2	-1029.036650	-1028.864271	-1027.36366	-1027.191281
P116	-555.613386	-555.444294	-554.587905	-554.418813
P116-Me⁺	-595.312255	-595.100698	-594.181736	-593.970179
P117				-648.772854
_1	-650.235656	-650.017930	-648.990775	-648.773049
_2	-650.231210	-650.013548	-648.988511	-648.770849
P117-Me⁺				-688.330440
_1	-689.940300	-689.679557	-688.591432	-688.330689
_2	-689.938489	-689.678007	-688.589575	-688.329092
P118	-744.858022	-744.591811	-743.397028	-743.130817
P118-Me⁺				-782.692371
_1	-784.567398	-784.257845	-783.002042	-782.692488
_2	-784.567461	-784.257561	-783.002353	-782.692453
_3	-784.567354	-784.257526	-783.002278	-782.692450
_4	-784.567138	-784.257714	-783.001232	-782.691809
P119				-593.582407
_1	-594.912460	-594.713405	-593.781875	-593.582820
_2	-594.911897	-594.712863	-593.781491	-593.582457
_3	-594.911567	-594.712449	-593.780944	-593.581826
_4	-594.910255	-594.711187	-593.780363	-593.581295
_5	-594.906886	-594.707796	-593.776922	-593.577832
P119-Me⁺				-633.135702

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P120	_1	-634.612662	-634.371268	-633.377125
	_2	-634.612330	-634.371041	-633.376999
	_3	-634.608037	-634.366537	-633.372726
				-727.100565
	_1	-728.833065	-728.555437	-727.379179
	_2	-728.832791	-728.555304	-727.378869
	_3	-728.832478	-728.554969	-727.378220
	_4	-728.832250	-728.554592	-727.378252
	_5	-728.831637	-728.554016	-727.377837
	_6	-728.831969	-728.554357	-727.377783
P120-Me ⁺	_7	-728.828608	-728.551296	-727.376667
	_8	-728.831437	-728.553801	-727.376862
	_9	-728.827896	-728.550438	-727.376560
	_10	-728.831815	-728.554405	-727.376359
				-766.662301
	_1	-768.541460	-768.221034	-766.983412
	_2	-768.540662	-768.220508	-766.982710
	_3	-768.540794	-768.220366	-766.982951
	_4	-768.540307	-768.220030	-766.982738
	_5	-768.540732	-768.220305	-766.982722
P121	_6	-768.540169	-768.219778	-766.982535
	_7	-768.539724	-768.219502	-766.982350
	_8	-768.540215	-768.219795	-766.982508
	_9	-768.540172	-768.219810	-766.982387
	_10	-768.540013	-768.219994	-766.981941
				-632.745996
	_1	-634.210751	-633.981838	-632.975345
	_2	-634.208941	-633.979989	-632.974104
	_3	-634.209527	-633.980598	-632.974026
				-672.301679
P121-Me ⁺	_1	-673.913191	-673.642067	-672.573214
	_2	-673.911201	-673.640126	-672.571899
	_3	-673.911409	-673.640171	-672.571286
P122				-805.427349
	_1	-807.428712	-807.091308	-805.765937
	_2	-807.427351	-807.089865	-805.764986
	_3	-807.427480	-807.090254	-805.764719
	_4	-807.426949	-807.089693	-805.764649
	_5	-807.425977	-807.088800	-805.764118
	_6	-807.427533	-807.089925	-805.764377
	_7	-807.424096	-807.087036	-805.763419
	_8	-807.426288	-807.089186	-805.763300
	_9	-807.426870	-807.089581	-805.763443
P122-Me ⁺	_10	-807.425861	-807.088804	-805.762917
				-844.993075
	_1	-847.139670	-846.759504	-845.374073
	_2	-847.139902	-846.759912	-845.373891
	_3	-847.139992	-846.759971	-845.373760
	_4	-847.139015	-846.759109	-845.373000
	_5	-847.139025	-846.759046	-845.373031
	_6	-847.138400	-846.758198	-845.373004
	_7	-847.138378	-846.758401	-845.372566
	_8	-847.138466	-846.758489	-845.372504
P123	_9	-847.138220	-846.758347	-845.372252
	_10	-847.137668	-846.757424	-845.372618
				-671.908621
	_1	-673.507753	-673.248662	-672.168367
	_2	-673.507781	-673.248643	-672.168324
	_3	-673.508252	-673.249489	-672.167429
	_4	-673.507613	-673.248527	-672.167737
	_5	-673.508266	-673.249409	-672.167297
	_6	-673.505966	-673.247245	-672.166923
				-671.908202

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_7	-673.506389	-673.247443	-672.167003	-671.908056
_8	-673.506356	-673.247470	-672.166932	-671.908046
_9	-673.506322	-673.247458	-672.166717	-671.907853
_10	-673.506556	-673.247720	-672.166537	-671.907702
P123-Me⁺				-711.464638
_1	-713.211526	-712.910519	-711.766333	-711.465326
_2	-713.211454	-712.910493	-711.766103	-711.465142
_3	-713.210533	-712.909391	-711.766152	-711.465010
_4	-713.209222	-712.908141	-711.765480	-711.464399
_5	-713.209582	-712.908530	-711.765205	-711.464153
_6	-713.209840	-712.908604	-711.765328	-711.464092
_7	-713.209552	-712.908507	-711.765000	-711.463954
_8	-713.209447	-712.908339	-711.764956	-711.463848
_9	-713.209447	-712.908339	-711.764956	-711.463848
_10	-713.209837	-712.908734	-711.764513	-711.463410
P124				-711.070871
_1	-712.804267	-712.515264	-711.360842	-711.071840
_2	-712.805097	-712.516206	-711.360442	-711.071551
_3	-712.805729	-712.517083	-711.359617	-711.070971
_4	-712.802954	-712.514195	-711.359596	-711.070837
_5	-712.803010	-712.514253	-711.359541	-711.070784
_6	-712.804943	-712.515934	-711.359677	-711.070669
_7	-712.803934	-712.515137	-711.359350	-711.070553
_8	-712.804036	-712.515164	-711.359305	-711.070433
_9	-712.803502	-712.514769	-711.358797	-711.070064
_10	-712.803462	-712.514684	-711.358651	-711.069874
P124-Me⁺				-750.627674
_1	-752.509783	-752.178879	-750.959273	-750.628369
_2	-752.508731	-752.177810	-750.959227	-750.628306
_3	-752.508881	-752.177669	-750.959290	-750.628077
_4	-752.507615	-752.176463	-750.958716	-750.627564
_5	-752.507884	-752.176808	-750.958230	-750.627155
_6	-752.507878	-752.176808	-750.958153	-750.627082
_7	-752.508065	-752.176832	-750.957945	-750.626713
_8	-752.507806	-752.176680	-750.957789	-750.626663
_9	-752.506573	-752.175343	-750.957739	-750.626509
_10	-752.508109	-752.176915	-750.957392	-750.626198
P125				-553.221541
_1	-554.372595	-554.227219	-553.366992	-553.221616
_2	-554.371092	-554.225822	-553.363240	-553.217969
P125-Me⁺	-594.070509	-593.883218	-592.956352	-592.769061
126				-646.375944
_1	-647.753507	-647.583537	-646.546109	-646.376139
_2	-647.748324	-647.578580	-646.542678	-646.372933
_3	-647.752229	-647.582235	-646.542579	-646.372585
_4	-647.748238	-647.578454	-646.540483	-646.370699
P126-Me⁺				-685.925946
_1	-687.454640	-687.242422	-686.138377	-685.926159
_2	-687.451879	-687.239797	-686.135761	-685.923679
_3	-687.452568	-687.240292	-686.134316	-685.922040
P127				-739.532014
_1	-741.136937	-740.941925	-739.727270	-739.532258
_2	-741.133992	-740.939295	-739.725308	-739.530612
P127-Me⁺				-779.087671
_1	-780.841677	-780.604346	-779.325103	-779.087772
_2	-780.838942	-780.601734	-779.321746	-779.084538
P128				-592.386346
_1	-593.680457	-593.504439	-592.562626	-592.386608
_2	-593.676108	-593.500125	-592.561321	-592.385338
P128-Me⁺	-633.383249	-633.165138	-632.159344	-631.941233
P129				-724.708040
_1	-726.368916	-726.137529	-724.939848	-724.708461

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P129-Me ⁺	_2	-726.368880	-726.137503	-724.938817	
	_3	-726.368364	-726.136892	-724.938767	
				-764.269777	
P130	_1	-766.080145	-765.806026	-764.543952	
	_2	-766.080170	-765.806119	-764.543764	
P130-Me ⁺	_1	-859.055918	-858.769217	-857.318317	
	_2	-859.055442	-858.768696	-857.317784	
	_3	-859.055771	-858.769138	-857.317127	
P131	_1	-898.778486	-898.448575	-896.931945	
	_2	-898.778521	-898.448578	-896.931930	
	_3	-898.774370	-898.444674	-896.926867	
P131-Me ⁺	_1	-633.006312	-632.799344	-631.786516	
	_2	-633.001009	-632.794068	-631.785296	
	_3	-633.003977	-632.797002	-631.785182	
P132		-672.711447	-672.462352	-671.386690	
	_1	-805.020625	-804.727496	-803.388388	
	_2	-805.016845	-804.723973	-803.387947	
	_3	-805.016469	-804.723358	-803.388154	
	_4	-805.020155	-804.727022	-803.387829	
	_5	-805.019613	-804.726318	-803.387988	
P132-Me ⁺	_6	-805.019321	-804.726120	-803.386771	
	_1	-844.736241	-844.400533	-842.999902	
	_2	-844.736241	-844.400515	-842.999740	
	_3	-844.736264	-844.400442	-842.999770	
	P133				-803.095136
		_1	-977.032128	-976.652701	-974.994221
_2		-977.032104	-976.652698	-974.993900	
_3		-977.032271	-976.652867	-974.993712	
_4		-977.032774	-976.653504	-974.993277	
_5		-977.032200	-976.652723	-974.993418	
_6		-977.032577	-976.653124	-974.993166	
_7		-977.032769	-976.653309	-974.993171	
_8		-977.032518	-976.653193	-974.992993	
_9		-977.032452	-976.653142	-974.992254	
P133-Me ⁺	_10	-977.032432	-976.652974	-974.992342	
	_1	-1016.760342	-1016.337951	-1014.615588	
	_2	-1016.760331	-1016.338110	-1014.614755	
	_3	-1016.759733	-1016.337332	-1014.614713	
	_4	-1016.759644	-1016.337256	-1014.614396	
	_5	-1016.759517	-1016.337144	-1014.614271	
	_6	-1016.759824	-1016.337551	-1014.614070	
	_7	-1016.759574	-1016.337067	-1014.614111	
	_8	-1016.759348	-1016.336838	-1014.613623	
	_9	-1016.759349	-1016.336828	-1014.613633	
P134	_10	-1016.758717	-1016.336451	-1014.612355	
		-947.357227	-946.914125	-945.337189	
P134-Me ⁺		-987.060796	-986.575336	-984.935257	
P135		-672.310022	-672.073007	-670.987543	
P135-Me ⁺				-670.750528	
	_1	-712.012462	-711.733215	-710.584874	
P136	_2	-712.011450	-711.732126	-710.583364	
				-881.436754	
	_1	-883.628797	-883.275305	-881.790791	
	_2	-883.627848	-883.274197	-881.789733	
				-881.436081	
				-881.434937	
				-881.434771	

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P136-Me ⁺	_5	-883.625521	-883.272045	-881.433839
				-921.000779
	_1	-923.339657	-922.943315	-921.397651
	_2	-923.339069	-922.942789	-921.396986
	_3	-923.339117	-922.942770	-921.396878
P137	_4	-923.338499	-922.942079	-921.396147
	_5	-923.338378	-922.941924	-921.395916
				-1092.127843
	_1	-1094.946647	-1094.476804	-1092.597938
	_2	-1094.947010	-1094.476956	-1092.598080
P137-Me ⁺	_3	-1094.944711	-1094.474939	-1092.595098
	_4	-1094.944948	-1094.474994	-1092.595132
	_5	-1094.944484	-1094.474610	-1092.595005
	_6	-1094.943294	-1094.474201	-1092.592743
				-1131.698645
	_1	-1134.665730	-1134.152886	-1132.211887
P138	_2	-1134.664879	-1134.151537	-1132.212336
	_3	-1134.665273	-1134.152189	-1132.211957
	_4	-1134.665134	-1134.152342	-1132.211345
	_5	-1134.665096	-1134.152228	-1132.211392
	_6	-1134.664606	-1134.151194	-1132.211702
	_7	-1134.664050	-1134.151184	-1132.210230
	_8	-1134.663970	-1134.150602	-1132.210732
	_9	-1134.663939	-1134.150521	-1132.210586
				-709.903441
P138-Me ⁺	_1	-711.598412	-711.331145	-710.171009
	_2	-711.598900	-711.331649	-710.170942
	_3	-711.598595	-711.331358	-710.170683
	_4	-711.598519	-711.331291	-710.170524
	_5	-711.596458	-711.329277	-710.167980
	_6	-711.596364	-711.329123	-710.167846
	_7	-711.596380	-711.329152	-710.167786
	_8	-711.593758	-711.326390	-710.166652
	_9	-711.593779	-711.326232	-710.166762
	_10	-711.593720	-711.326362	-710.166454
P139				-749.460174
	_1	-751.302468	-750.993027	-749.769987
	_2	-751.302277	-750.992936	-749.769531
	_3	-751.301946	-750.992403	-749.769521
	_4	-751.301903	-750.992414	-749.769309
	_5	-751.299604	-750.990069	-749.766463
	_6	-751.297499	-750.987749	-749.765199
P140	_7	-751.297246	-750.987594	-749.765053
				-629.253529
P139-Me ⁺	_1	-630.589506	-630.430780	-629.412284
	_2	-630.589518	-630.430741	-629.412277
P140				-668.785213
P140-Me ⁺	-800.181735	-799.985236	-798.633392	-798.436893
P141	-839.853874	-839.616196	-838.197637	-837.959960
P141-Me ⁺				-967.621200
	_1	-969.772042	-969.537888	-967.855586
P142	_2	-969.771760	-969.537598	-967.854847
				-1007.137933
	_1	-1009.439171	-1009.163974	-1007.413406
	_2	-1009.439249	-1009.163947	-1007.413387
P142-Me ⁺	_3	-1009.439163	-1009.163921	-1007.412895
	_4	-1009.438955	-1009.163438	-1007.412305
				-645.299002
P142	_1	-646.63514	-646.48791	-645.44648
	_2	-646.63453	-646.48729	-645.44560
P142-Me ⁺	-686.30489	-686.11664	-685.00816	-684.819911
P143				-830.525147

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_1	-832.27063	-832.09720	-830.69891	-830.525474
_2	-832.27006	-832.09676	-830.69825	-830.524953
_3	-832.26921	-832.09581	-830.69703	-830.523630
P143-Me⁺				-870.027580
_1	-871.92216	-871.70839	-870.24173	-870.027961
_2	-871.92175	-871.70798	-870.24102	-870.027252
_3	-871.92110	-871.70738	-870.24013	-870.026410
P144				-1015.748491
_1	-1017.90124	-1017.70195	-1015.94844	-1015.749146
_2	-1017.90136	-1017.70204	-1015.94786	-1015.748535
_3	-1017.90111	-1017.70193	-1015.94767	-1015.748491
_4	-1017.90068	-1017.70146	-1015.94750	-1015.748276
_5	-1017.90072	-1017.70151	-1015.94733	-1015.748124
_6	-1017.90044	-1017.70121	-1015.94711	-1015.747879
_7	-1017.90012	-1017.70097	-1015.94680	-1015.747648
_8	-1017.89962	-1017.70043	-1015.94592	-1015.746726
P144-Me⁺				-1055.237299
_1	-1057.54084	-1057.30146	-1055.47726	-1055.237881
_2	-1057.54039	-1057.30099	-1055.47685	-1055.237449
_3	-1057.53992	-1057.30047	-1055.47630	-1055.236842
_4	-1057.53986	-1057.30023	-1055.47635	-1055.236713
_5	-1057.53954	-1057.30000	-1055.47587	-1055.236330
_6	-1057.53863	-1057.29927	-1055.47519	-1055.235833
P145				-661.309283
_1	-662.641182	-662.506340	-661.444157	-661.309315
_2	-662.636622	-662.502003	-661.439242	-661.304623
P145-Me⁺	-702.306899	-702.131410	-701.000998	-700.825509
P146				-862.541604
_1	-864.279246	-864.131029	-862.689925	-862.541708
_2	-864.276377	-864.128197	-862.686684	-862.538503
P146-Me⁺				-902.036063
_1	-903.925302	-903.736765	-902.224644	-902.036106
_2	-903.921105	-903.732767	-902.220104	-902.031766
P147				-1063.765841
_1	-1065.909798	-1065.748375	-1063.927405	-1063.765982
_2	-1065.907487	-1065.746341	-1063.924380	-1063.763234
P147-Me⁺				-1103.242119
_1	-1105.538620	-1105.337537	-1103.443569	-1103.242486
_2	-1105.538413	-1105.337273	-1103.442927	-1103.241786
_3	-1105.538404	-1105.337220	-1103.442749	-1103.241565
P148				-592.372915
_1	-593.661460	-593.486307	-592.548410	-592.373257
_2	-593.661188	-593.486335	-592.547505	-592.372652
_3	-593.660088	-593.484972	-592.546410	-592.371294
P148-Me⁺	-633.359578	-633.142875	-632.139143	-631.922440
P149				-724.676087
_1	-726.325553	-726.096287	-724.905812	-724.676546
_2	-726.326622	-726.097474	-724.905683	-724.676534
_3	-726.325697	-726.096916	-724.903944	-724.675162
_4	-726.324763	-726.095496	-724.903930	-724.674664
_5	-726.324651	-726.095579	-724.902938	-724.673867
_6	-726.323571	-726.094547	-724.902559	-724.673535
_7	-726.324305	-726.095061	-724.902610	-724.673366
_8	-726.323663	-726.094782	-724.902035	-724.673153
_9	-726.323787	-726.094786	-724.901403	-724.672402
_10	-726.323177	-726.093964	-724.900780	-724.671567
P149-Me⁺				-764.227722
_1	-766.028126	-765.757294	-764.498915	-764.228083
_2	-766.027590	-765.756836	-764.498695	-764.227941
_3	-766.027120	-765.756328	-764.497929	-764.227137
_4	-766.027222	-765.756379	-764.497918	-764.227075
_5	-766.025426	-765.754797	-764.495758	-764.225129

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P150				-856.980018
_1	-858.991018	-858.707683	-857.263774	-856.980438
_2	-858.991347	-858.708315	-857.263468	-856.980436
_3	-858.990710	-858.707392	-857.263704	-856.980386
_4	-858.991302	-858.708205	-857.263378	-856.980280
_5	-858.990057	-858.706953	-857.263001	-856.979897
_6	-858.990087	-858.707017	-857.262778	-856.979708
_7	-858.990064	-858.707060	-857.261297	-856.978293
_8	-858.988214	-858.705064	-857.260960	-856.977810
_9	-858.988818	-858.705760	-857.260750	-856.977693
_10	-858.987638	-858.704268	-857.260697	-856.977327
P150-Me⁺				-896.533514
_1	-898.696192	-898.371266	-896.859367	-896.534441
_2	-898.695563	-898.370697	-896.859302	-896.534436
_3	-898.695792	-898.370769	-896.858500	-896.533478
_4	-898.695716	-898.370741	-896.858256	-896.533281
_5	-898.694977	-898.370069	-896.858085	-896.533177
_6	-898.694607	-898.369718	-896.857792	-896.532903
_7	-898.694733	-898.369919	-896.857674	-896.532860
_8	-898.694307	-898.369285	-896.857855	-896.532833
_9	-898.695080	-898.370232	-896.857545	-896.532697
_10	-898.693978	-898.369068	-896.857447	-896.532537
P151				-631.540291
_1	-632.967340	-632.761890	-631.745996	-631.540546
_2	-632.967284	-632.761682	-631.745959	-631.540357
_3	-632.965821	-632.760499	-631.744247	-631.538925
_4	-632.963458	-632.758023	-631.742173	-631.536737
P151-Me⁺				-671.091499
	-672.667931	-672.420599	-671.338831	
P152				-803.010674
_1	-804.938051	-804.648066	-803.301261	-803.011276
_2	-804.937818	-804.647791	-803.301143	-803.011116
_3	-804.936971	-804.647060	-803.300621	-803.010709
_4	-804.937400	-804.647210	-803.300500	-803.010309
_5	-804.936421	-804.646441	-803.299753	-803.009773
_6	-804.936609	-804.646679	-803.299697	-803.009766
_7	-804.936042	-804.646020	-803.299482	-803.009460
_8	-804.934138	-804.643879	-803.298524	-803.008266
_9	-804.934506	-804.644452	-803.298021	-803.007968
_10	-804.934624	-804.644898	-803.297471	-803.007745
P152-Me⁺				-842.566086
_1	-844.644129	-844.312308	-842.898404	-842.566584
_2	-844.643517	-844.311420	-842.898167	-842.566070
_3	-844.643908	-844.311719	-842.898160	-842.565971
_4	-844.644083	-844.312111	-842.897899	-842.565927
_5	-844.642991	-844.311135	-842.897331	-842.565475
_6	-844.642567	-844.310513	-842.896369	-842.564315
P153				-974.482082
_1	-976.907666	-976.533453	-974.857365	-974.483153
_2	-976.907003	-976.532611	-974.856787	-974.482395
_3	-976.906751	-976.532348	-974.856684	-974.482282
_4	-976.907423	-976.533121	-974.856579	-974.482277
_5	-976.906418	-976.532120	-974.855955	-974.481656
_6	-976.906895	-976.532483	-974.855952	-974.481539
_7	-976.906077	-976.531622	-974.855495	-974.481041
_8	-976.905157	-976.530528	-974.855311	-974.480682
_9	-976.905390	-976.530844	-974.855197	-974.480652
_10	-976.906537	-976.531897	-974.855061	-974.480421
P153-Me⁺				-1014.039719
_1	-1016.617535	-1016.200870	-1014.457294	-1014.040628
_2	-1016.617830	-1016.201188	-1014.457168	-1014.040525
_3	-1016.617636	-1016.201007	-1014.456969	-1014.040340
_4	-1016.617667	-1016.200958	-1014.456949	-1014.040240

