RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

RUB

CD-Spektren als Sonde für die Phenyl-Torsion in 4-Phenyldihydropyranen

Bachelorarbeit
von
Niklas Sülzner

Betreuer: Prof. Dr. Christof Hättig
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
01. August 2016

Zusammenfassung

Drei mono- und zwei dimethyl-substituierte Derivate des 4-Phenyl-3,6-dihydro-2H-pyrans wurden quantenchemisch untersucht. Ziel war es, den Einfluss der Substituenten auf die CD-Spektren zu klären. Hierzu wurden Konformationsanalysen bezüglich der Ringinversion unter Geometrieoptimierung (MP2/TZVPP), relaxierte Potentialscans bezüglich der Phenyltorsion (MP2/TZVPP) und Berechnung der optischen Übergänge im Bereich von 200 - 320 nm (CC2/aDZ) durchgeführt. Die UV/VIS- und ECD-Spektren wurden durch Boltzmann-Mittelung konstruiert.
Die Konformationsanalyse liefert für jedes Molekül zwei stabile Konformere bzgl. der Ringinversion des Dihydropyrans mit einem Energieunterschied kleiner als 12 kJ/mol. Die Torsionsbarriere der Phenylgruppe war mit 23,8 KJ/mol (Mono-Derivat) bzw. 32,5 kJ/mol (Di-Derivat) maximal für eine Methylgruppe in 3-Position. Im Allgemeinen zeigte jedes Konformer zwei stabile Torsionswinkel mit 30 - 40° und 140 - 150°. Die 3-Methylgruppe dominierte die Potentialscans. In den UV/VIS-Spektren zeigten sich zwei ausgeprägte Maxima, welche auf einen $\pi \rightarrow \pi^*$- (230 nm) und $n \rightarrow \pi^*$-Übergang mit Rydberg-Charakter (200 nm) in der Styrol-Einheit als Chromophor zurückgeführt wurden.
Die Phenyltorsion hatte entscheidenden Einfluss auf die CD-Spektren, da sie die Chiralität des Chromophors bestimmte. Sehr intensive Signale in einem Vorzeichenbereich indizierten eine hohe Energiebarriere für die Phenyltorsion. Für Strukturen mit einer hohen Flexibilität (geringere Barriere) verzeichnete das CD-Spektrum dagegen einen wechselhaften Verlauf mit Vorzeichenwechsel.

Abstract

Three mono- and two disubstituted derivatives of the 4-phenyl-3,6-dihydro-2H-pyran were investigated quantum chemically. The aim was to investigate the effect of the substituents on CD spectra. Therefore, conformational analyses regarding ring inversion of the dihydropyran by use of geometry optimizations (MP2/TZVPP), relaxed potential scans relating to phenyl torsion (MP2/TZVPP) and calculations for the optical excitations on the interval 200 - 320 nm (CC2/aDZ) had been performed. The UV/VIS and ECD spectra were computed by use of Boltzmann weights.
The conformational analysis exhibited two stable conformations with regard to ring inversion for each molecule with an energy difference less than 12 kJ/mol. The energy barrier for the phenyl torsion was maximum for the methyl group in a 3-position at the ring: 23,8 KJ/mol (mono derivate) and 32,5 kJ/mol (di derivative) respectively. It was shown that in general each conformer possessed two stable torsion angles, one at 30 - 40° and the other one at 140 - 150°. The 3-methyl group was shown to dominate the potential scans. Considering the UV/VIS spectra, two strong absorption bands appeared. They had been traced back to the styrene entity as the chromophore and were reduced to a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (230 nm) and a $n \rightarrow \pi^*$ transition with Rydberg character (200 nm) respectively.
As a main consequence phenyl torsion determines the chirality of the chromophoric group and has an intense influence on the CD Spectra. Very intense CD signals with a constant sign indicate a great energy barrier for phenyl torsion. Structures with higher flexibility – a lower barrier – display CD spectra with an alternating path of the curve.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**
2.1 UV/VIS-Spektroskopie . . . 3
2.1.1 Anregungen durch Licht im UV/VIS-Bereich . . . 3
2.1.2 BO-Näherung und Franck-Condon-Prinzip . . . 3
2.1.3 Zerfall elektronisch angeregter Zustände . . . 4
2.1.4 Betrachtung über Molekülorbitale . . . 5
2.1.5 Quantifizierung der Absorptionsstärke . . . 7
2.2 Zirkulardichroismus . . . 7
2.2.1 Polarisation von Licht . . . 7
2.2.2 Wechselwirkung von zirkular polarisiertem Licht und Materie . . . 9
2.2.3 CD-Spektroskopie: Quantifizierung . . . 10
2.2.4 Rosenfeld-Gleichung . . . 10
2.3 Boltzmann-Verteilung . . . 11
2.4 Verwendete quantenchemische Methoden . . . 11
2.5 Vorstellung der Moleküle . . . 13