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_5	-1016.618144	-1016.201272	-1014.457024	-1014.040152
_6	-1016.617087	-1016.200207	-1014.456561	-1014.039680
_7	-1016.617162	-1016.200392	-1014.456273	-1014.039502
_8	-1016.617823	-1016.201140	-1014.456106	-1014.039423
_9	-1016.616033	-1016.199244	-1014.455852	-1014.039063
_10	-1016.616999	-1016.200308	-1014.455648	-1014.038957
P154				-631.538156
_1	-632.966076	-632.760606	-631.743930	-631.538460
_2	-632.965156	-632.759650	-631.743841	-631.538335
_3	-632.964696	-632.759517	-631.742833	-631.537654
_4	-632.964815	-632.759288	-631.742585	-631.537059
P154-Me⁺	-672.666030	-672.418865	-671.339332	-671.092167
P155				-803.007405
_1	-804.935004	-804.644993	-803.298523	-803.008511
_2	-804.934887	-804.644903	-803.297546	-803.007562
_3	-804.935723	-804.645789	-803.297421	-803.007487
_4	-804.933658	-804.643683	-803.297337	-803.007362
_5	-804.933397	-804.643508	-803.297110	-803.007221
_6	-804.933219	-804.643242	-803.296769	-803.006792
_7	-804.934333	-804.644415	-803.296655	-803.006737
_8	-804.934426	-804.644627	-803.296490	-803.006691
_9	-804.933271	-804.643182	-803.296631	-803.006542
_10	-804.933500	-804.643621	-803.296389	-803.006510
P155-Me⁺				-842.566450
_1	-844.640676	-844.308478	-842.898883	-842.566686
_2	-844.640077	-844.307960	-842.898694	-842.566577
_3	-844.639542	-844.307497	-842.897370	-842.565326
_4	-844.636740	-844.304886	-842.894321	-842.562467
_5	-844.636729	-844.304835	-842.893400	-842.561506
_6	-844.636535	-844.304572	-842.893303	-842.561340
P156				-974.477072
_1	-976.904573	-976.530085	-974.852783	-974.478295
_2	-976.903266	-976.528735	-974.852156	-974.477625
_3	-976.905282	-976.530861	-974.851655	-974.477234
_4	-976.902786	-976.528139	-974.851725	-974.477078
_5	-976.902979	-976.528433	-974.851530	-974.476984
_6	-976.902240	-976.527708	-974.851510	-974.476977
_7	-976.902887	-976.528407	-974.851422	-974.476942
_8	-976.903084	-976.528612	-974.851389	-974.476917
_9	-976.902297	-976.527635	-974.851477	-974.476815
_10	-976.903869	-976.529386	-974.850972	-974.476489
P156-Me⁺				-1014.041572
_1	-1016.612525	-1016.195523	-1014.459026	-1014.042024
_2	-1016.613321	-1016.196368	-1014.458827	-1014.041875
_3	-1016.613656	-1016.196661	-1014.456969	-1014.039974
_4	-1016.613739	-1016.196690	-1014.456924	-1014.039875
_5	-1016.611693	-1016.194660	-1014.456842	-1014.039809
_6	-1016.613112	-1016.196032	-1014.455940	-1014.038859
_7	-1016.610188	-1016.193715	-1014.454566	-1014.038093
_8	-1016.610430	-1016.193553	-1014.453780	-1014.036903
_9	-1016.610056	-1016.193226	-1014.453548	-1014.036718
P157	-553.138493	-553.016941	-552.148634	-552.027082
P157-Me⁺	-592.808100	-592.645309	-591.712156	-591.549365
P158				-643.979959
_1	-645.276269	-645.154357	-644.102203	-643.980291
_2	-645.275320	-645.153422	-644.101130	-643.979231
_3	-645.271978	-645.150130	-644.098060	-643.976212
_4	-645.272604	-645.150787	-644.097933	-643.976116
P158-Me⁺				-683.479754
_1	-684.924001	-684.761103	-683.642933	-683.480035
_2	-684.923686	-684.760800	-683.642496	-683.479610
_3	-684.923394	-684.760501	-683.642263	-683.479370

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P159				-735.926353
_1	-737.407428	-737.285323	-736.048675	-735.926570
_2	-737.405757	-737.283733	-736.046614	-735.924590
P159-Me⁺				-775.407539
_1	-777.037624	-776.874607	-775.570907	-775.407891
_2	-777.037371	-776.874343	-775.570713	-775.407686
_3	-777.037024	-776.873984	-775.570279	-775.407240
_4	-777.036847	-776.873802	-775.570189	-775.407144
_5	-777.035224	-776.872276	-775.568212	-775.405264
P160				-552.017157
_1	-553.126411	-553.005814	-552.138095	-552.017498
_2	-553.125988	-553.005509	-552.137080	-552.016601
_3	-553.123857	-553.003341	-552.135213	-552.014697
P160-Me⁺				-591.558196
_1	-592.815692	-592.653769	-591.720119	-591.558196
P161				-643.965118
_1	-645.256894	-645.136804	-644.085871	-643.965781
_2	-645.255151	-645.135066	-644.084356	-643.964272
_3	-645.256132	-645.136031	-644.084300	-643.964199
_4	-645.254456	-645.134337	-644.083468	-643.963348
_5	-645.254865	-645.134960	-644.082547	-643.962641
_6	-645.253627	-645.133649	-644.081497	-643.961519
_7	-645.253193	-645.133301	-644.081164	-643.961272
_8	-645.253399	-645.133573	-644.080753	-643.960927
P161-Me⁺				-683.499783
_1	-684.941269	-684.780040	-683.661417	-683.500189
_2	-684.941096	-684.779833	-683.661203	-683.499940
_3	-684.940989	-684.779683	-683.661005	-683.499698
_4	-684.940680	-684.779421	-683.660935	-683.499676
_5	-684.940266	-684.779000	-683.660474	-683.499208
_6	-684.939434	-684.778201	-683.659657	-683.498425
P162				-735.912197
_1	-737.385753	-737.266187	-736.032404	-735.912839
_2	-737.385701	-737.266006	-736.031987	-735.912292
_3	-737.386366	-737.266807	-736.031714	-735.912155
_4	-737.385580	-737.266022	-736.030933	-735.911375
_5	-737.383229	-737.263635	-736.029830	-735.910236
_6	-737.383926	-737.264367	-736.029761	-735.910202
_7	-737.382842	-737.263243	-736.029667	-735.910068
_8	-737.383939	-737.264397	-736.029389	-735.909848
_9	-737.382684	-737.263239	-736.027297	-735.907853
_10	-737.382668	-737.263294	-736.027044	-735.907670
P162-Me⁺				-775.444375
_1	-777.069066	-776.908413	-775.606065	-775.445412
_2	-777.067596	-776.907032	-775.604371	-775.443807
_3	-777.067360	-776.906736	-775.604316	-775.443693
_4	-777.067570	-776.906920	-775.603785	-775.443135
_5	-777.067355	-776.906761	-775.603603	-775.443009
_6	-777.067063	-776.906430	-775.603575	-775.442942
_7	-777.067109	-776.906501	-775.603387	-775.442779
_8	-777.066966	-776.906299	-775.603399	-775.442733
_9	-777.066866	-776.906263	-775.603015	-775.442412
_10	-777.066809	-776.906204	-775.602774	-775.442169
P163				-670.731418
_1	-672.290368	-672.054036	-670.968454	-670.732122
_2	-672.288744	-672.052317	-670.967540	-670.731113
_3	-672.289244	-672.053027	-670.967292	-670.731076
_4	-672.287797	-672.051446	-670.966940	-670.730589
_5	-672.287159	-672.050813	-670.966083	-670.729737
_6	-672.287333	-672.050983	-670.965833	-670.729484
_7	-672.286259	-672.049823	-670.964270	-670.727834
_8	-672.286143	-672.049674	-670.964079	-670.727610
P163-Me⁺				-710.286768

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)			
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈		
P164	_1	-711.994134	-711.715938	-710.565225	-710.287029	
	_2	-711.992515	-711.714273	-710.563964	-710.285722	
					-881.393358	
	_1	-883.582740	-883.231251	-881.745865	-881.394376	
	_2	-883.582953	-883.231405	-881.745847	-881.394299	
	_3	-883.579573	-883.228224	-881.745131	-881.393782	
	_4	-883.581558	-883.229739	-881.745457	-881.393638	
	_5	-883.581200	-883.229493	-881.745067	-881.393360	
	_6	-883.580807	-883.229185	-881.744592	-881.392970	
	_7	-883.580459	-883.228226	-881.745133	-881.392900	
P164-Me ⁺	_8	-883.581044	-883.229373	-881.744363	-881.392692	
	_9	-883.581821	-883.230191	-881.744193	-881.392563	
	_10	-883.580933	-883.229101	-881.744325	-881.392493	
					-920.956260	
	_1	-923.295600	-922.901535	-921.350950	-920.956885	
	_2	-923.295117	-922.901271	-921.350573	-920.956727	
	_3	-923.293920	-922.900094	-921.349548	-920.955722	
	_4	-923.293617	-922.899868	-921.348953	-920.955203	
	_5	-923.292434	-922.898761	-921.348260	-920.954587	
	_6	-923.293005	-922.899190	-921.348296	-920.954481	
P165	_7	-923.292195	-922.898465	-921.347980	-920.954250	
	_8	-923.292370	-922.898494	-921.347528	-920.953652	
	_9	-923.293210	-922.899364	-921.347429	-920.953583	
	_10	-923.290847	-922.897209	-921.346552	-920.952914	
					-670.732242	
	_1	-672.291343	-672.055041	-670.969304	-670.733003	
	_2	-672.290511	-672.054284	-670.968240	-670.732013	
	_3	-672.289894	-672.053462	-670.967894	-670.731462	
	_4	-672.289813	-672.053336	-670.967841	-670.731364	
	_5	-672.289580	-672.053126	-670.967297	-670.730843	
P165-Me ⁺	_6	-672.289009	-672.052498	-670.966851	-670.730339	
	_7	-672.287894	-672.051916	-670.965310	-670.729332	
	_8	-672.286926	-672.050383	-670.965192	-670.728649	
	_9	-672.286412	-672.049883	-670.964621	-670.728092	
					-710.287548	
	_1	-711.993828	-711.715575	-710.565850	-710.287597	
	_2	-711.989968	-711.711827	-710.561551	-710.283410	
	P166					-881.394987
		_1	-883.585737	-883.233794	-881.748077	-881.396134
		_2	-883.584856	-883.232995	-881.747555	-881.395695
_3		-883.584775	-883.232812	-881.747395	-881.395432	
_4		-883.584749	-883.232919	-881.747202	-881.395373	
_5		-883.584262	-883.232244	-881.747241	-881.395223	
_6		-883.584453	-883.232674	-881.746752	-881.394973	
_7		-883.584345	-883.232688	-881.746307	-881.394650	
_8		-883.583990	-883.232197	-881.746407	-881.394615	
_9		-883.583867	-883.232180	-881.746201	-881.394514	
P166-Me ⁺	_10	-883.584503	-883.232792	-881.746184	-881.394473	
					-920.957361	
	_1	-923.295338	-922.901101	-921.351977	-920.957740	
	_2	-923.293756	-922.899514	-921.351956	-920.957714	
	_3	-923.294542	-922.900162	-921.352017	-920.957637	
	_4	-923.293739	-922.899360	-921.350976	-920.956598	
	_5	-923.293230	-922.898802	-921.350702	-920.956274	
	_6	-923.291320	-922.897165	-921.348612	-920.954457	
	_7	-923.291925	-922.898058	-921.348084	-920.954217	
	_8	-923.291691	-922.897882	-921.347900	-920.954091	
P167	_9	-923.291809	-922.897769	-921.348092	-920.954051	
	_10	-923.290878	-922.897048	-921.347792	-920.953963	
				-709.896779		
_1	-711.588493	-711.321945	-710.164020	-709.897472		
_2	-711.587492	-711.320898	-710.163172	-709.896578		

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_3	-711.588306	-711.321619	-710.162604	-709.895917
_4	-711.588141	-711.321234	-710.162808	-709.895900
_5	-711.587769	-711.321072	-710.162510	-709.895813
_6	-711.585250	-711.318578	-710.160613	-709.893940
_7	-711.585673	-711.318706	-710.159717	-709.892750
_8	-711.584620	-711.318029	-710.159024	-709.892433
P167-Me⁺				-749.447922
_1	-751.287783	-750.979188	-749.757109	-749.448515
_2	-751.288404	-750.979681	-749.755614	-749.446891
_3	-751.288912	-750.980270	-749.755303	-749.446661
_4	-751.286710	-750.978236	-749.755062	-749.446588
_5	-751.285965	-750.977262	-749.752886	-749.444183
_6	-751.288286	-750.979731	-749.751925	-749.443370
P168				-959.724336
_1	-962.180082	-961.767392	-960.137814	-959.725124
_2	-962.178472	-961.765894	-960.137612	-959.725033
_3	-962.178092	-961.765978	-960.137005	-959.724891
_4	-962.179024	-961.766467	-960.137255	-959.724698
_5	-962.179277	-961.766895	-960.136947	-959.724565
_6	-962.178541	-961.766144	-960.136817	-959.724420
_7	-962.179513	-961.766904	-960.136772	-959.724163
_8	-962.178763	-961.766217	-960.136307	-959.723762
_9	-962.176918	-961.764663	-960.135719	-959.723464
_10	-962.179285	-961.766514	-960.136232	-959.723461
P168-Me⁺				-999.280138
_1	-1001.884557	-1001.430174	-999.735721	-999.281338
_2	-1001.884009	-1001.429311	-999.734310	-999.279612
_3	-1001.884869	-1001.429907	-999.734546	-999.279584
_4	-1001.882955	-1001.428328	-999.733641	-999.279014
_5	-1001.884228	-1001.429431	-999.733799	-999.279002
_6	-1001.883195	-1001.428313	-999.733458	-999.278576
_7	-1001.883957	-1001.429341	-999.732618	-999.278002
_8	-1001.880793	-1001.426070	-999.732310	-999.277587
_9	-1001.883127	-1001.428516	-999.732188	-999.277577
_10	-1001.879805	-1001.425466	-999.731796	-999.277457
P169				-709.902130
_1	-711.594623	-711.327995	-710.169325	-709.902697
_2	-711.593289	-711.326475	-710.167551	-709.900737
_3	-711.593061	-711.326256	-710.167407	-709.900601
_4	-711.592069	-711.325422	-710.167196	-709.900549
_5	-711.590001	-711.323173	-710.164780	-709.897952
_6	-711.589794	-711.322907	-710.164583	-709.897696
_7	-711.590299	-711.323398	-710.164034	-709.897133
P169-Me⁺				-749.456692
_1	-751.297006	-750.988208	-749.765647	-749.456849
_2	-751.294605	-750.986211	-749.762653	-749.454259
P170				-959.734395
_1	-962.191327	-961.778804	-960.147798	-959.735275
_2	-962.191335	-961.778940	-960.147498	-959.735104
_3	-962.190259	-961.777837	-960.146913	-959.734491
_4	-962.189749	-961.777204	-960.146153	-959.733608
_5	-962.188372	-961.776180	-960.145734	-959.733543
_6	-962.189252	-961.776600	-960.146165	-959.733513
_7	-962.189981	-961.777349	-960.146080	-959.733448
_8	-962.189583	-961.777176	-960.145686	-959.733279
_9	-962.188869	-961.776638	-960.145157	-959.732926
_10	-962.187837	-961.775327	-960.145086	-959.732576
P170-Me⁺				-999.293604
_1	-1001.899257	-1001.444792	-999.749058	-999.294592
_2	-1001.898584	-1001.443850	-999.748584	-999.293850
_3	-1001.897214	-1001.442243	-999.748128	-999.293157
_4	-1001.896471	-1001.441477	-999.748149	-999.293154

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_5	-1001.897533	-1001.442810	-999.747252	-999.292529
_6	-1001.897338	-1001.443003	-999.746859	-999.292523
_7	-1001.897065	-1001.442499	-999.747019	-999.292452
_8	-1001.896899	-1001.442204	-999.747004	-999.292309
_9	-1001.896865	-1001.442087	-999.746383	-999.291605
_10	-1001.894886	-1001.440044	-999.746250	-999.291408
P171				-709.902674
_1	-711.595079	-711.328443	-710.169652	-709.903016
_2	-711.593638	-711.326946	-710.167957	-709.901264
_3	-711.591910	-711.325111	-710.166799	-709.900000
P171-Me⁺	-751.296000	-750.987454	-749.763998	-749.455453
P172				-959.735337
_1	-962.192106	-961.779794	-960.148195	-959.735883
_2	-962.190692	-961.778298	-960.146792	-959.734399
_3	-962.190495	-961.777933	-960.145988	-959.733426
_4	-962.188737	-961.776084	-960.145021	-959.732369
_5	-962.187691	-961.775291	-960.143896	-959.731497
_6	-962.188580	-961.776092	-960.143744	-959.731256
_7	-962.187110	-961.774662	-960.143666	-959.731218
_8	-962.187024	-961.774436	-960.143413	-959.730825
_9	-962.187798	-961.775188	-960.143388	-959.730778
P172-Me⁺				-999.293997
_1	-1001.900057	-1001.445361	-999.749135	-999.294439
_2	-1001.898165	-1001.443654	-999.747338	-999.292827
_3	-1001.897470	-1001.442883	-999.746329	-999.291742
_4	-1001.896581	-1001.442022	-999.745906	-999.291347
P173				-668.408811
_1	-669.880440	-669.691337	-668.597978	-668.408875
_2	-669.877430	-669.688204	-668.594245	-668.405019
P173-Me⁺	-709.578106	-709.347102	-708.187398	-707.956394
P174				-876.751710
_1	-878.765683	-878.508336	-877.009216	-876.751869
_2	-878.765276	-878.508098	-877.008701	-876.751524
_3	-878.761864	-878.504515	-877.004494	-876.747145
P174-Me⁺				-916.304076
_1	-918.468931	-918.169485	-916.603595	-916.304149
_2	-918.466123	-918.166874	-916.599706	-916.300457
P175				-1085.097189
_1	-1087.651448	-1087.326397	-1085.422408	-1085.097357
_2	-1087.650604	-1087.325348	-1085.422259	-1085.097003
_3	-1087.647308	-1087.321959	-1085.418338	-1085.092989
P175-Me⁺				-1124.650349
_1	-1127.356064	-1126.988550	-1125.018320	-1124.650807
_2	-1127.355209	-1126.987951	-1125.015960	-1124.648702
_3	-1127.355292	-1126.987806	-1125.015989	-1124.648504
_4	-1127.352843	-1126.985125	-1125.015723	-1124.648006
P176				-668.408329
_1	-669.881255	-669.692197	-668.597519	-668.408461
_2	-669.881260	-669.692198	-668.597520	-668.408459
_3	-669.879439	-669.690407	-668.595814	-668.406782
P176-Me⁺	-709.590526	-709.359581	-708.199299	-707.968354
P177				-876.746362
_1	-878.764077	-878.507098	-877.003763	-876.746785
_2	-878.764060	-878.507079	-877.003705	-876.746724
_3	-878.764436	-878.507421	-877.003417	-876.746402
_4	-878.763381	-878.506410	-877.003091	-876.746120
_5	-878.763365	-878.506454	-877.003030	-876.746119
_6	-878.763346	-878.506380	-877.003023	-876.746057
_7	-878.763322	-878.506335	-877.002853	-876.745867
_8	-878.762660	-878.505646	-877.002567	-876.745552
P177-Me⁺				-916.319814
_1	-918.488591	-918.189391	-916.619263	-916.320063

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
P178	_2	-918.488016	-918.188849	-916.618800	-916.319633
	_3	-918.487880	-918.188663	-916.618811	-916.319594
					-1085.087188
P178-Me ⁺	_1	-1087.647052	-1087.322287	-1085.412149	-1085.087384
	_2	-1087.647505	-1087.322671	-1085.412207	-1085.087373
	_3	-1087.647593	-1087.322748	-1085.411991	-1085.087146
	_4	-1087.647572	-1087.322731	-1085.411908	-1085.087067
	_5	-1087.647491	-1087.322629	-1085.411436	-1085.086575
P179					-1124.671849
	_1	-1127.385275	-1127.017893	-1125.039816	-1124.672434
	_2	-1127.383817	-1127.016468	-1125.038629	-1124.671280
	_3	-1127.382373	-1127.014992	-1125.037330	-1124.669948
	_4	-1127.382618	-1127.015290	-1125.037198	-1124.669871
	_5	-1127.381742	-1127.014436	-1125.036509	-1124.669202
P179-Me ⁺	_6	-1127.381453	-1127.014130	-1125.036116	-1124.668793
					-746.746366
P180	_1	-748.487292	-748.239016	-746.994686	-746.746410
	_2	-748.482831	-748.234650	-746.990281	-746.742100
P180-Me ⁺		-788.199005	-787.908847	-786.599520	-786.309363
					-1033.422644
	_1	-1035.976134	-1035.600796	-1033.798304	-1033.422967
P181	_2	-1035.973012	-1035.597738	-1033.797335	-1033.422061
	_3	-1035.971284	-1035.596027	-1033.795065	-1033.419808
					-1073.004001
P181-Me ⁺	_1	-1075.704953	-1075.287461	-1073.421648	-1073.004156
	_2	-1075.702831	-1075.285417	-1073.418965	-1073.001551
P182					-1320.102859
	_1	-1323.465258	-1322.963024	-1320.605343	-1320.103109
P182-Me ⁺	_2	-1323.461900	-1322.959695	-1320.603733	-1320.101528
					-1359.694886
	_1	-1363.204865	-1362.659956	-1360.240553	-1359.695644
	_2	-1363.203818	-1362.658968	-1360.239811	-1359.694961
	_3	-1363.203967	-1362.658971	-1360.239374	-1359.694378
	_4	-1363.203694	-1362.659039	-1360.238922	-1359.694266
	_5	-1363.203800	-1362.658784	-1360.239095	-1359.694079
	_6	-1363.202481	-1362.657432	-1360.238800	-1359.693751
P182	_7	-1363.201957	-1362.657067	-1360.237819	-1359.692929
	_8	-1363.202013	-1362.657008	-1360.237798	-1359.692793
P182-Me ⁺					-785.909843
	_1	-787.785022	-787.507152	-786.187910	-785.910040
P183	_2	-787.782395	-787.504689	-786.185575	-785.907869
					-825.472540
P183-Me ⁺	_1	-827.496105	-827.175913	-825.792808	-825.472616
	_2	-827.495857	-827.175601	-825.792705	-825.472450
					-1111.752598
	_1	-1114.570072	-1114.135497	-1112.187889	-1111.753314
	_2	-1114.569510	-1114.134860	-1112.186856	-1111.752206
	_3	-1114.568590	-1114.133561	-1112.187139	-1111.752110
P183-Me ⁺	_4	-1114.567687	-1114.133051	-1112.185994	-1111.751358
	_5	-1114.567793	-1114.132977	-1112.186124	-1111.751307
	_6	-1114.567735	-1114.133191	-1112.185725	-1111.751181
					-1151.331870
	_1	-1154.298597	-1153.821302	-1151.809905	-1151.332610
	_2	-1154.297814	-1153.820552	-1151.809070	-1151.331808
P184	_3	-1154.297842	-1153.820523	-1151.809094	-1151.331775
	_4	-1154.297758	-1153.820419	-1151.808970	-1151.331631
	_5	-1154.296043	-1153.818609	-1151.808239	-1151.330805
	_6	-1154.296078	-1153.818649	-1151.808213	-1151.330784
	_7	-1154.296158	-1153.818741	-1151.807867	-1151.330450
	_8	-1154.295882	-1153.818403	-1151.807707	-1151.330227
					-1437.601629
	_1	-1441.357421	-1440.766052	-1438.193734	-1437.602365

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_2	-1441.356059	-1440.765059	-1438.193031	-1437.602030
_3	-1441.356719	-1440.765466	-1438.192635	-1437.601382
_4	-1441.356944	-1440.765532	-1438.192687	-1437.601274
_5	-1441.355857	-1440.764380	-1438.192676	-1437.601199
_6	-1441.355800	-1440.765090	-1438.190917	-1437.600207
_7	-1441.355777	-1440.764930	-1438.191011	-1437.600163
_8	-1441.355832	-1440.764892	-1438.191045	-1437.600106
_9	-1441.355873	-1440.764911	-1438.191046	-1437.600084
_10	-1441.355735	-1440.764748	-1438.190932	-1437.599945
P184-Me⁺				-1477.195392
_1	-1481.098421	-1480.463879	-1477.830480	-1477.195938
_2	-1481.097181	-1480.462896	-1477.829466	-1477.195181
_3	-1481.095610	-1480.461470	-1477.828203	-1477.194063
_4	-1481.095523	-1480.461286	-1477.828180	-1477.193943
_5	-1481.093450	-1480.459122	-1477.827146	-1477.192818
P185	-685.92791	-685.75031	-684.63360	-684.455999
P185-Me⁺	-725.61791	-725.39898	-724.21711	-723.998172
P186				-908.842240
_1	-910.85715	-910.62311	-909.07652	-908.842482
_2	-910.85727	-910.62319	-909.07630	-908.842218
_3	-910.85513	-910.62145	-909.07430	-908.840615
P186-Me⁺				-948.388104
_1	-950.55100	-950.27543	-948.66390	-948.388327
_2	-950.54991	-950.27442	-948.66315	-948.387662
P187				-1133.231788
_1	-1135.78667	-1135.49641	-1133.52213	-1133.231867
_2	-1135.78454	-1135.49444	-1133.51840	-1133.228302
P187-Me⁺				-1172.775131
_1	-1175.47928	-1175.14741	-1173.10723	-1172.775359
_2	-1175.47878	-1175.14692	-1173.10696	-1172.775097
_3	-1175.47555	-1175.14347	-1173.10530	-1172.773222
P188				-684.455319
_1	-685.92811	-685.75061	-684.63294	-684.455430
_2	-685.92488	-685.74757	-684.62963	-684.452317
P188-Me⁺	-725.63371	-725.41447	-724.23095	-724.011698
P189	-910.85680	-910.62306	-909.07253	-908.838795
P189-Me⁺				-948.405634
_1	-950.57519	-950.29944	-948.68182	-948.406069
_2	-950.57341	-950.29784	-948.68030	-948.404731
_3	-950.57318	-950.29742	-948.68028	-948.404525
P190				-1133.227698
_1	-1135.78888	-1135.49839	-1133.51873	-1133.228238
_2	-1135.78711	-1135.49677	-1133.51791	-1133.227570
_3	-1135.78853	-1135.49811	-1133.51727	-1133.226846
_4	-1135.78718	-1135.49674	-1133.51603	-1133.225592
_5	-1135.78539	-1135.49525	-1133.51553	-1133.225393
_6	-1135.78661	-1135.49615	-1133.51448	-1133.224010
P190-Me⁺	-1175.51654	-1175.18430	-1173.13298	-1172.800734
P191				-684.454517
_1	-685.92694	-685.74924	-684.63241	-684.454708
_2	-685.92433	-685.74658	-684.62922	-684.451475
_3	-685.92435	-685.74651	-684.62922	-684.451380
P191-Me⁺	-725.61549	-725.39630	-724.21231	-723.993120
P192				-908.843121
_1	-910.85878	-910.62435	-909.07784	-908.843402
_2	-910.85774	-910.62349	-909.07640	-908.842146
_3	-910.85475	-910.62030	-909.07280	-908.838356
P192-Me⁺				-948.377524
_1	-950.54449	-950.26858	-948.65351	-948.377600
_2	-950.54177	-950.26604	-948.64970	-948.373967
P193				-1133.231793
_1	-1135.78944	-1135.49847	-1133.52307	-1133.232100

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P193-Me ⁺	_2	-1135.78902	-1135.49826	-1133.52196
	_3	-1135.78696	-1135.49586	-1133.51968
				-1172.760717
P194	_1	-1175.47101	-1175.13855	-1173.09355
	_2	-1175.46995	-1175.13770	-1173.09111
	_3	-1175.46816	-1175.13559	-1173.09125
	_4	-1175.46576	-1175.13331	-1173.08911
			-700.464633	
P194-Me ⁺	_1	-701.933558	-701.768428	-700.629873
	_2	-701.933437	-701.768305	-700.629815
	_3	-701.930621	-701.765669	-700.627102
P195	-741.626834	-741.420320	-740.215335	-740.008821
P195-Me ⁺	_1	-942.869663	-942.660697	-941.068597
	_2	-942.867203	-942.658258	-941.066410
	_3	-942.865563	-942.656687	-941.063895
			-980.403355	
P196	_1	-982.564711	-982.314422	-980.653900
	_2	-982.562798	-982.312485	-980.652455
			-1181.254931	
P196-Me ⁺	_1	-1183.806556	-1183.553586	-1181.508205
	_2	-1183.802961	-1183.550221	-1181.505125
	_3	-1183.802707	-1183.549856	-1181.505050
	_4	-1183.802272	-1183.549489	-1181.504362
P197	-1223.505632	-1223.211302	-1221.096066	-1220.801736
P197-Me ⁺	_1	-701.932600	-701.767373	-700.630444
	_2	-701.932528	-701.767268	-700.630440
	_3	-701.929786	-701.764517	-700.627125
	_4	-701.929808	-701.764429	-700.627074
P198	-741.607452	-741.401061	-740.197470	-739.991080
P198-Me ⁺	_1	-942.867115	-942.657781	-941.070620
	_2	-942.867221	-942.657889	-941.070053
	_3	-942.863876	-942.654429	-941.066500
			-980.372421	
P199	_1	-982.527834	-982.277771	-980.622587
	_2	-982.525488	-982.275453	-980.619333
			-1181.256025	
P199-Me ⁺	_1	-1183.799363	-1183.546196	-1181.509420
	_2	-1183.800003	-1183.546851	-1181.509052
	_3	-1183.797188	-1183.543799	-1181.506952
			-1220.752062	
P200	_1	-1223.445910	-1223.152071	-1221.046509
	_2	-1223.444104	-1223.150195	-1221.045424
	_3	-1223.444104	-1223.150196	-1221.045423
	_4	-1223.445058	-1223.151426	-1221.044446
	_5	-1223.440906	-1223.147260	-1221.043463
			-749.051043	
P200-Me ⁺	_1	-750.879293	-750.582452	-749.348638
	_2	-750.878973	-750.582405	-749.347896
	_3	-750.877977	-750.581198	-749.347450
	_4	-750.876591	-750.580159	-749.346987
	_5	-750.877028	-750.580378	-749.345849
	_6	-750.876870	-750.579962	-749.346035
	_7	-750.876740	-750.580011	-749.345472
	_8	-750.876034	-750.579234	-749.345298
	_9	-750.875948	-750.579221	-749.345031
	_10	-750.875325	-750.578438	-749.345150
			-788.609058	
P200-Me ⁺	_1	-790.586069	-790.247264	-788.947932
	_2	-790.581738	-790.242825	-788.944299
			-788.605387	

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P201				-749.052157
_1	-750.879982	-750.583317	-749.350072	-749.053407
_2	-750.879301	-750.582597	-749.349512	-749.052808
_3	-750.878334	-750.581576	-749.349417	-749.052659
_4	-750.879826	-750.583067	-749.349387	-749.052628
_5	-750.878775	-750.581792	-749.349108	-749.052125
_6	-750.879173	-750.582500	-749.348795	-749.052123
_7	-750.878605	-750.581855	-749.348436	-749.051686
_8	-750.878223	-750.581332	-749.348517	-749.051626
_9	-750.877858	-750.581201	-749.348106	-749.051449
_10	-750.877525	-750.580537	-749.348435	-749.051447
P201-Me⁺				-788.611597
_1	-790.586376	-790.247352	-788.950926	-788.611902
_2	-790.585510	-790.246507	-788.949583	-788.610580
_3	-790.581669	-790.243077	-788.945344	-788.606753
_4	-790.581536	-790.243040	-788.945164	-788.606668
_5	-790.582426	-790.243828	-788.945000	-788.606403
P202				-749.052315
_1	-750.879812	-750.583048	-749.349522	-749.052758
_2	-750.879495	-750.582419	-749.349803	-749.052727
_3	-750.879643	-750.582760	-749.349520	-749.052636
_4	-750.879380	-750.582590	-749.349336	-749.052546
_5	-750.879232	-750.582538	-749.349161	-749.052467
_6	-750.878613	-750.581633	-749.348839	-749.051859
_7	-750.878819	-750.582285	-749.348138	-749.051604
_8	-750.878810	-750.582088	-749.347976	-749.051254
_9	-750.878383	-750.581583	-749.347861	-749.051061
_10	-750.878718	-750.581776	-749.347971	-749.051029
P202-Me⁺				-788.608365
_1	-790.583774	-790.245264	-788.947320	-788.608809
_2	-790.583835	-790.244935	-788.947689	-788.608789
_3	-790.584015	-790.245346	-788.947218	-788.608550
_4	-790.583272	-790.244328	-788.947198	-788.608253
_5	-790.583676	-790.244834	-788.947088	-788.608246
_6	-790.582154	-790.242673	-788.947557	-788.608076
_7	-790.583094	-790.243904	-788.946509	-788.607319
_8	-790.581708	-790.242792	-788.945238	-788.606323
_9	-790.581425	-790.242797	-788.944802	-788.606174
_10	-790.581442	-790.242931	-788.944673	-788.606162
P203				-691.564200
P203-Me⁺				-731.114964
P204				-739.617326
P204-Me⁺				-779.147370
P205				-857.153529
P205-Me⁺				-896.706614
P206				-913.463189
_1	-915.649231	-915.319699	-913.792946	-913.463414
_2	-915.649013	-915.319484	-913.792249	-913.462720
P206-Me⁺				-953.047150
_1	-955.376968	-955.003849	-953.420380	-953.047261
_2	-955.377022	-955.003770	-953.420258	-953.047006
P207				-535.965713
_1	-537.078986	-536.946253	-536.098709	-535.965976
_2	-537.077356	-536.944629	-536.097494	-535.964767
P207-Me⁺				-575.505765
P208				-611.860184
_1	-613.159648	-613.015279	-612.004864	-611.860495
_2	-613.159712	-613.015367	-612.004786	-611.860441
_3	-613.159662	-613.015277	-612.004697	-611.860312
_4	-613.158192	-613.013852	-612.003753	-611.859413
_5	-613.157913	-613.013574	-612.003706	-611.859367
_6	-613.156348	-613.012035	-612.002416	-611.858103

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P208-Me⁺				-651.394392
_1	-652.842887	-652.656795	-651.580786	-651.394694
_2	-652.842830	-652.656746	-651.580416	-651.394332
_3	-652.842766	-652.656592	-651.580471	-651.394297
_4	-652.842599	-652.656460	-651.580102	-651.393962
P209				-687.752649
_1	-689.238515	-689.082586	-687.909043	-687.753114
_2	-689.238584	-689.082655	-687.909039	-687.753110
_3	-689.236910	-689.081005	-687.908186	-687.752281
_4	-689.236799	-689.080889	-687.908176	-687.752266
_5	-689.236920	-689.081010	-687.908126	-687.752216
_6	-689.236580	-689.080661	-687.908058	-687.752139
_7	-689.235052	-689.079162	-687.906931	-687.751042
_8	-689.233410	-689.077525	-687.905746	-687.749861
P209-Me⁺				-727.282653
_1	-728.917726	-728.719924	-727.480599	-727.282796
_2	-728.917555	-728.719749	-727.480588	-727.282782
_3	-728.917460	-728.719629	-727.480589	-727.282758
_4	-728.917851	-728.720022	-727.480475	-727.282647
_5	-728.917514	-728.719713	-727.480244	-727.282443
_6	-728.917382	-728.719576	-727.480064	-727.282258
P210				-535.956121
_1	-537.067118	-536.935525	-536.087967	-535.956373
_2	-537.065932	-536.934333	-536.087046	-535.955448
P210-Me⁺	-576.768239	-576.595088	-575.682105	-575.508954
P211				-611.842008
_1	-613.137201	-612.995130	-611.984567	-611.842497
_2	-613.136683	-612.994535	-611.984395	-611.842247
_3	-613.136047	-612.993870	-611.984071	-611.841894
_4	-613.134812	-612.992536	-611.983461	-611.841185
_5	-613.134951	-612.992770	-611.983336	-611.841155
_6	-613.134951	-612.992843	-611.982946	-611.840838
P211-Me⁺				-651.400602
_1	-652.844643	-652.661546	-651.584145	-651.401048
_2	-652.845314	-652.660843	-651.584641	-651.400170
_3	-652.844526	-652.660700	-651.583686	-651.399860
_4	-652.842007	-652.658190	-651.581169	-651.397352
P212				-687.727924
_1	-689.206264	-689.053497	-687.881037	-687.728271
_2	-689.206767	-689.054056	-687.880745	-687.728034
_3	-689.205192	-689.052406	-687.880751	-687.727965
_4	-689.204628	-689.051856	-687.880078	-687.727305
_5	-689.203585	-689.050807	-687.879864	-687.727087
P212-Me⁺				-727.291390
_1	-728.920553	-728.726127	-727.486252	-727.291827
_2	-728.920447	-728.725989	-727.485903	-727.291445
_3	-728.919914	-728.725474	-727.485862	-727.291422
_4	-728.919805	-728.725330	-727.485408	-727.290933
_5	-728.919451	-728.724976	-727.484530	-727.290055
_6	-728.918393	-728.723912	-727.483407	-727.288926
P213				-613.182508
_1	-614.520413	-614.350840	-613.352196	-613.182623
_2	-614.520407	-614.350609	-613.352154	-613.182356
P213-Me⁺	-654.217279	-654.006037	-652.942159	-652.730917
P214				-766.296366
_1	-768.044863	-767.826432	-766.515166	-766.296735
_2	-768.044235	-767.825901	-766.514425	-766.296091
_3	-768.043849	-767.825428	-766.513627	-766.295207
_4	-768.042749	-767.824328	-766.512588	-766.294166
_5	-768.042484	-767.824209	-766.512194	-766.293919
P214-Me⁺				-805.845669
_1	-807.743813	-807.483677	-806.106174	-805.846038