3 Technische Details **15**
3.1 Bestimmung der stabilen Konformere . . . 15
3.2 Berechnung der Potentialhyperflächen . . . 15
3.3 Berechnung der UV/VIS- und CD-Spektren . . . 15

4 Ergebnisse und Auswertung **16**
4.1 Resultate der Konformationsanalyse . . . 16
4.1.1 Betrachtung der monosubstituierten Derivate . . . 16
4.1.2 Betrachtung der disubstituierten Derivate . . . 19
4.1.3 Einfluss der Substituenten . . . 21
4.2 Analyse der UV/VIS-Spektren . . . 22
4.2.1 Betrachtung der 1D-UV/VIS-Spektren . . . 22
4.2.2 Betrachtung der 2D-UV/VIS-Spektren . . . 25
4.3 Analyse der CD-Spektren . . . 26
4.3.1 Analyse der 1D-CD-Spektren . . . 26
4.3.2 Analyse der 2D-CD-Spektren . . . 30

5 Zusammenfassung und Ausblick **33**

6 Anhang **34**

Literaturverzeichnis **36**

1 Einleitung

Enantiomere sind inkongruente Moleküle, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sie besitzen eine überaus große Bedeutung in der Chemie. Als ein Hauptgrund ist das wachsende Interesse, biochemische Prozesse zu verstehen und diese gezielt zu beeinflussen, zu nennen, denn die molekularen Bestandteile der Natur sind im Wesentlichen chiral aufgebaut – sie treten in einem (oder beiden) Enantiomeren auf. Entscheidend ist, dass die Enantiomere unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften für die Wechselwirkung in chiraler Umgebung haben, sodass das Interesse oft nur einer der beiden Formen gilt.
Bereits früh wurde herausgefunden, dass Stereochemie und Geruch von (organischen) Substanzen in einem engen Zusammenhang stehen [1]. Insbesondere fiel auf, dass die Gerüche der Enantiomeren eines Moleküls mitunter sehr unterschiedlich ausfallen können, was als „Enantiomerenproblem“ bezeichnet wird [2, 3, 4]. Beispielsweise riecht das (*R*)-Carvon nach Grüner Minze, sein (*S*)-Enantiomer nach Kümmel; das (*S*)-Limonen wird terpentinartig wahrgenommen und das (*R*)-Enantiomer duftet nach Orangen [3]. Hinzu kommt, dass der genaue Mechanismus für die Wahrnehmung von Gerüchen immer noch nicht aufgeklärt ist. Bislang existieren zwei ausgearbeitete, einander gegenüberstehende Theorien zur Wahrnehmung von Gerüchen: Dyson [5] und Wright [6, 7, 8] sehen die Schwingungsfrequenzen eines Duftmoleküls im IR-Bereich als Ursache des Geruchs. Nach Turin [9] ist die molekülspezifische induzierte Anpassung eines olfaktorischen Rezeptors durch Binden des Moleküls dafür verantwortlich.
Über diese beiden Theorien, *vibrational theory of olfaction* (Dyson, Wright) und *shape theory of olfaction* (Turin), wurde kürzlich heftig debattiert [10, 11]. Im Mittelpunkt der Argumentation für und wider einer der beiden Theorien steht die Untersuchung deuterierter Duftstoffe. Unter den natürlich vorkommenden Duftstoffen zeigt eine Reihe von ihnen eine chemische Verwandtschaft zu den 4-Phenyldihydropyranen (z. B. Rosenoxid, Neroloxid).
In dieser Arbeit sollen fünf Derivate des 4-Phenyldihydropyrans quantenchemisch hinsichtlich ihrer UV/VIS- und ECD-Spektren untersucht werden, um den Einfluss der Substituenten auf diese Spektren besser zu verstehen. Um die Rotation um die Phenyl-Dihydropyran-Bindung bei der Berechnung der CD-Spektren zu berücksichtigen, wird der Boltzmann-Ansatz [12] benutzt, nach welchem die Spektren auf Basis einer vorherigen Konformationsanalyse und energetischen Wichtung konstruiert werden. Im Fokus liegt die Frage, wie die Substituenten die Torsion der Phenylgruppe (Drehung um die C-C-Einfachbindung) einschränken und wie sie untereinander wechselwirken. Durch Betrachtung der CD-Spektren soll ein Zusammenhang zu den konformativen Zuständen hergestellt werden. Der Zirkulardichroismus (CD) ist eine Eigenschaft chiraler Moleküle. Mit Kenntnis der abzuleitenden Zusammenhänge wäre es möglich, aus experimentell ermittelten CD-Spektren (verwandter) Verbindungen Rückschlüsse über deren Chiralität und Konformationen zu treffen.
Um die CD-Spektren der vorgestellten Moleküle zu berechnen und diese vergleichend zu interpretieren, werden theoretische Grundlagen über UV/VIS-Spektren, Zirkulardichrois-