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P215	_2	-807.742601	-807.482556	-806.105223
	_3	-807.741616	-807.481370	-806.104024
				-919.410816
P215-Me ⁺	_1	-921.568260	-921.301322	-919.678444
	_2	-921.566635	-921.299329	-919.676977
	_3	-921.567207	-921.300248	-919.676199
	_4	-921.567183	-921.300220	-919.676050
	_5	-921.567096	-921.300083	-919.675933
	_6	-921.565618	-921.298733	-919.675015
	_7	-921.564773	-921.297747	-919.674464
			-958.960445	
P216	_1	-961.267768	-960.958886	-959.269700
	_2	-961.267283	-960.958323	-959.269225
	_3	-961.266864	-960.957930	-959.269197
	_4	-961.264610	-960.955775	-959.266321
	_5	-961.262516	-960.953976	-959.265159
	_6	-961.263952	-960.954973	-959.265489
			-613.183210	
P216-Me ⁺	_1	-614.524083	-614.354254	-613.353179
	_2	-614.524492	-614.354650	-613.352851
	-654.225148	-654.013527	-652.945572	-652.733951
P217	_1	-768.053509	-767.834952	-766.518158
	_2	-768.052623	-767.834045	-766.516844
	_3	-768.052013	-767.833510	-766.516236
	_4	-768.051868	-767.833245	-766.515799
	_5	-768.050627	-767.831984	-766.514289
	_6	-768.049879	-767.831395	-766.513354
			-805.851748	
P217-Me ⁺	_1	-807.757550	-807.498431	-806.111394
	_2	-807.758826	-807.497173	-806.113072
	_3	-807.758961	-807.498548	-806.111110
	_4	-807.756984	-807.496566	-806.111110
			-919.415257	
P218	_1	-921.581169	-921.314033	-919.682696
	_2	-921.581236	-921.314038	-919.682692
	_3	-921.581255	-921.314024	-919.682697
	_4	-921.581204	-921.313849	-919.682376
	_5	-921.580728	-921.313355	-919.681875
	_6	-921.579818	-921.312522	-919.680523
	_7	-921.579237	-921.311913	-919.680483
			-958.973625	
P218-Me ⁺	_1	-961.292979	-960.983677	-959.283226
	_2	-961.292860	-960.983561	-959.283155
	_3	-961.291557	-960.982206	-959.281682
	_4	-961.290451	-960.981219	-959.280373
	_5	-961.290182	-960.980837	-959.280342
	_6	-961.287339	-960.978114	-959.277645
	_7	-961.288176	-960.978902	-959.277525
			-613.182542	
P219	_1	-614.523201	-614.353507	-613.352368
	_2	-614.522813	-614.353180	-613.351990
	-654.222397	-654.011189	-652.943588	-652.732380
P220	_1	-768.050562	-767.832289	-766.516104
	_2	-768.050026	-767.831780	-766.515053
	_3	-768.049482	-767.831347	-766.514565
	_4	-768.049062	-767.830760	-766.513772
	_5	-768.048015	-767.829691	-766.512628
			-805.849374	
P220-Me ⁺	_1	-807.753821	-807.494231	-806.109218
	_2	-807.753251	-807.493637	-806.109090

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P221	_3	-807.751995	-807.492404	-806.107319
	_4	-807.751456	-807.491935	-806.106217
				-919.412774
P221-Me ⁺	_1	-921.577086	-921.310366	-919.679831
	_2	-921.577254	-921.310457	-919.679855
	_3	-921.576598	-921.309916	-919.679145
	_4	-921.576548	-921.309878	-919.679113
	_5	-921.575356	-921.308615	-919.677456
	_6	-921.575198	-921.308369	-919.677104
				-958.968248
P222	_1	-961.285400	-960.977190	-959.276851
	_2	-961.285408	-960.977179	-959.276808
	_3	-961.284487	-960.976334	-959.276108
	_4	-961.283253	-960.975094	-959.275128
	_5	-961.282984	-960.974718	-959.274200
	_6	-961.282015	-960.973921	-959.273435
	_7	-961.281966	-960.973906	-959.273320
	_8	-961.280489	-960.972356	-959.271663
	_9	-961.280550	-960.972377	-959.271651
				-649.093671
P222-Me ⁺	_1	-650.436833	-650.290137	-649.240462
	_2	-650.436841	-650.290131	-649.240463
	_3	-650.434249	-650.287669	-649.237899
	-690.127367	-689.939179	-688.822813	-688.634625
P223				-838.115863
P223-Me ⁺	_1	-839.875064	-839.702901	-838.288519
	_2	-839.873713	-839.701594	-838.286842
	_3	-839.873358	-839.701185	-838.286841
	_4	-839.871718	-839.699615	-838.285270
				-877.653021
P224	_1	-879.563802	-879.350164	-877.867056
	_2	-879.563514	-879.349790	-877.866589
	_3	-879.563269	-879.349490	-877.866616
	_4	-879.562134	-879.348337	-877.865438
				-1027.136829
P224-Me ⁺	_1	-1029.308988	-1029.112590	-1027.333804
	_2	-1029.310617	-1029.113051	-1027.334252
	_3	-1029.310743	-1029.113213	-1027.334195
	_4	-1029.310789	-1029.113213	-1027.334187
	_5	-1029.310109	-1029.112588	-1027.333803
	_6	-1029.309485	-1029.111935	-1027.333743
				-1066.673383
P225	_1	-1069.000397	-1068.761220	-1066.912830
	_2	-1069.000440	-1068.761179	-1066.912807
	_3	-1068.999364	-1068.760119	-1066.911571
	_4	-1068.997325	-1068.758049	-1066.909672
	_5	-1068.997323	-1068.758163	-1066.908999
				-649.091734
P225-Me ⁺	_1	-650.434660	-650.287908	-649.238613
	_2	-650.434663	-650.287896	-649.238600
	_3	-650.434672	-650.287895	-649.238599
	_4	-650.434675	-650.287894	-649.238598
	_5	-650.434680	-650.287856	-649.238595
	_6	-650.432992	-650.286215	-649.236896
	_7	-650.432444	-650.285704	-649.236086
	-690.128102	-689.939715	-688.824370	-688.635984
P226				-838.113383
P226-Me ⁺	_1	-839.871536	-839.699104	-838.286041
	_2	-839.871663	-839.699227	-838.285873
	_3	-839.871851	-839.699377	-838.285855
	_4	-839.870446	-839.698087	-838.284625
				-838.112266
				-877.657030

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_1	-879.566451	-879.352404	-877.871481	-877.657434
_2	-879.565719	-879.351652	-877.871018	-877.656950
_3	-879.565327	-879.351315	-877.869985	-877.655973
_4	-879.564015	-879.349908	-877.868840	-877.654733
P227				-1027.136629
_1	-1029.309518	-1029.111434	-1027.335193	-1027.137108
_2	-1029.309265	-1029.111253	-1027.334924	-1027.136913
_3	-1029.308620	-1029.110635	-1027.334318	-1027.136333
_4	-1029.308596	-1029.110600	-1027.334316	-1027.136320
_5	-1029.308581	-1029.110593	-1027.334298	-1027.136310
_6	-1029.308826	-1029.110780	-1027.334039	-1027.135994
_7	-1029.307417	-1029.109407	-1027.332260	-1027.134250
P227-Me⁺				-1066.680834
_1	-1069.005879	-1068.766091	-1066.920950	-1066.681163
_2	-1069.005740	-1068.766004	-1066.920838	-1066.681102
_3	-1069.004635	-1068.764852	-1066.919881	-1066.680098
_4	-1069.003101	-1068.763293	-1066.918365	-1066.678557
_5	-1069.002661	-1068.762914	-1066.917769	-1066.678023
_6	-1069.002898	-1068.763162	-1066.917693	-1066.677957
P228				-971.702515
_1	-973.387444	-973.243801	-971.846587	-971.702944
_2	-973.386465	-973.242770	-971.845533	-971.701838
_3	-973.386048	-973.242438	-971.845291	-971.701680
P228-Me⁺	-1013.082283	-1012.897182	-1011.435375	-1011.250273
P229				-1483.337396
_1	-1485.778286	-1485.612113	-1483.504016	-1483.337843
_2	-1485.777789	-1485.611619	-1483.503375	-1483.337205
_3	-1485.777502	-1485.611400	-1483.503201	-1483.337099
_4	-1485.777250	-1485.611099	-1483.502555	-1483.336404
P229-Me⁺				-1522.886086
_1	-1525.474545	-1525.266974	-1523.094010	-1522.886439
_2	-1525.474218	-1525.266556	-1523.093841	-1522.886178
_3	-1525.473594	-1525.265920	-1523.093104	-1522.885431
_4	-1525.472540	-1525.264891	-1523.092098	-1522.884449
P230				-1994.975053
_1	-1998.169527	-1997.980839	-1995.164061	-1994.975373
_2	-1998.169433	-1997.980792	-1995.163825	-1994.975184
_3	-1998.169059	-1997.980362	-1995.163265	-1994.974568
_4	-1998.168028	-1997.979372	-1995.162246	-1994.973590
P230-Me⁺				-2034.525420
_1	-2037.867664	-2037.637647	-2034.755787	-2034.525770
_2	-2037.867745	-2037.637626	-2034.755766	-2034.525647
_3	-2037.866807	-2037.636670	-2034.754951	-2034.524814
_4	-2037.865672	-2037.635532	-2034.753903	-2034.523763
_5	-2037.865287	-2037.635159	-2034.753186	-2034.523057
P231				-971.704181
_1	-973.390072	-973.246295	-971.848395	-971.704618
_2	-973.387554	-973.243843	-971.846880	-971.703168
_3	-973.387579	-973.243862	-971.846885	-971.703168
P231-Me⁺	-1013.081848	-1012.896498	-1011.433459	-1011.248109
P232				-1483.338908
_1	-1485.781710	-1485.615253	-1483.505921	-1483.339465
_2	-1485.780358	-1485.613907	-1483.505368	-1483.338917
_3	-1485.779965	-1485.613615	-1483.504460	-1483.338110
_4	-1485.779695	-1485.613273	-1483.504410	-1483.337989
_5	-1485.778398	-1485.612068	-1483.503905	-1483.337575
P232-Me⁺				-1522.882499
_1	-1525.473249	-1525.265216	-1523.090591	-1522.882559
_2	-1525.473162	-1525.265185	-1523.090468	-1522.882491
_3	-1525.473497	-1525.265531	-1523.090405	-1522.882439
P233				-1994.975710
_1	-1998.171442	-1997.982520	-1995.165176	-1994.976254

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_2	-1998.171449	-1997.982520	-1995.165173	-1994.976244
_3	-1998.171198	-1997.982254	-1995.165025	-1994.976081
_4	-1998.170687	-1997.981705	-1995.164578	-1994.975596
_5	-1998.169923	-1997.980975	-1995.163968	-1994.975020
_6	-1998.169885	-1997.980896	-1995.163988	-1994.974999
_7	-1998.170305	-1997.981395	-1995.163901	-1994.974991
_8	-1998.169897	-1997.980927	-1995.163957	-1994.974987
_9	-1998.169752	-1997.980824	-1995.163885	-1994.974958
_10	-1998.169842	-1997.980905	-1995.163894	-1994.974957
P233-Me⁺				-2034.519718
_1	-2037.863940	-2037.633344	-2034.750576	-2034.519980
_2	-2037.863020	-2037.632453	-2034.750479	-2034.519911
_3	-2037.864938	-2037.634270	-2034.750292	-2034.519624
_4	-2037.865770	-2037.635086	-2034.750293	-2034.519609
_5	-2037.865786	-2037.635096	-2034.750297	-2034.519607
_6	-2037.863853	-2037.633187	-2034.748849	-2034.518184
P234				-987.744985
_1	-989.429649	-989.297766	-987.877085	-987.745202
_2	-989.427781	-989.295985	-987.874826	-987.743030
_3	-989.424995	-989.293367	-987.871701	-987.740073
P234-Me⁺	-1029.122172	-1028.948846	-1027.463199	-1027.289873
P235				-987.744789
_1	-989.430968	-989.298817	-987.877313	-987.745162
_2	-989.428049	-989.295924	-987.875193	-987.743067
_3	-989.428418	-989.296282	-987.875201	-987.743065
P235-Me⁺	-1029.114327	-1028.940787	-1027.453166	-1027.279626
P236				-1066.024884
_1	-1067.985219	-1067.793848	-1066.216311	-1066.024940
_2	-1067.980376	-1067.789156	-1066.212156	-1066.020936
P236-Me⁺	-1107.685965	-1107.452731	-1105.808940	-1105.575707
P237				-1066.016166
_1	-1067.974657	-1067.783664	-1066.207201	-1066.016209
_2	-1067.971924	-1067.780738	-1066.203045	-1066.011859
P237-Me⁺	-1107.667765	-1107.435241	-1105.793406	-1105.560881
P238				-976.156918
_1	-978.483263	-978.156806	-976.483393	-976.156937
_2	-978.483141	-978.156562	-976.483477	-976.156898
P238-Me⁺				-1015.711513
_1	-1018.182727	-1017.814094	-1016.080324	-1015.711691
_2	-1018.182323	-1017.813800	-1016.079742	-1015.711219
P239				-1317.339430
_1	-1320.145536	-1319.822671	-1317.662399	-1317.339535
_2	-1320.141675	-1319.818609	-1317.659407	-1317.336340
P239-Me⁺	-1359.880458	-1359.514973	-1357.289341	-1356.923856
P240	-1888.515548	-1888.128136	-1885.376896	-1884.989484
P240-Me⁺	-1928.307367	-1927.876246	-1925.060555	-1924.629435
P241	-536.225681	-536.099230	-535.308221	-535.181770
P241-Me⁺	-575.882484	-575.713513	-574.844221	-574.675249
P242	-640.80902	-640.79546	-639.899396	-639.885832
P242-Me⁺	-680.41817	-680.36310	-679.39342	-679.338355
P243	-1649.24295	-1648.93677	-1646.03893	-1645.732746
P243-Me⁺				-1685.250266
_1	-1688.90583	-1688.55881	-1685.59743	-1685.250414
_2	-1688.90556	-1688.55848	-1685.59713	-1685.250048
P244	-770.542865	-770.276839	-768.974373	-768.708347
P244-Me⁺	-810.242289	-809.933860	-808.566810	-808.258381
P245				-692.637532
_1	-694.285044	-694.032573	-692.890680	-692.638209
_2	-694.283448	-694.030860	-692.889809	-692.637221
_3	-694.283871	-694.031416	-692.889585	-692.637130
_4	-694.282158	-694.029483	-692.888395	-692.635721
_5	-694.282327	-694.029536	-692.888461	-692.635670

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
P245-Me ⁺	_6	-694.281885	-692.888024	-692.635382
	_7	-694.281523	-692.887279	-692.634642
				-732.193379
P246	_1	-733.989179	-732.487983	-732.193638
	_2	-733.987761	-732.487275	-732.192606
				-695.038975
P246-Me ⁺	_1	-696.765582	-695.339413	-695.039542
	_2	-696.764935	-695.338654	-695.038628
	_3	-696.763979	-695.337573	-695.037780
	_4	-696.763085	-695.336740	-695.036610
	_5	-696.761988	-695.335505	-695.035431
	_6	-696.761746	-695.335417	-695.035318
	_7	-696.761829	-695.335153	-695.034929
	_8	-696.760749	-695.334202	-695.034133
	_9	-696.760987	-695.334136	-695.033868
				-734.590927
P247	_1	-736.466391	-734.933432	-734.591461
	_2	-736.464216	-734.931510	-734.589450
	_3	-736.464081	-734.931351	-734.589012
	_4	-736.463781	-734.931047	-734.588668
	_5	-736.463305	-734.930280	-734.588023
	_6	-736.462020	-734.928472	-734.586427
				-1003.532041
P247-Me ⁺	_1	-1006.158607	-1003.976452	-1003.533142
	_2	-1006.157436	-1003.975661	-1003.531906
	_3	-1006.156831	-1003.973835	-1003.530793
	_4	-1006.156237	-1003.974572	-1003.530789
	_5	-1006.156234	-1003.974229	-1003.530621
	_6	-1006.156349	-1003.973890	-1003.530545
	_7	-1006.155569	-1003.973458	-1003.530147
	_8	-1006.155434	-1003.973165	-1003.529676
	_9	-1006.155076	-1003.972851	-1003.529597
	_10	-1006.154717	-1003.973194	-1003.529460
				-1043.089538
P248	_1	-1045.865751	-1043.576066	-1043.090516
	_2	-1045.864004	-1043.575103	-1043.089400
	_3	-1045.863348	-1043.573306	-1043.087816
	_4	-1045.860337	-1043.572261	-1043.087592
	_5	-1045.860626	-1043.572820	-1043.087496
	_6	-1045.863044	-1043.572699	-1043.087386
	_7	-1045.862520	-1043.573354	-1043.087364
	_8	-1045.861452	-1043.573027	-1043.087255
	_9	-1045.862076	-1043.572222	-1043.086913
	_10	-1045.861947	-1043.572140	-1043.086872
				-1008.324439
P248-Me ⁺	_1	-1011.108481	-1008.864231	-1008.325457
	_2	-1011.107195	-1008.862588	-1008.323539
	_3	-1011.106828	-1008.861664	-1008.323331
	_4	-1011.106852	-1008.862214	-1008.323180
	_5	-1011.107172	-1008.861325	-1008.323099
	_6	-1011.106216	-1008.861105	-1008.322502
	_7	-1011.106629	-1008.860779	-1008.322499
	_8	-1011.107039	-1008.861502	-1008.322496
	_9	-1011.105975	-1008.859619	-1008.321183
	_10	-1011.105409	-1008.859947	-1008.321179
				-1047.877591
P248-Me ⁺	_1	-1050.810644	-1048.459213	-1047.878300
	_2	-1050.809637	-1048.458581	-1047.878108
	_3	-1050.810252	-1048.458996	-1047.877819
	_4	-1050.810443	-1048.458775	-1047.877684
	_5	-1050.809232	-1048.457073	-1047.876648
	_6	-1050.808585	-1048.457072	-1047.876619

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_7	-1050.809453	-1050.228756	-1048.456993	-1047.876296
_8	-1050.807698	-1050.226254	-1048.457668	-1047.876223
_9	-1050.809075	-1050.228281	-1048.456861	-1047.876067
_10	-1050.808245	-1050.227313	-1048.456421	-1047.875489
P249				-631.573406
_1	-633.000293	-632.792692	-631.781326	-631.573726
_2	-633.000027	-632.792343	-631.780768	-631.573085
_3	-632.995109	-632.787416	-631.778953	-631.571261
P249-Me⁺				-671.125064
_1	-672.700271	-672.450538	-671.374980	-671.125247
_2	-672.699929	-672.450082	-671.374999	-671.125152
_3	-672.699591	-672.449633	-671.374406	-671.124448
P250				-670.738952
_1	-672.300969	-672.063265	-670.977029	-670.739324
_2	-672.296090	-672.058166	-670.976236	-670.738312
_3	-672.295660	-672.057792	-670.974569	-670.736702
_4	-672.295740	-672.057937	-670.971539	-670.733736
P250-Me⁺				-710.296296
_1	-712.004598	-711.724419	-710.576705	-710.296526
_2	-712.004678	-711.724537	-710.576640	-710.296499
_3	-712.005050	-711.724951	-710.576084	-710.295985
_4	-712.004187	-711.723897	-710.575234	-710.294944
P251				-708.734680
_1	-710.393437	-710.148162	-708.980170	-708.734895
_2	-710.393415	-710.148044	-708.980106	-708.734735
_3	-710.388774	-710.143179	-708.979610	-708.734015
P251-Me⁺				-748.291511
_1	-750.098726	-749.811231	-748.579567	-748.292072
_2	-750.098799	-749.811192	-748.579493	-748.291886
_3	-750.098483	-749.810993	-748.579135	-748.291646
_4	-750.098287	-749.810724	-748.578933	-748.291370
_5	-750.098275	-749.810813	-748.578619	-748.291158
_6	-750.098187	-749.810728	-748.578602	-748.291143
_7	-750.098354	-749.810784	-748.578701	-748.291130
_8	-750.098321	-749.810782	-748.578631	-748.291093
_9	-750.098156	-749.810679	-748.578497	-748.291020
_10	-750.098258	-749.810774	-748.578476	-748.290992
P252				-747.900952
_1	-749.689884	-749.414222	-748.177148	-747.901487
_2	-749.689849	-749.414331	-748.176667	-747.901149
_3	-749.694038	-749.418460	-748.176011	-747.900434
_4	-749.694057	-749.418463	-748.176006	-747.900413
_5	-749.689136	-749.413491	-748.175009	-747.899363
_6	-749.691767	-749.416126	-748.174752	-747.899111
_7	-749.689797	-749.414179	-748.171490	-747.895872
P252-Me⁺				-787.463460
_1	-789.403837	-789.085960	-787.781904	-787.464027
_2	-789.403320	-789.085483	-787.780530	-787.462693
_3	-789.403258	-789.085373	-787.780432	-787.462548
_4	-789.403216	-789.085427	-787.780197	-787.462409
N1 - N17	Y. Wei, N. Sastry, H. Zipse, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2008 , <i>130</i> , 3473–3477.			
N18	-747.023621	-746.907929	-745.837376	-745.721684
N18-Me⁺	-786.674018	-786.513602	-785.373150	-785.212734
N19	-287.482382	-287.358317	-286.792454	-286.668388
N19-Me⁺	-327.140129	-326.971064	-326.334211	-326.165145
N20	-326.783128	-326.629693	-325.988643	-325.835208
N20-Me⁺	-366.444688	-366.246351	-365.534006	-365.335669
N21				-400.873952
_1	-401.959810	-401.800424	-401.033529	-400.874143
_2	-401.956669	-401.797572	-401.030996	-400.871899
N21-Me⁺	-441.625270	-441.420870	-440.581444	-440.377044
N21	-707.722496	-707.636831	-706.634231	-706.548567

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
N21-Me ⁺	-747.389626	-747.260477	-746.185989	-746.056839
N22	-362.665505	-362.535853	-361.835507	-361.705855
N22-Me ⁺	-402.350844	-402.177524	-401.402582	-401.229262
N23	-303.519725	-303.407324	-302.816918	-302.704517
N23-Me ⁺	-343.213588	-343.057358	-342.390355	-342.234125
N24	C. Lindner, R. Tandon, Y. Liu, B. Maryasin, H. Zipse, <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2012 , <i>10</i> , 3210–3218.			
N24-Me ⁺				
N25	-749.387309	-749.093090	-747.581396	-747.287177
N25-Me ⁺	-789.033425	-788.695362	-787.126335	-786.788272
N26	Y. Wei, N. Sastry, H. Zipse, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2008 , <i>130</i> , 3473–3477.			
N26-Me ⁺	Y. Wei, N. Sastry, H. Zipse, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2008 , <i>130</i> , 3473–3477.			
N27	-95.813081	-95.744235	-95.581368	-95.512522
N27-Me ⁺	-135.479017	-135.364861	-135.129746	-135.015590
N28	-135.105880	-135.007566	-134.762063	-134.663749
N28-Me ⁺	-174.779435	-174.636053	-174.323314	-174.179932
N29				-212.984070
_1	-213.698589	-213.541330	-213.141523	-212.984264
_2	-213.697397	-213.540150	-213.139297	-212.982050
N29-Me ⁺	-253.377344	-253.174990	-252.712316	-252.509962
N30				-252.146550
_1	-252.996188	-252.808995	-252.334172	-252.146979
_2	-252.995944	-252.808694	-252.333789	-252.146538
_3	-252.995178	-252.807876	-252.332530	-252.145229
_4	-252.995391	-252.808165	-252.332439	-252.145213
N30-Me ⁺				-291.675000
_1	-292.677368	-292.444963	-291.907694	-291.675289
_2	-292.676595	-292.444289	-291.906567	-291.674261
_3	-292.672945	-292.440724	-291.903148	-291.670927
N31				-252.145735
_1	-252.995927	-252.808640	-252.333345	-252.146058
_2	-252.995727	-252.808459	-252.332791	-252.145523
_3	-252.994565	-252.807404	-252.330674	-252.143514
_4	-252.991819	-252.804538	-252.329100	-252.141819
N31-Me ⁺				-291.672929
_1	-292.675765	-292.443554	-291.905198	-291.672987
_2	-292.671494	-292.439496	-291.900997	-291.669000
N32				-330.470276
_1	-331.590911	-331.343838	-330.718073	-330.471000
_2	-331.590773	-331.343706	-330.718021	-330.470954
_3	-331.590686	-331.343625	-330.717301	-330.470240
_4	-331.590605	-331.343610	-330.717176	-330.470180
_5	-331.590543	-331.343624	-330.717078	-330.470159
_6	-331.590403	-331.343434	-330.716712	-330.469743
_7	-331.590265	-331.343318	-330.716482	-330.469535
_8	-331.590094	-331.343014	-330.716007	-330.468926
_9	-331.589563	-331.342372	-330.716074	-330.468883
_10	-331.588092	-331.341131	-330.715430	-330.468470
N32-Me ⁺				-370.001143
_1	-371.273874	-370.981806	-370.293794	-370.001726
_2	-371.273236	-370.981013	-370.292466	-370.000243
_3	-371.273141	-370.980872	-370.292038	-369.999769
_4	-371.269771	-370.977538	-370.289536	-369.997303
_5	-371.269380	-370.977224	-370.289222	-369.997066
_6	-371.269339	-370.977364	-370.289034	-369.997059
_7	-371.269339	-370.977363	-370.289034	-369.997058
_8	-371.269252	-370.976970	-370.289207	-369.996925
_9	-371.269273	-370.977087	-370.288627	-369.996442
_10	-371.269087	-370.977176	-370.288146	-369.996234
N33				-408.795631
_1	-410.185566	-409.878883	-409.103662	-408.796979
_2	-410.185704	-409.879031	-409.102767	-408.796094
_3	-410.185678	-409.878914	-409.101817	-408.795053

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_4	-410.185686	-409.878910	-409.101811	-408.795035
_5	-410.183956	-409.877272	-409.101416	-408.794732
_6	-410.184805	-409.877978	-409.101500	-408.794673
_7	-410.184127	-409.877117	-409.101577	-408.794566
_8	-410.185389	-409.878732	-409.101005	-408.794348
_9	-410.184164	-409.877022	-409.101410	-408.794269
_10	-410.184149	-409.877354	-409.100760	-408.793964
N33-Me⁺				-448.328715
_1	-449.870978	-449.518782	-448.681516	-448.329320
_2	-449.870378	-449.518140	-448.680574	-448.328337
_3	-449.869446	-449.517336	-448.679143	-448.327033
_4	-449.866543	-449.514467	-448.677263	-448.325187
_5	-449.866338	-449.514332	-448.677139	-448.325133
_6	-449.866288	-449.514044	-448.677081	-448.324838
_7	-449.866425	-449.514245	-448.676885	-448.324706
_8	-449.866041	-449.514242	-448.676211	-448.324412
_9	-449.866420	-449.514071	-448.676713	-448.324365
_10	-449.866011	-449.513778	-448.676423	-448.324191
N34				-291.307341
_1	-292.293268	-292.076150	-291.524989	-291.307870
_2	-292.292433	-292.075168	-291.525054	-291.307789
_3	-292.293010	-292.075865	-291.524285	-291.307141
_4	-292.291647	-292.074475	-291.523312	-291.306140
_5	-292.291646	-292.074394	-291.523129	-291.305877
_6	-292.291059	-292.073795	-291.522687	-291.305422
_7	-292.291874	-292.074767	-291.522127	-291.305020
_8	-292.291300	-292.074310	-291.521819	-291.304828
_9	-292.289336	-292.072131	-291.520965	-291.303760
_10	-292.290415	-292.073189	-291.520979	-291.303752
N34-Me⁺				-330.835192
_1	-331.974036	-331.711866	-331.097678	-330.835508
_2	-331.972716	-331.710593	-331.096728	-330.834604
_3	-331.969849	-331.707793	-331.093748	-330.831692
_4	-331.968717	-331.706672	-331.092804	-330.830759
N35				-408.793788
_1	-410.184098	-409.876925	-409.102082	-408.794908
_2	-410.184928	-409.877821	-409.101916	-408.794809
_3	-410.184510	-409.877368	-409.101949	-408.794808
_4	-410.184654	-409.877595	-409.101852	-408.794793
_5	-410.185610	-409.878789	-409.101527	-408.794706
_6	-410.185490	-409.878599	-409.101551	-408.794660
_7	-410.183463	-409.876341	-409.101223	-408.794101
_8	-410.184412	-409.877224	-409.100856	-408.793668
_9	-410.185302	-409.878505	-409.100463	-408.793665
_10	-410.184527	-409.877347	-409.100828	-408.793649
N35-Me⁺				-448.325569
_1	-449.870241	-449.518227	-448.678830	-448.326816
_2	-449.869066	-449.517027	-448.678061	-448.326023
_3	-449.868996	-449.516910	-448.677873	-448.325787
_4	-449.869588	-449.517561	-448.677444	-448.325417
_5	-449.867835	-449.515801	-448.677228	-448.325194
_6	-449.869532	-449.517485	-448.676977	-448.324930
_7	-449.867863	-449.515524	-448.677031	-448.324692
_8	-449.868233	-449.516193	-448.676494	-448.324454
_9	-449.868314	-449.516180	-448.676489	-448.324355
_10	-449.867850	-449.515301	-448.676903	-448.324354
N36				-330.468969
_1	-331.589781	-331.342595	-330.716844	-330.469658
_2	-331.589775	-331.342605	-330.716821	-330.469651
_3	-331.590641	-331.343640	-330.716626	-330.469624
_4	-331.590397	-331.343413	-330.715857	-330.468873
_5	-331.588659	-331.341341	-330.716129	-330.468811

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_6	-331.589355	-331.342295	-330.715700	-330.468640
_7	-331.589483	-331.342425	-330.715668	-330.468610
_8	-331.589260	-331.342143	-330.715135	-330.468017
_9	-331.589140	-331.342092	-330.714992	-330.467944
_10	-331.589099	-331.341872	-330.714994	-330.467767
N36-Me⁺				-369.997104
_1	-371.271966	-370.979944	-370.289784	-369.997762
_2	-371.270834	-370.978678	-370.289056	-369.996899
_3	-371.270627	-370.978555	-370.288947	-369.996875
_4	-371.269594	-370.977447	-370.288548	-369.996401
_5	-371.267752	-370.975781	-370.285886	-369.993915
_6	-371.267545	-370.975327	-370.286120	-369.993901
_7	-371.266728	-370.974666	-370.285441	-369.993378
_8	-371.266676	-370.974790	-370.285263	-369.993377
_9	-371.266403	-370.974385	-370.285355	-369.993337
_10	-371.266965	-370.974772	-370.285318	-369.993125
N37				-369.630240
_1	-370.887224	-370.610055	-369.908558	-369.631388
_2	-370.888032	-370.611101	-369.908194	-369.631263
_3	-370.886016	-370.608930	-369.907872	-369.630786
_4	-370.885881	-370.608859	-369.907781	-369.630759
_5	-370.886832	-370.609913	-369.907440	-369.630521
_6	-370.886817	-370.609886	-369.907375	-369.630444
_7	-370.887793	-370.610791	-369.907395	-369.630393
_8	-370.886736	-370.609735	-369.907358	-369.630357
_9	-370.886830	-370.609880	-369.907278	-369.630328
_10	-370.887238	-370.610566	-369.906909	-369.630237
N37-Me⁺				-409.158701
_1	-410.569638	-410.247619	-409.481631	-409.159612
_2	-410.568452	-410.246457	-409.481011	-409.159016
_3	-410.568361	-410.246329	-409.480963	-409.158931
_4	-410.568462	-410.246396	-409.480829	-409.158763
_5	-410.567219	-410.245158	-409.480622	-409.158561
_6	-410.567352	-410.245396	-409.480517	-409.158561
_7	-410.567158	-410.245137	-409.480179	-409.158157
_8	-410.566284	-410.244073	-409.480184	-409.157973
_9	-410.567021	-410.245014	-409.479865	-409.157858
_10	-410.565377	-410.243293	-409.478484	-409.156401
N38				-408.791728
_1	-410.184600	-409.877513	-409.100116	-408.793028
_2	-410.185399	-409.878647	-409.099722	-408.792970
_3	-410.183016	-409.875712	-409.100119	-408.792815
_4	-410.183387	-409.876365	-409.099473	-408.792450
_5	-410.183296	-409.876264	-409.099420	-408.792388
_6	-410.183277	-409.876275	-409.099350	-408.792347
_7	-410.184095	-409.877368	-409.099024	-408.792297
_8	-410.183303	-409.876378	-409.099204	-408.792278
_9	-410.184102	-409.877224	-409.099011	-408.792133
_10	-410.184151	-409.877351	-409.098921	-408.792121
N38-Me⁺				-448.320327
_1	-449.867203	-449.515313	-448.673375	-448.321485
_2	-449.866092	-449.514148	-448.672895	-448.320951
_3	-449.865929	-449.514011	-448.672765	-448.320846
_4	-449.865958	-449.514004	-448.672604	-448.320651
_5	-449.864931	-449.512863	-448.672690	-448.320621
_6	-449.865954	-449.514014	-448.672549	-448.320610
_7	-449.864914	-449.512873	-448.672381	-448.320340
_8	-449.863819	-449.511849	-448.672210	-448.320240
_9	-449.864844	-449.512903	-448.672081	-448.320139
_10	-449.863778	-449.511798	-448.672108	-448.320128
N39	-251.753775	-251.590813	-251.109801	-250.946838
N39-Me⁺	-291.425967	-291.218266	-290.674089	-290.466388

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
N40				-328.071193
_1	-329.105074	-328.906539	-328.269758	-328.071223
_2	-329.100322	-328.901714	-328.264618	-328.066010
N40-Me⁺				-367.587571
_1	-368.774595	-368.531311	-367.831115	-367.587832
_2	-368.773928	-368.530490	-367.831009	-367.587571
_3	-368.772970	-368.529666	-367.829774	-367.586470
N41				-405.193721
_1	-406.454167	-406.220014	-405.427963	-405.193810
_2	-406.451066	-406.216817	-405.424634	-405.190385
N41-Me⁺				-444.709158
_1	-446.121673	-445.842894	-444.988334	-444.709555
_2	-446.120928	-445.841935	-444.987989	-444.708996
_3	-446.119721	-445.840829	-444.986595	-444.707702
_4	-446.118771	-445.840031	-444.985216	-444.706475
N42				-290.113868
_1	-291.059244	-290.865696	-290.307530	-290.113982
_2	-291.055574	-290.862043	-290.303559	-290.110028
_3	-291.056453	-290.862761	-290.303658	-290.109966
N42-Me⁺				-329.640741
_1	-330.738860	-330.500298	-329.879303	-329.640741
N43				-406.405932
_1	-407.715774	-407.455967	-406.665927	-406.406120
_2	-407.714775	-407.454776	-406.663384	-406.403385
_3	-407.712277	-407.452211	-406.661601	-406.401535
_4	-407.710719	-407.450701	-406.660480	-406.400461
N43-Me⁺				-445.936305
_1	-447.399388	-447.094446	-446.241647	-445.936705
_2	-447.398111	-447.093133	-446.240300	-445.935321
_3	-447.397024	-447.092025	-446.239482	-445.934483
N44				-522.695317
_1	-524.368105	-524.041893	-523.021854	-522.695641
_2	-524.366997	-524.040613	-523.021511	-522.695127
_3	-524.367400	-524.041156	-523.020039	-522.693795
N44-Me⁺				-562.229704
_1	-564.054814	-563.683523	-562.601455	-562.230164
_2	-564.054215	-563.683160	-562.600734	-562.229679
_3	-564.054762	-563.683237	-562.600932	-562.229407
_4	-564.052764	-563.681497	-562.599189	-562.227921
_5	-564.051778	-563.680117	-562.598155	-562.226493
_6	-564.051049	-563.679423	-562.597890	-562.226264
_7	-564.050224	-563.678864	-562.596640	-562.225280
N45				-329.303502
_1	-330.381938	-330.157303	-329.528223	-329.303588
_2	-330.379618	-330.154953	-329.524800	-329.300136
N45-Me⁺				-368.831571
_1	-370.062714	-369.793206	-369.101276	-368.831768
_2	-370.062896	-369.793025	-369.101090	-368.831218
N46				-484.781877
_1	-486.359540	-486.037627	-485.104463	-484.782550
_2	-486.359685	-486.037716	-485.104124	-484.782155
_3	-486.357126	-486.035235	-485.102881	-484.780990
_4	-486.356960	-486.034845	-485.103070	-484.780955
_5	-486.354822	-486.032768	-485.101692	-484.779638
_6	-486.358179	-486.036287	-485.101393	-484.779501
_7	-486.358312	-486.036416	-485.101302	-484.779406
_8	-486.358583	-486.036823	-485.101145	-484.779385
_9	-486.358501	-486.036450	-485.100901	-484.778850
_10	-486.355784	-486.033529	-485.100684	-484.778429
N46-Me⁺				-524.316146
_1	-526.045644	-525.678413	-524.683880	-524.316649
_2	-526.042269	-525.675353	-524.681120	-524.314204
_3	-526.042077	-525.675112	-524.680828	-524.313863

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)		
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈	
N47	_4	-526.042178	-525.674786	-524.681035	-524.313643
	_5	-526.042141	-525.674560	-524.681039	-524.313459
	_6	-526.041167	-525.673923	-524.679665	-524.312421
N47	_1	-642.338217	-641.919158	-640.681075	-640.262016
	_2	-642.337871	-641.919008	-640.680192	-640.261330
	_3	-642.337862	-641.918834	-640.679975	-640.260947
	_4	-642.337800	-641.918761	-640.679960	-640.260921
	_5	-642.337746	-641.918573	-640.680089	-640.260916
	_6	-642.334373	-641.915045	-640.679991	-640.260663
	_7	-642.334332	-641.914964	-640.679825	-640.260457
	_8	-642.334062	-641.914550	-640.679152	-640.259640
	_9	-642.333917	-641.914441	-640.679080	-640.259604
	_10	-642.332889	-641.913685	-640.676753	-640.257549
N47-Me ⁺				-679.794586	
N48	_1	-682.018801	-681.553600	-680.260422	-679.795221
	_2	-682.017798	-681.552843	-680.259826	-679.794870
	_3	-682.018537	-681.553303	-680.260060	-679.794826
	_4	-682.016995	-681.551770	-680.259021	-679.793796
	_5	-682.016279	-681.551145	-680.258310	-679.793177
	_6	-682.015586	-681.550819	-680.257623	-679.792856
	_7	-682.015180	-681.550300	-680.257392	-679.792512
	_8	-682.015540	-681.550414	-680.257233	-679.792107
	_9	-682.015231	-681.550404	-680.256632	-679.791804
	_10	-682.015185	-681.550158	-680.256573	-679.791546
N48				-368.472220	
N48-Me ⁺	_1	-369.684059	-369.428785	-368.727642	-368.472368
	_2	-369.684719	-369.429888	-368.727086	-368.472255
	_3	-369.686046	-369.431270	-368.726909	-368.472133
	_4	-369.682933	-369.428978	-368.723246	-368.469291
N48-Me ⁺	-409.368491	-409.068533	-408.302806	-408.002848	
N49	_1	-564.967778	-564.585188	-563.506872	-563.124282
	_2	-564.970305	-564.588216	-563.505944	-563.123855
	_3	-564.968346	-564.585893	-563.505785	-563.123332
	_4	-564.969986	-564.587792	-563.504543	-563.122349
	_5	-564.969096	-564.586536	-563.504694	-563.122134
N49-Me ⁺				-602.658587	
N50	_1	-604.655480	-604.227524	-603.086652	-602.658696
	_2	-604.651079	-604.223289	-603.082740	-602.654950
	_3	-604.650524	-604.222596	-603.082208	-602.654280
N50-Me ⁺	-760.255685	-759.746185	-758.287841	-757.778341	
N51	_1	-799.930742	-799.375100	-797.863291	-797.307649
	_2	-799.928961	-799.373257	-797.861453	-797.305750
	_3	-799.925739	-799.370019	-797.858622	-797.302902
N51				-407.623739	
N51-Me ⁺	_1	-408.971591	-408.686217	-407.910238	-407.624864
	_2	-408.972656	-408.687566	-407.908490	-407.623400
	_3	-408.971664	-408.686520	-407.908490	-407.623346
	_4	-408.970383	-408.684973	-407.908603	-407.623193
	_5	-408.972488	-408.687426	-407.908255	-407.623192
	_6	-408.970633	-408.685289	-407.908464	-407.623120
	_7	-408.972089	-408.687075	-407.908133	-407.623119
	_8	-408.972355	-408.687286	-407.908169	-407.623100
	_9	-408.972441	-408.687394	-407.908120	-407.623074
	_10	-408.972292	-408.687218	-407.907935	-407.622861
N51-Me ⁺				-447.154063	
N51-Me ⁺	_1	-448.655192	-448.324957	-447.484832	-447.154597
	_2	-448.654008	-448.324028	-447.483726	-447.153746
	_3	-448.654009	-448.323831	-447.483570	-447.153391
	_4	-448.653982	-448.323733	-447.483280	-447.153031