mus (CD), die Boltzmann-Verteilung sowie die verwendeten Methoden benötigt. Mit der Behandlung dieser Bereiche beginnt das nachfolgende Kapitel.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 UV/VIS-Spektroskopie

2.1.1 Anregungen durch Licht im UV/VIS-Bereich

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine Form der Absorptionsspektroskopie. Ein so gemessenes Spektrum zeigt, welches Licht aus dem ultravioletten bis sichtbaren Bereich (200-800 nm) von einem Stoff aufgenommen werden kann. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung (Licht) führt zur Anregung von Molekülen. Ein Molekül kann je nach Energie der Strahlung auf unterschiedliche Arten angeregt werden. Licht aus dem UV/VIS-Bereich regt elektronische Übergänge der Valenzelektronen an. Die Energie E_ν der absorbierten Photonen ist gemäß Planck [13] abhängig von der Frequenz ν des Lichts

$$E_\nu = h\nu \tag{2.1}$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h. Die Energie der Photonen muss gerade der Energiedifferenz ΔE zwischen dem ursprünglichen Energieniveau (gewöhnlich der Grundzustand) und dem energetisch höher liegenden Niveau entsprechen.

2.1.2 BO-Näherung und Franck-Condon-Prinzip

Wegen der Kopplung von vibratorischen und elektronischen Übergängen, sind experimentell keine reinen elektronische Spektren zugänglich. Für das Verständnis vibronischer (elektronischer und vibratorischer) Übergänge ist das Franck-Condon-Prinzip zentral, welches seinerseits auf der Born-Oppenheimer(BO)-Näherung basiert. Gemäß der BO-Näherung [14] kann die Bewegung der Elektronen eines Atoms/Moleküls als näherungsweise unabhängig von der Kernbewegung angesehen werden. Grund dafür ist, dass die Elektronen wegen ihrer deutlichen geringeren Masse ($\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1000}$) viel größere Geschwindigkeiten und damit höhere kinetische Energien aufweisen als die Atomkerne. Die Kerne erfahren lediglich das zeitlich gemittelte Potential der Elektronen. Die Gesamtwellenfunktion Ψ kann damit in guter Näherung als Produkt einer elektronischen Wellenfunktion $\psi^{(el)}(\vec{r};\vec{R})$ und einer Kernwellenfunktion $\phi^{(nuc)}(\vec{R})$ angesetzt werden

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) \approxeq \Psi^{(BO)}(\vec{r},\vec{R}) = \psi^{(el)}(\vec{r};\vec{R}) \cdot \phi^{(nuc)}(\vec{R}). \tag{2.2}$$

Die Kernwellenfunktion hängt nur von den Kernkoordinaten $\vec{R}$ ab, die elektronische Wellenfunktion neben den Elektronenkoordinaten $\vec{r}$ auch parametrisch von $\vec{R}$.
$\phi^{(nuc)}(\vec{R})$ ist über die Kern-Schrödinger-Gleichung bestimmt

$$\hat{H}^{(nuc)}\phi^{(nuc)}(\vec{R}) = (\hat{T}^{(nuc)} + E^{(el)}(\vec{R}))\phi^{(nuc)}(\vec{R}) = E^{(nuc)}\phi^{(nuc)}(\vec{R}), \tag{2.3}$$

wobei die Energie der Elektronen als Potential für die Kernbewegung eingeht.
Franck und Condon machten die Annahme [15, 16], dass sich bei elektronischen Übergängen gemäß der BO-Näherung die Kernpositionen nicht ändern, sodass die Übergänge im