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
N52				
_5	-448.650220	-448.319571	-447.480214	-447.149565
				-446.778957
_1	-448.261578	-447.945889	-447.095517	-446.779828
_2	-448.261770	-447.946271	-447.095239	-446.779739
_3	-448.263034	-447.947834	-447.094332	-446.779132
_4	-448.261205	-447.945978	-447.094342	-446.779115
_5	-448.262995	-447.947762	-447.094178	-446.778945
_6	-448.262905	-447.947798	-447.094034	-446.778927
_7	-448.262831	-447.947670	-447.094014	-446.778852
_8	-448.262633	-447.947412	-447.093446	-446.778224
_9	-448.261824	-447.946615	-447.093056	-446.777847
_10	-448.262010	-447.946670	-447.093033	-446.777693
N52-Me⁺				-486.310923
_1	-487.946535	-487.586309	-486.671769	-486.311543
_2	-487.945042	-487.584876	-486.670045	-486.309879
_3	-487.944582	-487.584498	-486.669550	-486.309466
_4	-487.943351	-487.582950	-486.668347	-486.307946
_5	-487.943269	-487.583242	-486.667415	-486.307388
_6	-487.942795	-487.582486	-486.667497	-486.307187
_7	-487.942849	-487.582218	-486.667781	-486.307150
_8	-487.941923	-487.581738	-486.667191	-486.307006
_9	-487.943252	-487.582661	-486.667525	-486.306934
_10	-487.942232	-487.581724	-486.667126	-486.306618
N53				-252.147704
_1	-252.994007	-252.807082	-252.334954	-252.148029
_2	-252.995120	-252.808395	-252.334284	-252.147559
_3	-252.994629	-252.807839	-252.333770	-252.146979
N53-Me⁺				-291.674762
	-292.674299	-292.442481	-291.906580	
N54				-330.473659
_1	-331.586946	-331.340769	-330.720248	-330.474071
_2	-331.587872	-331.341896	-330.719121	-330.473146
_3	-331.587581	-331.341457	-330.718312	-330.472188
_4	-331.582409	-331.335811	-330.715469	-330.468872
N54-Me⁺				-370.002851
_1	-371.268167	-370.977269	-370.293797	-370.002899
_2	-371.264022	-370.972439	-370.289669	-369.998086
_3	-371.262827	-370.971409	-370.289012	-369.997594
N55				-408.799946
N55-Me⁺				-448.321018
_1	-449.851719	-449.500274	-448.672679	-448.321235
_2	-449.849752	-449.498228	-448.670540	-448.319016
_3	-449.846645	-449.495224	-448.667734	-448.316313
N56				-291.313036
N56-Me⁺				-330.840448
	-331.969170	-331.708094	-331.101524	
N57				-408.791302
N57-Me⁺				-448.317484
	-449.841249	-449.490532	-448.668201	
N58				-526.241030
_1	-528.007710	-527.612937	-526.635957	-526.241184
_2	-528.004695	-527.609840	-526.633418	-526.238563
N58-Me⁺				-565.765719
	-567.681960	-567.242068	-566.205611	
N59				-291.311498
_1	-292.294134	-292.077474	-291.528261	-291.311601
_2	-292.290234	-292.073520	-291.524508	-291.307793
_3	-292.289341	-292.072551	-291.523585	-291.306796
N59-Me⁺				-330.834689
_1	-331.969738	-331.708056	-331.096480	-330.834798
_2	-331.969804	-331.708036	-331.096345	-330.834577
_3	-331.965383	-331.703393	-331.091572	-330.829583
N60				-408.802151
_1	-410.187140	-409.881322	-409.108376	-408.802558
_2	-410.187257	-409.881207	-409.108277	-408.802227
_3	-410.184904	-409.879068	-409.106537	-408.800701

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E _{tot}	H ₂₉₈	E _{tot}	H ₂₉₈
_4	-410.183720	-409.877876	-409.105336	-408.799492
_5	-410.183025	-409.876824	-409.105001	-408.798800
_6	-410.183567	-409.877695	-409.103337	-408.797466
_7	-410.182406	-409.876559	-409.103313	-408.797465
_8	-410.182256	-409.876357	-409.103177	-408.797278
_9	-410.182466	-409.876294	-409.103399	-408.797228
_10	-410.182898	-409.877041	-409.102897	-408.797041
N60-Me⁺				-448.324083
_1	-449.861093	-449.509913	-448.676352	-448.325172
_2	-449.860903	-449.509725	-448.675519	-448.324340
_3	-449.860676	-449.509657	-448.675311	-448.324292
_4	-449.861008	-449.509982	-448.675310	-448.324284
_5	-449.860238	-449.509075	-448.675361	-448.324198
_6	-449.860458	-449.509353	-448.675263	-448.324158
_7	-449.860961	-449.509787	-448.675326	-448.324151
_8	-449.861060	-449.509979	-448.675227	-448.324146
_9	-449.861126	-449.510127	-448.675136	-448.324137
_10	-449.860524	-449.509392	-448.674938	-448.323806
N61				-526.294674
_1	-528.080138	-527.685177	-526.690056	-526.295096
_2	-528.076845	-527.681959	-526.687562	-526.292676
_3	-528.077603	-527.682609	-526.687647	-526.292652
_4	-528.076035	-527.680754	-526.686504	-526.291223
_5	-528.076813	-527.681748	-526.685957	-526.290892
_6	-528.075587	-527.680453	-526.684763	-526.289628
N61-Me⁺				-565.813255
_1	-567.751267	-567.310578	-566.254895	-565.814206
_2	-567.750546	-567.310031	-566.254531	-565.814016
_3	-567.751198	-567.310654	-566.254542	-565.813998
_4	-567.750720	-567.310224	-566.254463	-565.813966
_5	-567.750319	-567.309589	-566.254670	-565.813940
_6	-567.750439	-567.309658	-566.254538	-565.813757
_7	-567.750387	-567.309949	-566.254122	-565.813683
_8	-567.750486	-567.309752	-566.254334	-565.813600
_9	-567.749937	-567.309256	-566.254196	-565.813514
_10	-567.750426	-567.309904	-566.254013	-565.813491
N62				-291.309110
_1	-292.29233	-292.07563	-291.52637	-291.309674
_2	-292.29001	-292.07297	-291.52608	-291.309038
_3	-292.29109	-292.07444	-291.52496	-291.308307
_4	-292.29094	-292.07416	-291.52486	-291.308076
_5	-292.28870	-292.07192	-291.52391	-291.307138
_6	-292.28686	-292.06980	-291.52112	-291.304056
N62-Me⁺				-330.836346
_1	-331.97094	-331.70910	-331.09833	-330.836493
_2	-331.96768	-331.70590	-331.09520	-330.833416
_3	-331.96658	-331.70443	-331.09405	-330.831903
N63				-408.797249
_1	-410.18207	-409.87614	-409.10391	-408.797982
_2	-410.17956	-409.87319	-409.10401	-408.797641
_3	-410.17896	-409.87266	-409.10272	-408.796426
_4	-410.18059	-409.87467	-409.10218	-408.796259
_5	-410.18102	-409.87509	-409.10193	-408.796000
_6	-410.17859	-409.87223	-409.10236	-408.795998
_7	-410.17949	-409.87347	-409.10191	-408.795887
_8	-410.17844	-409.87203	-409.10088	-408.794479
_9	-410.17754	-409.87142	-409.10041	-408.794300
_10	-410.17818	-409.87204	-409.10034	-408.794199
N63-Me⁺				-448.325652
_1	-449.86070	-449.50953	-448.67713	-448.325962
_2	-449.85804	-449.50650	-448.67453	-448.322983
_3	-449.85683	-449.50504	-448.67359	-448.321795

System	B98/6-31G(d)		MP2(FC)/6-31+G(2d,p)//B98/6-31G(d)	
	E_{tot}	H_{298}	E_{tot}	H_{298}
_4	-449.85617	-449.50441	-448.67338	-448.321623
_5	-449.85518	-449.50359	-448.67265	-448.321060
_6	-449.85610	-449.50443	-448.67257	-448.320901
_7	-449.85616	-449.50454	-448.67248	-448.320860
_8	-449.85593	-449.50434	-448.67237	-448.320774
_9	-449.85576	-449.50401	-448.67246	-448.320719
N64	-331.588769	-331.343111	-330.722696	-330.477038
N64-Me⁺	-371.262513	-370.971721	-370.288870	-369.998078
N65				-487.130603
_1	-488.774201	-488.409658	-487.495342	-487.130799
_2	-488.772538	-488.408274	-487.492873	-487.128608
N65-Me⁺				-526.649802
_1	-528.445506	-528.035950	-527.059775	-526.650218
_2	-528.445402	-528.035596	-527.059736	-526.649930
_3	-528.444760	-528.034724	-527.059410	-526.649374
_4	-528.445508	-528.035830	-527.058985	-526.649308
_5	-528.444122	-528.034431	-527.057396	-526.647704
N66	-645.957853	-645.474499	-644.269472	-643.786117
N66-Me⁺				-683.301613
_1	-685.626625	-685.097942	-683.830723	-683.302040
_2	-685.625711	-685.097135	-683.830174	-683.301598
_3	-685.624884	-685.096331	-683.829627	-683.301074
_4	-685.624256	-685.095664	-683.827763	-683.299171
_5	-685.622657	-685.094135	-683.827248	-683.298726
_6	-685.621178	-685.092484	-683.825641	-683.296947
N67	C. E. Müller, P. R. Schreiner, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2011 , <i>50</i> , 6012–6042.			
N67-Me⁺	C. E. Müller, P. R. Schreiner, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2011 , <i>50</i> , 6012–6042.			

Tab. 120 Zur Berechnung der BHCA- und TCA-Werte notwendige Totalenergien (BH = Benzhydryl, TT = Trityl, r = Reaktand, c = Komplex, A/B = separater Basissatz, AB = vollständiger Basissatz).

	P1 (BH)	P5 (BH)	P26 (BH)	P33 (BH)
$E(\text{complex})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-960.583854	-1078.161683	-1544.934756	-1195.738067
$E(\text{LB})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-460.186092	-577.757045	-1044.519484	-695.333489
$E(\text{BH})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-500.236246	-500.233339	-500.229936	-500.229820
$E(\text{LB})_{\text{c}}^{\text{A}}$	-460.176466	-577.746614	-1044.507251	-695.322121
$E(\text{LB})_{\text{r}}^{\text{A}}$	-460.190902	-577.760698	-1044.521476	-695.336484
$E(\text{BH})_{\text{c}}^{\text{B}}$	-500.231339	-500.227592	-500.221621	-500.222764
$E(\text{BH})_{\text{r}}^{\text{B}}$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P59 (BH)	P62 (BH)	P66 (BH)	P69 (BH)
$E(\text{complex})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-1534.212169	-1651.810409	-2911.337791	-1876.956946
$E(\text{LB})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-1033.806072	-1151.397072	-2410.942361	-1376.534951
$E(\text{BH})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-500.234169	-500.236876	-500.235428	-500.240021
$E(\text{LB})_{\text{c}}^{\text{A}}$	-1033.795340	-1151.386813	-2410.932009	-1376.524037
$E(\text{LB})_{\text{r}}^{\text{A}}$	-1033.807304	-1151.399165	-2410.943810	-1376.539446
$E(\text{BH})_{\text{c}}^{\text{B}}$	-500.226420	-500.228956	-500.227584	-500.231967
$E(\text{BH})_{\text{r}}^{\text{B}}$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P72 (BH)	P75 (BH)	P76 (BH)	P77 (BH)
$E(\text{complex})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-1935.002933	-1759.435124	-1303.400234	-1343.003361
$E(\text{LB})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-1434.562048	-1259.020326	-802.976747	-842.596793
$E(\text{BH})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-500.236119	-500.238950	-500.231562	-500.240662
$E(\text{LB})_{\text{c}}^{\text{A}}$	-1434.551025	-1259.008422	-802.965096	-842.585929
$E(\text{LB})_{\text{r}}^{\text{A}}$	-1434.569570	-1259.045037	-803.005409	-842.598952
$E(\text{BH})_{\text{c}}^{\text{B}}$	-500.228062	-500.230603	-500.234460	-500.233858
$E(\text{BH})_{\text{r}}^{\text{B}}$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P78 (BH)	P79 (BH)	P80 (BH)	P83 (BH)
$E(\text{complex})_{\text{c}}^{\text{AB}}$	-1230.182006	-1421.391237	-1460.584086	-1420.167289

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

$E(LB)_c^{AB}$	-729.773756	-920.981562	-960.174950	-919.747146
$E(BH)_c^{AB}$	-500.235853	-500.239620	-500.240279	-500.239684
$E(LB)_c^A$	-729.762634	-920.970523	-960.162422	-919.746091
$E(LB)_r^A$	-729.777017	-920.983004	-960.174950	-919.759576
$E(BH)_c^B$	-500.229311	-500.232432	-500.232971	-500.232375
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P84 (BH)	P85 (BH)	P86 (BH)	P87 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1459.364019	-1498.590334	-1537.791930	-1576.976466
$E(LB)_c^{AB}$	-958.953507	-998.178008	-1037.380205	-1076.562026
$E(BH)_c^{AB}$	-500.239039	-500.236561	-500.235080	-500.237943
$E(LB)_c^A$	-958.942406	-998.166719	-1037.368862	-1076.550367
$E(LB)_r^A$	-958.953942	-998.178646	-1037.380450	-1076.563038
$E(BH)_c^B$	-500.231626	-500.228952	-500.227367	-500.229837
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P89 (BH)	P90 (BH)	P91 (BH)	P95 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1421.393800	-1460.582419	-1460.586782	-1692.202695
$E(LB)_c^{AB}$	-920.985066	-960.176907	-960.176686	-1191.792959
$E(BH)_c^{AB}$	-500.235190	-500.232169	-500.235926	-500.231694
$E(LB)_c^A$	-920.973576	-960.165440	-960.165231	-1191.781566
$E(LB)_r^A$	-920.985314	-960.177552	-960.176936	-1191.793339
$E(BH)_c^B$	-500.227758	-500.224311	-500.228313	-500.223204
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P97 (BH)	P98 (BH)	P99 (BH)	P100 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1151.794274	-1382.197360	-1308.569956	-1386.955661
$E(LB)_c^{AB}$	-651.390861	-881.788684	-808.158887	-886.543010
$E(BH)_c^{AB}$	-500.237209	-500.240106	-500.236206	-500.236332
$E(LB)_c^A$	-651.380329	-881.777697	-808.147488	-886.531390
$E(LB)_r^A$	-651.393617	-881.790710	-808.161715	-886.545569
$E(BH)_c^B$	-500.231280	-500.233088	-500.229411	-500.229353
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P103 (BH)	P106P (BH)	P106N (BH)	N1 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1308.567741	-1515.571737	-1515.760683	-747.960559
$E(LB)_c^{AB}$	-808.156619	-1015.386793	-1015.361850	-247.594057
$E(BH)_c^{AB}$	-500.230688	-500.233631	-500.229519	-500.237197
$E(LB)_c^A$	-808.145131	-1015.374900	-1015.350245	-247.587435
$E(LB)_r^A$	-808.164298	-1015.390461	-1015.390461	-247.589439
$E(BH)_c^B$	-500.223553	-500.225527	-500.220205	-500.230890
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	N2 (BH)	N3 (BH)	N4 (BH)	N5 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-787.163095	-881.559103	-881.563649	-881.572063
$E(LB)_c^{AB}$	-286.791707	-381.182417	-381.180067	-381.182550
$E(BH)_c^{AB}$	-500.236650	-500.224471	-500.235422	-500.232866
$E(LB)_c^A$	-286.785106	-381.174104	-381.172879	-381.175847
$E(LB)_r^A$	-286.787285	-381.185703	-391.176150	-381.179961
$E(BH)_c^B$	-500.230171	-500.216966	-500.228703	-500.226394
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	N6 (BH)	N7 (BH)	N8 (BH)	N9 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-958.779213	-1036.002793	-1013.993578	-674.320470
$E(LB)_c^{AB}$	-458.386428	-535.604024	-513.594853	-173.952281
$E(BH)_c^{AB}$	-500.232034	-500.231059	-500.231299	-500.240129
$E(LB)_c^A$	-458.379754	-535.597151	-513.587823	-173.944626
$E(LB)_r^A$	-458.383909	-535.602480	-513.593044	-173.948666
$E(BH)_c^B$	-500.225449	-500.224190	-500.224444	-500.233287
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	N10 (BH)	N11 (BH)	N12 (BH)	N13 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-791.899339	-828.728177	-844.724435	-902.592591

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

$E(LB)_c^{AB}$	-291.521529	-328.347677	-344.350736	-402.225777
$E(BH)_c^{AB}$	-500.230251	-500.237337	-500.238680	-500.239884
$E(LB)_c^A$	-291.512100	-328.339584	-344.342680	-402.218042
$E(LB)_r^A$	-291.526262	-328.343305	-344.346163	-402.222312
$E(BH)_c^B$	-500.222475	-500.229751	-500.231192	-500.232200
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	N14 (BH)	N15 (BH)	N16 (BH)	N17 (BH)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1287.769727	-961.164553	-1108.388562	-765.184519
$E(LB)_c^{AB}$	-787.397345	-460.761887	-607.987681	-264.805697
$E(BH)_c^{AB}$	-500.238695	-500.220617	-500.231361	-500.234915
$E(LB)_c^A$	-787.388957	-460.753398	-607.980833	-264.799041
$E(LB)_r^A$	-787.392562	-460.754715	-607.990824	-264.803119
$E(BH)_c^B$	-500.230971	-500.212951	-500.224573	-500.228610
$E(BH)_r^B$	-500.293523	-500.293523	-500.293523	-500.293523
	P5 (TT)	P26 (TT)	P33 (TT)	P59 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1308.558534	-1775.321716	-1426.107900	-1764.617433
$E(LB)_c^{AB}$	-577.763428	-1044.520515	-695.332180	-1033.811231
$E(TT)_c^{AB}$	-730.662966	-730.656372	-730.645861	-730.666772
$E(LB)_c^A$	-577.750715	-1044.506509	-695.318070	-1033.798076
$E(LB)_r^A$	-577.760698	-1044.521476	-695.336484	-1033.807304
$E(TT)_c^B$	-730.655419	-730.646353	-730.637243	-730.656674
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	P62 (TT)	P66 (TT)	P69 (TT)	P72 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1882.215855	-3141.744561	-2107.362099	-2165.408792
$E(LB)_c^{AB}$	-1151.402467	-2410.947740	-1376.541389	-1434.568841
$E(TT)_c^{AB}$	-730.666015	-730.667971	-730.665673	-730.665316
$E(LB)_c^A$	-1151.389351	-2410.934805	-1376.527834	-1434.554842
$E(LB)_r^A$	-1151.399165	-2410.943810	-1376.539446	-1434.569570
$E(TT)_c^B$	-730.655689	-730.657715	-730.655220	-730.654605
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	P75 (TT)	P76 (TT)	P77 (TT)	P78 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1989.839883	-1533.806050	-1573.404738	-1612.596041
$E(LB)_c^{AB}$	-1259.029056	-802.984976	-842.602288	-881.793388
$E(TT)_c^{AB}$	-730.667275	-730.665233	-730.659220	-730.657202
$E(LB)_c^A$	-1259.015234	-802.970212	-842.589083	-881.780287
$E(LB)_r^A$	-1259.045037	-803.005409	-842.598952	-881.790710
$E(TT)_c^B$	-730.657864	-730.656287	-730.650436	-730.648322
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	P79 (TT)	P80 (TT)	P85 (TT)	P86 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1651.596041	-1690.983362	-1728.987165	-1768.186917
$E(LB)_c^{AB}$	-881.793388	-960.178752	-998.179848	-1037.380693
$E(TT)_c^{AB}$	-730.657202	-730.657284	-730.661399	-730.662188
$E(LB)_c^A$	-881.780287	-960.165358	-998.166068	-1037.366867
$E(LB)_r^A$	-881.790710	-960.176936	-998.178475	-1037.380450
$E(TT)_c^B$	-730.648322	-730.648067	-730.651509	-730.652095
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-1728.987165	-730.722779
	P89 (TT)	P90 (TT)	P91 (TT)	P97 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1651.787345	-1690.970280	-1690.981178	-1382.193335
$E(LB)_c^{AB}$	-920.985087	-960.180957	-960.176781	-651.396376
$E(TT)_c^{AB}$	-730.663379	-730.665629	-730.663018	-730.658180
$E(LB)_c^A$	-920.971620	-960.167869	-960.163273	-651.383960
$E(LB)_r^A$	-920.985314	-960.177552	-960.176936	-651.393617
$E(TT)_c^B$	-730.653867	-730.656203	-730.653340	-730.650963
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	P100 (TT)	P103 (TT)	N1 (TT)	N2 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1617.352268	-1538.954748	-978.363381	-1017.565636
$E(LB)_c^{AB}$	-886.548059	-808.161343	-247.596077	-286.793763

5.3 Übersichtstabellen der theoretischen Berechnungen

$E(TT)_c^{AB}$	-730.662188	-730.653121	-730.653413	-730.652883
$E(LB)_c^A$	-1037.366867	-808.147632	-247.587867	-286.785583
$E(LB)_r^A$	-1037.380450	-808.164298	-247.5894387	-286.7872853
$E(TT)_c^B$	-730.652095	-730.644375	-730.645523	-730.644904
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	N3 (TT)	N4 (TT)	N5 (TT)	N6 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1111.952050	-1111.966016	-1111.974491	-1189.181542
$E(LB)_c^{AB}$	-381.179767	-381.182357	-381.184764	-458.388664
$E(TT)_c^{AB}$	-730.645988	-730.651836	-730.650907	-730.650584
$E(LB)_c^A$	-381.169398	-381.173546	-381.176366	-458.380275
$E(LB)_r^A$	-381.1857028	-381.1761503	-381.179961	-458.3839094
$E(TT)_c^B$	-730.636229	-730.643295	-730.642706	-730.064224
$E(TT)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	N7 (TT)	N8 (TT)	N10 (TT)	N11 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1266.405582	-1244.396539	-1022.269428	-1059.115265
$E(LB)_c^{AB}$	-535.606338	-513.597122	-291.528533	-328.347512
$E(BH)_c^{AB}$	-730.650268	-730.650213	-730.725998	-730.667349
$E(LB)_c^A$	-535.597766	-513.588301	-291.525214	-328.338104
$E(LB)_r^A$	-535.6024802	-513.593044	-291.5262623	-328.3433046
$E(BH)_c^B$	-730.6413839	-730.641513	-730.722807	-730.658669
$E(BH)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	N12 (TT)	N13 (TT)	N14 (TT)	N15 (TT)
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1075.093754	-1132.964360	-1518.137757	-1191.562910
$E(LB)_c^{AB}$	-344.350344	-402.225284	-787.396297	-460.764772
$E(BH)_c^{AB}$	-730.720873	-730.725662	-730.725763	-730.639311
$E(LB)_c^A$	-344.345414	-402.222130	-787.392801	-460.754007
$E(LB)_r^A$	-344.3461625	-402.2223122	-787.3925616	-460.754715
$E(BH)_c^B$	-730.716202	-730.722318	-730.722392	-730.629330
$E(BH)_r^B$	-730.722779	-730.722779	-730.722779	-730.722779
	N16 (TT)	N17 (TT)		
$E(\text{complex})_c^{AB}$	-1338.790.4223	-978.363381		
$E(LB)_c^{AB}$	-607.990152	-247.596077		
$E(BH)_c^{AB}$	-730.649605	-730.653413		
$E(LB)_c^A$	-607.981575	-247.587857		
$E(LB)_r^A$	-607.9908239	-264.8031187		
$E(BH)_c^B$	-730.641134	-730.645523		
$E(BH)_r^B$	-730.722779	-730.722779		

Tab. 121 Thermische Korrekturen der BHCA- und TCA-Werte.

System	Therm. Korrektur (BHCA) [Hartree]	Therm. Korrektur (TCA) [Hartree]
P1	+0.334412	–
P5	+0.511261	+0.511261
P26	+0.719680	+0.805166
P33	+0.515221	+0.596171
P59	+0.504520	+0.590245
P62	+0.592628	+0.678127
P66	+0.479056	+0.564549
P69	+0.611012	+0.696513
P72	+0.738508	+0.824182
P75	+0.519459	+0.604657
P76	+0.443782	+0.528976
P77	+0.448007	+0.533830
P78	+0.478229	+0.564002
P79	+0.507762	+0.593832
P80	+0.537963	+0.623777

System	Therm. Korrektur (BHCA) [Hartree]	Therm. Korrektur (TCA) [Hartree]
P83	+0.484683	–
P84	+0.515085	–
P85	+0.545976	+0.632068
P86	+0.576206	+0.661787
P87	+0.606185	–
P89	+0.507975	+0.593830
P90	+0.537433	+0.623023
P91	+0.538134	+0.623947
P95	+0.651000	–
P97	+0.448007	+0.476936
P98	+0.451849	–
P99	+0.511910	–
P100	+0.571652	+0.657233
P103	+0.507975	+0.597473
P106 (P)	+0.556583	–
P106 (N)	+0.557494	–
N1	+0.308526	+0.393704
N2	+0.337944	+0.423068
N3	+0.386322	+0.470650
N4	+0.386362	+0.471553
N5	+0.386886	+0.471937
N6	+0.424394	+0.509453
N7	+0.462005	+0.547124
N8	+0.442341	+0.527464
N9	+0.343558	–
N10	+0.433184	+0.515544
N11	+0.419254	+0.503475
N12	+0.407395	+0.489759
N13	+0.399980	+0.482641
N14	+0.410861	+0.493649
N15	+0.473092	+0.557580
N16	+0.488602	+0.573687
N17	+0.320257	+0.405361
BH ⁺	+0.210629	–
TT ⁺	–	+0.296099

5.4 Inhalt der beigelegten DVD

Nachfolgend wird die Ordnerstruktur der beigelegten DVD erklärt, die alle angefertigten quantenchemischen Rechnungen (Einzelpunktberechnungen) enthält.

Ordner	bhca	Berechnungen bzgl. Benzhydrylkationen-Affinitäten (BHCA)
	bsse	Berechnungen bzgl. BSSE-korrigierter Affinitäten
	bh	Unterordner bzgl. BHCA-Werte
	tt	Unterordner bzgl. TCA-Werte
	flp	Berechnungen bzgl. frustrierter Lewis-Paare (FLP)
	mca	Berechnungen bzgl. Methylkationen-Affinitäten (MCA)
	mca_anal	weitergehende Analysen bzgl. der Methylkationen-Affinitäten (MCA)

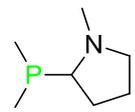
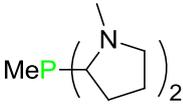
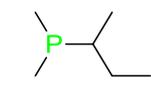
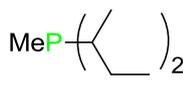
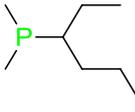
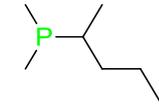
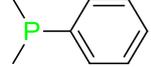
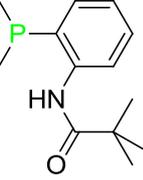
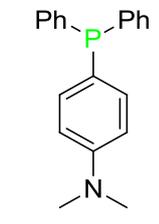
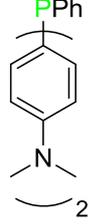
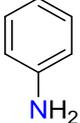
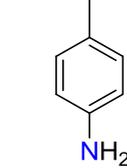
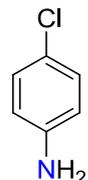
npa	Berechnungen bzgl. Ladungsdichteverteilungen
trityl	Berechnungen bzgl. Tritylkationen-Affinitäten (TCA)

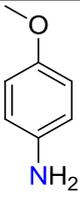
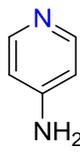
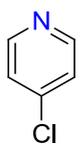
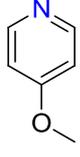
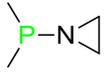
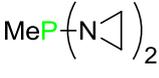
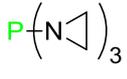
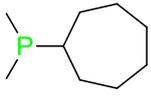
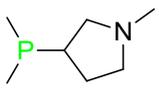
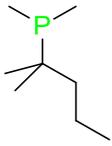
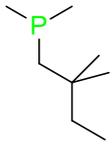
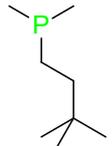
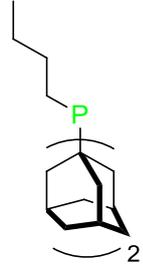
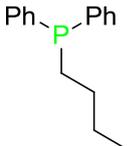
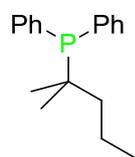
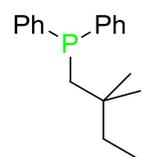
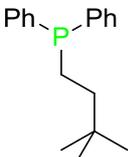
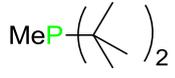
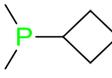
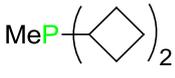
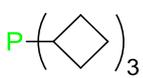
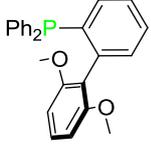
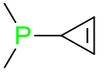
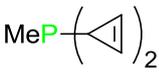
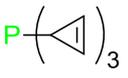
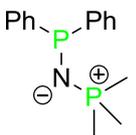
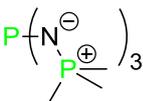
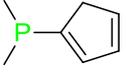
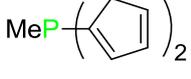
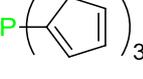
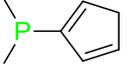
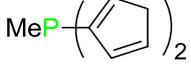
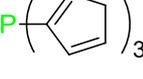
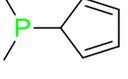
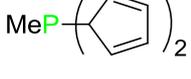
Aus den folgenden Tabellen sind die Abkürzungen der berechneten Systeme zu entnehmen. Diese werden nach einem selbst gewählten System vergeben. Nicht dargestellt werden die jeweiligen kationischen Addukte, deren Namen durch den Suffix -me (MCA), -bh (BHCA) oder -tt (TCA) erweitert sind.

Im Bereich der BHCA- und TCA-Werte existieren Systeme, deren MCA-Werte bereits literaturbekannt sind. In diesen Fällen werden ausschließlich die kationischen Addukte und nicht die neutralen Grundstrukturen berechnet. Letztere sind der Literatur zu entnehmen und sind in nachfolgender Tabelle mit einem Stern gekennzeichnet.

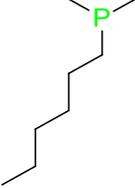
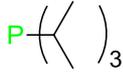
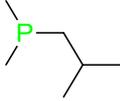
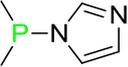
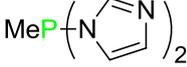
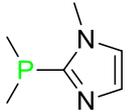
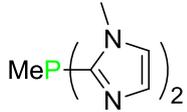
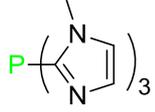
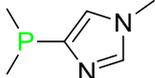
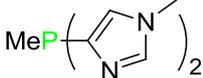
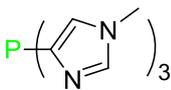
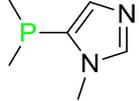
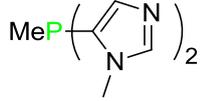
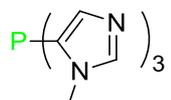
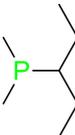
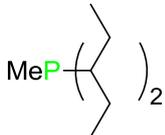
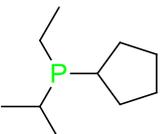
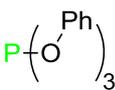
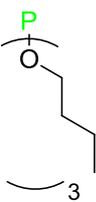
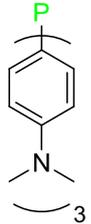
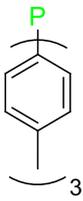
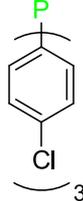
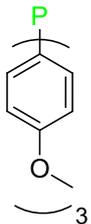
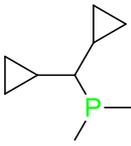
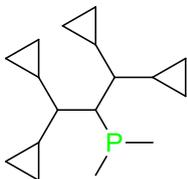
Auf die Angabe der Nummerierung der Lewis Basen, die in der vorliegenden Dissertation Verwendung findet, wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tab. 122 Alphabetisch geordnete Abkürzungen der neutralen Lewis-Basen aller durchgeführten quantenchemischen Berechnungen im Bereich der MCA-Werte.

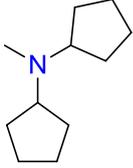
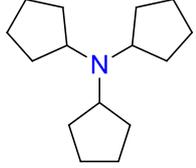
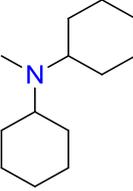
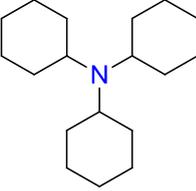
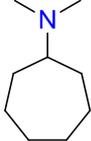
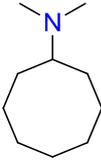
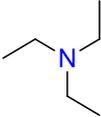
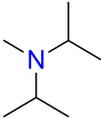
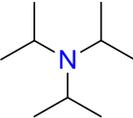
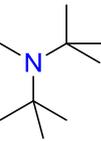
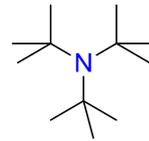
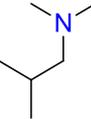
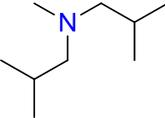
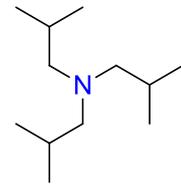
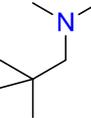
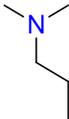
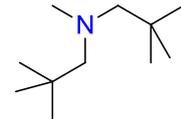
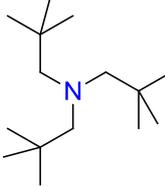
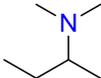
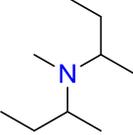
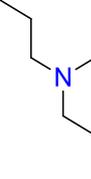
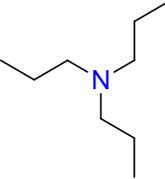
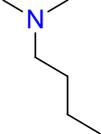
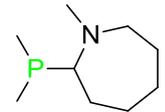
Abk.	System	Abk.	System	Abk.	System
a1		a2		ad	
ada1		aib1		aib2	
aih1		aip1		am1	
am2		am3		am4	
ami1		ami2		ami3	

ami4		ami5		ami6	
ami7		az1		az2	
az3		aze1		b1	
b11		b2		b22	
b33		bel		bm0	
bm11		bm22		bm33	
btbmp		bu1		bu2	
bu3		buch		c1	
c2		c3		con1	
con3		cpd1		cpd2	
cpd3		cpe1		cpe2	
cpe3		cpi1		cpi2	

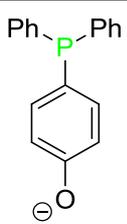
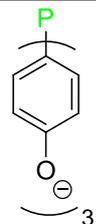
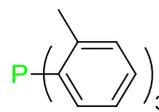
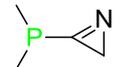
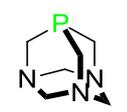
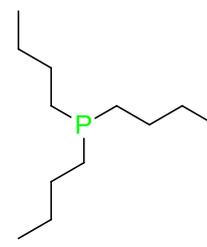
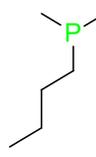
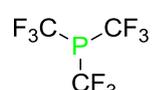
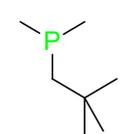
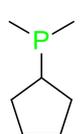
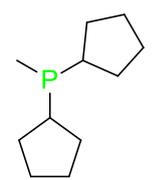
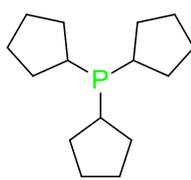
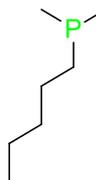
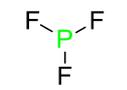
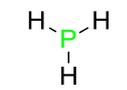
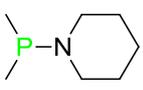
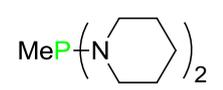
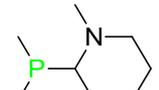
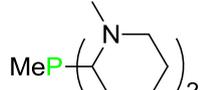
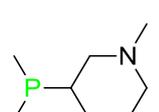
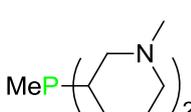
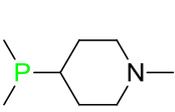
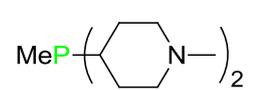
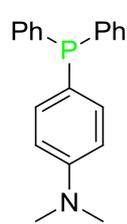
cpi3		d1		d2	
d3		dea1		dea2	
dec1		dimp		dma1	
dma2		dma3		dpa1	
dpia1		dpia2		dpia3	
dpmp		dx		dz	
et1		et2		et3	
ez1		ez2		ez3	
f15		fa1		fa2	
fa3		flo		fu1	
fu2		fu3		heo1	
hep1		hex1		hex2	

hex3		hey1		i1	
i2		i3		ibdmp	
ih1		imi11		imi12	
imi13		imi21		imi22	
imi23		imi41		imi42	
imi43		imi51		imi52	
imi53		ip1		ip2	
jo		k1		k2	
k3		k4		k5	
k6		kno1		kno2	

knox1		knox2		maib1	
mai1		maza1		maza2	
maza3		mazb1		mazb2	
mazb3		mes1		mes2	
mes3		mih1		mip1	
n0		n1		n10	
n11		n13		n14	
n15		n16		n17	
n18		n19		n2	

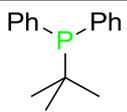
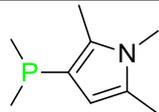
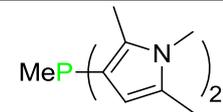
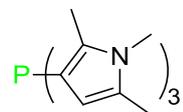
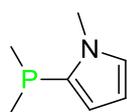
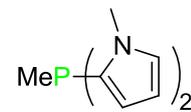
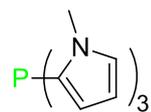
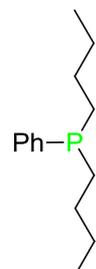
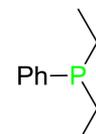
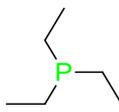
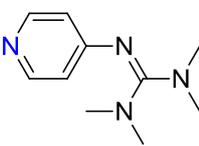
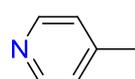
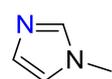
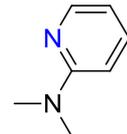
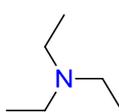
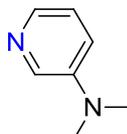
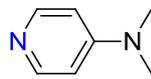
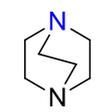
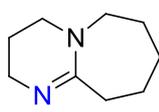
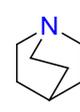
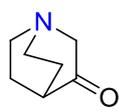
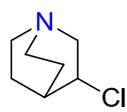
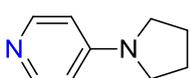
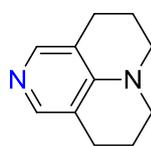
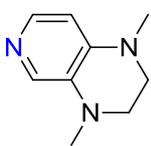
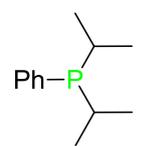
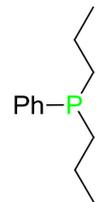
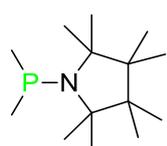
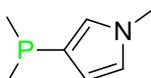
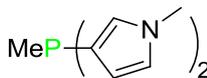
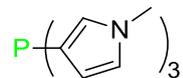
n20		n21		n22	
n23		n24		n25	
n26		n3		n30	
n31		n32		n33	
n34		n35		n36	
n37		n38		n39	
n4		n40		n41	
n42		n43		n5	
n6		n7		n7b1	

n7c1		n7d1		n8	
n9		na51		nad	
nd1		nd2		nd3	
nem1		nem2		new-hex1	
nh1		nh2		nh3	
nme2ph		no1		no23	
np		ns51		ns521	
ns61		nt1		nv1	
nv2		nv3		oc1	
oct1		oh1		ome1	

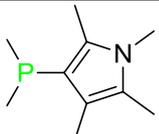
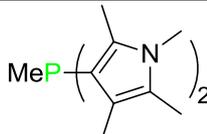
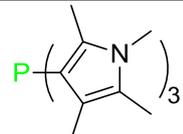
ominus1		ominus3		otol3	
oz1		oz2		oz3	
pad		pbu3		pbume2	
pcf3		pdmp		pe1	
pe2		pe3		pex1	
pf3		ph3		pi1	
pi2		pia1		pia2	
pib1		pib2		pic1	
pic2		pju		pme1	
pme2		pme3		pme3o	

pmebu2		pph3		pr1	
pr2		pr3		pro1	
pro2		pro3		ps11	
ps12		ps21		px	
py1		py2		py3	
pyr1		pyr2		pyr3	
pz		tbdmp		tbtol3	
thia1		thia2		thia3	
thio1		thio2		thio3	
tibp		tol1		tol2	

tpp		tre1		tre2	
tre3		tro1		tro2	
tro3		tru1		tru2	
tru3		ttbp		uz1	
uz2		uz3		x3	
x4		x(x)5		x6	
x7		x8		xad	
xaz		xet		xh	
xi5		xipr		xiz	
xme		xnd		xnet	
xnme		xpe		xpip	
xpr		xpyr		xsbu	

xtbu		xx1		xx2	
xx3		y1		y2	
y3		ybu		yet	
yin0*		yin10*		yin11*	
yin12*		yin13*		yin14*	
yin15*		yin16*		yin1*	
yin2*		yin3*		yin4*	
yin5*		yin6*		yin7*	
yin8*		yin9*		yipr	
yme		ypr		yy1	
z1		z2		z3	

5.4 Inhalt der beigelegten DVD

zz1	zz2	zz3
		

6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Die nachfolgenden Verzeichnisse beziehen sich auf die Kapitel 1 bis 4 der Dissertation, wobei die Beschreibungen z. T. verkürzt bzw. vereinfacht wiedergegeben werden.

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit unverzweigten Substituenten.	22
Tab. 2	Einfluss unverzweigter Substituenten auf den MCA-Wert von Trialkylphosphanen.	24
Tab. 3	MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit cyclischen Substituenten.	24
Tab. 4	Einfluss cyclischer Substituenten auf den MCA-Wert von Trialkylphosphanen.	27
Tab. 5	MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit verzweigten Substituenten.	27
Tab. 6	Einfluss verzweigter Substituenten auf den MCA-Wert von Trialkylphosphanen.	31
Tab. 7	Vergleich der MCA-Werte isomerer Phosphane.	32
Tab. 8	Korrekturfaktoren der empirischen Formel zur Bestimmung von MCA-Werten.	35
Tab. 9	Vergleich der unterschiedlich bestimmten MCA-Werte.	35
Tab. 10	MCA-Werte von Triarylphosphanen.	37
Tab. 11	MCA-Werte von Alkyldiphenyl- und Dialkylphenylphosphanen.	39
Tab. 12	MCA-Werte von Phosphanen mit P-N-Bindung.	41
Tab. 13	BSSE-korrigierte BHCA- und TCA-Werte von Phosphanen.	43
Tab. 14	BSSE-korrigierte BHCA- und TCA-Werte stickstoffzentrierter Lewis-Basen.	45
Tab. 15	R^2 -Werte der Korrelationen der Affinitätswerte mit kinetischen Daten.	47
Tab. 16	Vergleich BSSE-korrigierter und nicht-korrigierter BHCA- und TCA-Werte.	52
Tab. 17	Nucleophilie-Parameter von tri- <i>para</i> -substituierten Triphenylphosphanen.	55
Tab. 18	Nucleophilie-Parameter von <i>para</i> -substituierten Anilinen.	57
Tab. 19	Nucleophilie-Parameter von <i>para</i> -substituierten Pyridinen.	57
Tab. 20	Nucleophilie-Parameter von Alkyldiphenylphosphanen mit unverzweigten Substituenten.	60
Tab. 21	Nucleophilie-Parameter von Alkyldiphenylphosphanen mit verzweigten Substituenten.	62
Tab. 22	Nucleophilie-Parameter von Dialkylphenylphosphanen.	64
Tab. 23	Unterschiedliche Parameter der untersuchten Phosphane und Phosphan-Addukte.	68
Tab. 24	Gemessene Gleichgewichtskonstanten ausgewählter Phosphane.	71
Tab. 25	Ermittelte freie Reaktionsenthalpien ausgewählter Phosphane.	72
Tab. 26	Vergleich von Gleichgewichtskonstanten ausgewählter Phosphane.	74
Tab. 27	Intrinsische Marcus-Barrieren ausgewählter Phosphane.	75
Tab. 28	Kinetische Halbwertszeiten der azaMBH Referenzreaktion von Triphenylphosphan.	80
Tab. 29	Kinetische Halbwertszeiten der azaMBH Referenzreaktion von tri- <i>para</i> -substituierten Triphenylphosphanen.	80
Tab. 30	Kinetische Halbwertszeiten der azaMBH Referenzreaktion von Alkyldiphenylphosphanen mit unverzweigten Substituenten.	83
Tab. 31	Kinetische Halbwertszeiten der azaMBH Referenzreaktion von Alkyldiphenylphosphanen mit verzweigten Substituenten.	84
Tab. 32	Kinetische Halbwertszeiten der azaMBH Referenzreaktion von Dialkylphenylphosphanen.	85
Tab. 33	Kinetische Halbwertszeiten der azaMBH Referenzreaktion von Phosphanen mit heteroatomhaltigen Substituenten.	86

6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tab. 34	Kinetische Halbwertszeiten und maximale Ausbeuten der azaMBH Referenzreaktion mit Michael-Akzeptoren geringer Reaktivität.	90
Tab. 35	Freien Reaktionsenergien der Addition von Katalysatoren an Michael-Akzeptoren.	93
Tab. 36	Kinetische Halbwertszeiten und effektive Geschwindigkeitskonstanten der azaMBH Referenzreaktion mit unterschiedlich substituierten Iminen.	96
Tab. 37	MCA-Werte von Trialkylaminen mit unverzweigten Substituenten.	104
Tab. 38	MCA-Werte von Trialkylaminen mit cyclischen Substituenten.	106
Tab. 39	MCA-Werte von Trialkylaminen mit verzweigten Substituenten.	107
Tab. 40	Unterschiedliche quantenchemische Parameter von Amin- und Phosphan-Modellsystemen.	108
Tab. 41	MCA-Werte von Phosphanen mit acyclischen, stickstoffhaltigen Substituenten und direkter P-N-Bindung.	109
Tab. 42	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclischen-gesättigten, stickstoffhaltigen Substituenten und direkter P-N-Bindung.	110
Tab. 43	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclisch-ungesättigten, stickstoffhaltigen Substituenten und direkter P-N-Bindung.	112
Tab. 44	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclischen, stickstoffhaltigen Substituenten (Ringgröße 3 – 4) ohne P-N-Bindung.	112
Tab. 45	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclisch-gesättigten, stickstoffhaltigen Substituenten (Ringgröße 5 – 6) ohne P-N-Bindung.	113
Tab. 46	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclisch-ungesättigten, stickstoffhaltigen Substituenten (Ringgröße 5) ohne P-N-Bindung.	114
Tab. 47	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclisch-gesättigten, stickstoffhaltigen Substituenten (Ringgröße 7) oder von bicyclischen Phosphanen.	116
Tab. 48	MCA-Werte von Phosphanen mit cyclisch-ungesättigten Substituenten.	117
Tab. 49	MCA-Werte von Phosphanen mit sauerstoff- oder schwefelhaltigen Substituenten.	118
Tab. 50	MCA-Werte von diversen Phosphanen.	120
Tab. 51	Bindungslängen quantenchemisch untersuchter FLP-Komplexe.	123
Tab. 52	Frustrationsenergien quantenchemisch untersuchter FLP-Komplexe.	124
Tab. 53	Unterschiedlich ermittelte Frustrationsenergien.	125
Tab. 54	Vergleich verschiedener Simulationsmodelle.	145
Tab. 55	Übersicht der Referenz-Elektrophile.	145

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Struktur ausgewählter Organokatalysatoren.	5
Abb. 2	Schematisch dargestellte organokatalytische Reaktionszyklen.	6
Abb. 3	Anzahl der Publikationen im Bereich der Organokatalyse.	6
Abb. 4	Generelle Struktur der Chinomethide und Benzhydrylkationen.	9
Abb. 5	Mechanismus der enantioselektiven Aldolreaktion.	10
Abb. 6	Enantioselektive Aldolreaktion nach Raj und Singh.	10
Abb. 7	Reaktionsmechanismus der (aza)MBH Reaktion.	11
Abb. 8	"Doppelte" azaMBH Reaktion nach Shi.	11
Abb. 9	Synthese des Leiocarpin A.	12
Abb. 10	Übersicht über kleine Phosphan-Boran-Komplexe.	13
Abb. 11	Struktur eines Vertreters frustrierter Lewis-Paare.	13

Abb. 12	Anwendungen frustrierter Lewis-Paare.	13
Abb. 13	Durchführung von MCA-Berechnungen.	19
Abb. 14	Energetisch günstigste Konformationen des $PnBu_3$.	20
Abb. 15	Energetische Abfolge der Konformationen des $PnBu_3$.	21
Abb. 16	MCA-Werte von Alkyldimethylphosphanen mit unverzweigten Substituenten.	22
Abb. 17	MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit unverzweigten Substituenten.	23
Abb. 18	MCA-Werte von Alkyldimethylphosphanen mit cyclischen Substituenten.	25
Abb. 19	MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit cyclischen Substituenten.	26
Abb. 20	MCA-Werte von β -verzweigten Alkyldimethylphosphanen.	29
Abb. 21	MCA-Werte von Trialkylphosphanen mit verzweigten Substituenten.	29
Abb. 22	Darstellung von 1,5- <i>syn</i> -Pentan-Wechselwirkungen.	30
Abb. 23	Übersicht der MCA-Werte der Alkyldimethylphosphane.	33
Abb. 24	Nomenklatur an unterschiedlich-substituierten Phosphanen.	34
Abb. 25	Vergleich quantenchemisch bestimmter und empirisch ermittelter MCA-Werte.	36
Abb. 26	Korrelation von σ_{para} -Parametern mit MCA-Werten von tri- <i>para</i> -substituierten Triphenylphosphanen.	39
Abb. 27	MCA-Werte von Alkyldiphenyl- und Dialkylphenylphosphanen.	40
Abb. 28	MCA-Werte verschiedener Klassen von phosphorbasierten Lewis-Basen.	42
Abb. 29	Korrelation von BHCA- und TCA-Werten mit MCA-Werten ausgewählter Phosphane.	44
Abb. 30	Korrelation von Affinitätswerten mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von Methanol an Acrylamid mittels unterschiedlicher Katalysatoren.	46
Abb. 31	Korrelation von Affinitätswerten mit unterschiedlichen kinetischen Studien.	47
Abb. 32	Korrelation der BHCA- und TCA-Werte mit MCA-Werten zahlreicher Lewis-Basen.	48
Abb. 33	Stickstoffbasierte Lewis-Basen mit auffälligen TCA-Werten.	49
Abb. 34	Energetisch günstige Konformationen des DABCO- und Pyridin-Trityladdukts.	49
Abb. 35	Veranschaulichung des BSSE.	50
Abb. 36	Struktur des Benzhydrylkations vor und nach der Reaktion mit Triphenylphosphan.	51
Abb. 37	Schematische Darstellung des Pyramidalisierungswinkel.	51
Abb. 38	Farbigkeit der Referenz-Elektrophile, Nucleophile und Addukte.	53
Abb. 39	Beobachteter und berechneter Abfall der Absorption.	54
Abb. 40	Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten k_{1v} gegen die Nucleophil-Konzentration.	54
Abb. 41	Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen Elektrophilie-Parameter.	55
Abb. 42	Korrelation von Affinitätswerten mit Nucleophilie-Parametern von tri- <i>para</i> -substituierter Triphenylphosphanen.	56
Abb. 43	Korrelation von MCA-Werten mit σ_{para} -Parametern <i>para</i> -substituierter Aniline.	58
Abb. 44	Korrelation kinetischer und quantenchemischer Daten <i>para</i> -substituierter Aniline.	58
Abb. 45	Korrelation von MCA-Werten mit σ_{para} -Parametern <i>para</i> -substituierter Pyridine.	59
Abb. 46	Korrelation von MCA-Werten mit Nucleophilie-Parametern <i>para</i> -substituierter Pyridine.	59
Abb. 47	Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen Elektrophilie-Parameter für Alkyldiphenylphosphane mit unverzweigten Substituenten.	61
Abb. 48	Übersicht der Nucleophilie-Parameter von Alkyldiphenylphosphanen mit unverzweigten Substituenten.	61
Abb. 49	Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen Elektrophilie-Parameter für Alkyldiphenylphosphane mit verzweigten Substituenten.	63

Abb. 50	Vergleich der Nucleophilie-Parameter von Alkyldiphenylphosphanen mit verzweigten Substituenten.	64
Abb. 51	Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen Elektrophilie-Parameter für Dialkylphosphane.	65
Abb. 52	Vergleich der Nucleophilie-Parameter der Dialkylphenylphosphane.	66
Abb. 53	Nucleophilie-Parameter der Phosphane $PPh_{3-n}R_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) für Methyl-, <i>n</i> -Butyl und iso-Propylsubstituenten.	67
Abb. 54	Korrelation unterschiedlicher Affinitätsdaten mit Nucleophilie-Parametern phosphorbasierter Lewis-Basen.	67
Abb. 55	NPA-Ladungsdichteverteilung und Pyramidalisierungswinkel von Phosphanen.	68
Abb. 56	P-C-Bindungslängen und NPA-Ladungsdichteverteilung von Phosphan-Addukten.	68
Abb. 57	Korrelation von NPA-Ladungsdichteverteilungen bzw. C-P-Bindungslängen mit Nucleophilie-Parametern.	70
Abb. 58	Gleichgewichtsreaktion von Phosphanen mit Benzhydrylkationen.	71
Abb. 59	Korrelation des Quotienten Abs/Abs_0 mit dem Quotienten $[Nuc]_t/[E]$.	73
Abb. 60	Korrelation von Affinitätswerten mit freien Reaktionsenthalpien.	74
Abb. 61	Mechanismus der azaMBH Reaktion.	76
Abb. 62	Umsatzkurve der kinetischen Referenzreaktion katalysiert mit 5 mol% PPh_3 .	77
Abb. 63	Verwendetes Simulationsmodell für kinetische Untersuchungen.	78
Abb. 64	Residuen der unterschiedlichen Auswertungsmöglichkeiten.	78
Abb. 65	Auftragung der ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstanten gegen MCA-Werte von Triarylphosphanen.	81
Abb. 66	Korrelation der Katalysatorkonzentrationen mit effektiven Geschwindigkeitskonstanten von Triarylphosphanen.	81
Abb. 67	Korrelation der Geschwindigkeitskonstante k_2 mit MCA-Werten von Triarylphosphanen.	82
Abb. 68	Korrelation der effektiven Geschwindigkeitskonstanten mit Nucleophilie-Parametern aller Phosphane.	88
Abb. 69	Bifunktionelle Phosphane.	88
Abb. 70	Strukturen ausgewählter Michael-Akzeptoren und Pyridine.	89
Abb. 71	Vergleich unterschiedlicher Michael-Akzeptoren: Triphenylphosphan.	91
Abb. 72	Vergleich unterschiedlicher Michael-Akzeptoren: Tri- <i>para</i> -tolylphosphan.	92
Abb. 73	Vergleich unterschiedlicher Michael-Akzeptoren: tricyclisches Pyridin.	92
Abb. 74	Struktur der untersuchten Triphenylpnicogene.	94
Abb. 75	Ergebnisse der kinetisch Untersuchungen an Triphenylpnicogenen.	95
Abb. 76	Zeit-Umsatz-Kurven von dimethylaminosubstituiertem Imin.	96
Abb. 77	Zeit-Umsatz-Kurven aller Imine.	97
Abb. 78	Hammett-Analyse der azaMBH Reaktion.	98
Abb. 79	Lösemittelabhängigkeit der azaMBH Reaktion.	98
Abb. 80	Lösemittelabhängigkeit der azaMBH Reaktion mit Gutmann Akzeptorummern.	99
Abb. 81	Abhängigkeit der kinetischen Halbwertszeiten von <i>para</i> -Nitrophenol.	100
Abb. 82	Bildung des protonierten Intermediats Int. Ib.	101
Abb. 83	^{31}P -NMR-Spektren der mechanistischen Untersuchungen.	101
Abb. 84	Anteil des protonierten Intermediats Int. Ib.	102
Abb. 85	Mechanismus der azaMBH Reaktion mit Co-Katalysator.	103
Abb. 86	Stereoselektive azaMBH Reaktion nach Shi.	103

Abb. 87	MCA-Werte von Alkyldimethylaminen mit unverzweigten Substituenten.	104
Abb. 88	Δ MCA-Werte von Alkyldimethylaminen und -phosphanen.	105
Abb. 89	MCA-Werte von Alkyldimethylaminen mit cyclischen Substituenten.	106
Abb. 90	<i>Gauche</i> -Wechselwirkungen in Aminen mit verzweigten Substituenten.	107
Abb. 91	Pyramidalisierungswinkel in Aminen und Phosphanen.	108
Abb. 92	Struktur eines Ferrocen-Derivats.	108
Abb. 93	MCA-Werte eines thiazolsubstituierten Phosphans.	109
Abb. 94	MCA-Werte von Phosphanen mit (α -)cyclischen, stickstoffhaltigen Substituenten.	111
Abb. 95	Einteilung stickstoffhaltiger, cyclischer Substituenten.	117
Abb. 96	MCA-Werte strukturell ähnlicher Phosphane.	119
Abb. 97	Typischer Vertreter der FLP.	121
Abb. 98	Modellsysteme zur Bestimmung des theoretischen Niveaus für FLP-Berechnungen.	122
Abb. 99	Strukturen ausgewählter Phosphane und Borane.	123
Abb. 100	Struktur des Komplexes aus PPh_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.	124
Abb. 101	Torsionswinkel unterschiedlicher FLP-Komplexe.	125
Abb. 102	Vergleich quantenchemisch bestimmter und empirisch ermittelter MCA-Werte.	131
Abb. 103	Korrelation der BHCA- bzw. TCA-Werte mit MCA-Werten zahlreicher Lewis-Basen.	132
Abb. 104	Korrelation von Affinitätsdaten mit Nucleophilie-Parametern zahlreicher Lewis-Basen.	133
Abb. 105	Struktur zweier Phosphane.	134
Abb. 106	Zeit-Umsatz-Kurven unterschiedlicher Michael-Akzeptoren: Tri- <i>para</i> -tolylphosphan ₃ .	134
Abb. 107	Hammett-Analyse der azaMBH Reaktion.	135
Abb. 108	Mechanismus der azaMBH Reaktion mit Co-Katalysator.	136
Abb. 109	Struktur des Komplexes aus PPh_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.	137
Abb. 110	Potentiell effiziente Katalysatoren für die azaMBH Reaktion.	137
Abb. 111	Referenzreaktion der azaMBH Reaktion.	139
Abb. 112	¹ H-NMR-Spektrum eines kinetischen azaMBH Experiments vor Katalysatorzugabe.	140
Abb. 113	Zuordnung der Signale der azaMBH Referenzreaktion vor Katalysatorzugabe.	140
Abb. 114	Umsatzkurve der azaMBH Referenzreaktion katalysiert mit 5 mol% Triphenylphosphan.	141
Abb. 115	azaMBH Referenzreaktion wenig reaktiver Michael-Akzeptoren.	142
Abb. 116	azaMBH Referenzreaktion mit variierenden Iminen.	142
Abb. 117	Eichgeraden der Referenz-Elektrophilie <i>lil</i> und <i>jul</i> .	147

7. Eigene Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

„Versuche zur Experimentalvorlesung Organische Chemie“

F. Achrainer, F. Barth, C. Draxler, C. Lindner, H. Zipse, in Fertigstellung.

„Bifunctional catalysis in the aza-Morita-Baylis-Hillman Reaction“

C. Lindner, Y. Liu, K. Karaghiosoff, B. Maryasin, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2012/2013**, eingereicht.

„Cation affinity numbers of Lewis Bases“

C. Lindner, R. Tandon, B. Maryasin, E. Larionov, H. Zipse, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1406–1442.

„The aza-Morita-Baylis-Hillman Reaction of Electronically and Sterically Deactivated Substrates“

C. Lindner, R. Tandon, Y. Liu, B. Maryasin, H. Zipse, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3210–3218.

„Methyl cation affinity (MCA) values for phosphanes“

C. Lindner, B. Maryasin, F. Richter, H. Zipse, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1036–1042.

„Tetra- μ_2 -oxido-di- μ_4 -peroxido-tetrakis[diphenylantimony(V)] chloroform disolvate“

R. Betz, C. Lindner, P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m253–m254.

Konferenzbeiträge

Modeling of molecular properties - Heidelberg, 09.10.2011 – 11.10.2011

Modeling chemical and biological (re)activity - Wildbad Kreuth, 04.10.2009 – 07.10.2009

8. Persönliche Daten

Name Christoph Daniel Lindner

Geburtsdatum 11. März 1983

Geburtsort München

Ausbildung

05/2009 – 12/2012 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Zipse

04/2007 – 03/2009 Master of Science Chemie: LMU München

Hauptfächer anorganische und organische Chemie, Nebenfach Polymer- und Farbstoffchemie

10/2003 – 03/2007 Bachelor of Science Chemie und Biochemie: LMU München

Hauptfächer anorganische und organische Chemie, Wahlfach Patentrecht

09/1993 – 06/2002 Abitur: Gymnasium Grafing

09/1989 – 07/1993 Volksschule Kirchseeon

Zivildienst

09/2002 – 06/2003 Berufsförderungswerk München

Berufserfahrung

05/2009 – 12/2012 Assistent für (organisch-)chemische Praktika sowie Dokumentation und Durchführung der Versuche zur Experimentalvorlesung organische Chemie I (LMU München)

10/2007 – 03/2009 Übungsgruppenleiter der Vorlesungen: organische Chemie I und anorganische Chemie I (LMU München)

10/2005 – 07/2006 studentische Hilfskraft im Bereich quantitative und qualitative Analysen chemischer Praktika (LMU München)

08/2005 – 09/2005 Forschungspraktikant Ticona AG (Celanese Corp.) in Kelsterbach (FFM)

01/2004 – 12/2008 Nachhilfelehrer für Chemie, Mathematik und Physik