Potentialdiagramm vertikal verlaufen. Für vibronische Übergänge ergibt sich als Konsequenz, dass die Intensität eines Übergangs durch das Überlappintegral der Kernwellenfunktionen, also die Vibrationszustände $i,\ f$, bestimmt ist. Der Proportionalitätsfaktor

$$|S|^2 = \langle \phi_f(\vec{R}) | \phi_i(\vec{R}) \rangle \tag{2.4}$$

wird auch als Franck-Condon-Faktor bezeichnet.
$|S|^2$ ist typischerweise für diejenigen Schwingungsniveaus am größten, deren Energie ungefähr auf der gleichen Höhe liegt, wie der Franck-Condon-Punkt, an dem die vertikale Linie vom Grundzustandsminimum die Potentialkurve des angeregten Zustands schneidet. Daher können die Maxima in Absorptionsspektren näherungsweise den vertikalen Anregungsenergien gleichgesetzt werden. Dies wird auch in dieser Arbeit verwendet.

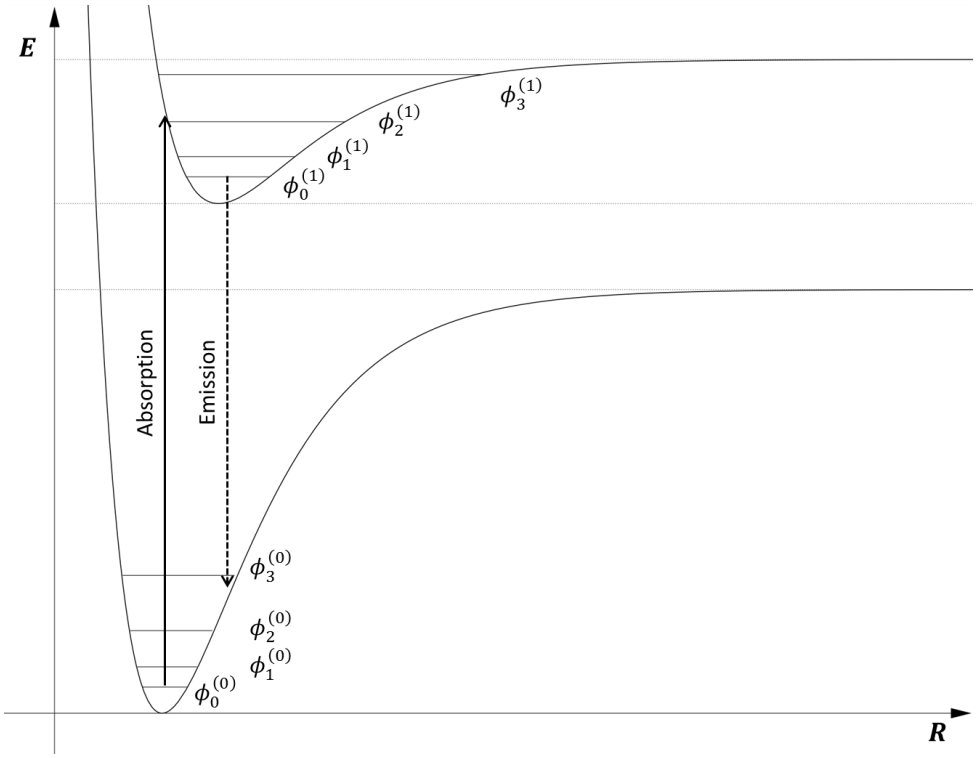


Abbildung 2.1: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips für vibronische Übergänge. Potentialkurven für den elektronischen Grundzustand (0) und einen angeregten Zustand (1) mit zugehörigen Kernwellenfunktionen $\phi_i^{(0)}, \phi_f^{(1)}$.

2.1.3 Zerfall elektronisch angeregter Zustände

Im Folgenden sollen nur Moleküle mit closed-shell Konfiguration betrachtet werden. Da alle beteiligten Orbitale vollständig besetzt oder unbesetzt sind, ist der Grundzustand ein Singulett. Ist weiterhin der Gesamtspin eine gute Quantenzahl zur Beschreibung des Zustandes, wie im Falle von Verbindungen der leichteren Elemente, so sind bei der Absorption von Licht nur Übergänge in angeregte Singulett-Zustände ($\Delta S = 0$) erlaubt.. Die Desaktivierung der angeregten Singulett-Zustände erfolgt, sofern strahlende Prozesse wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz nicht relevant sind, strahlungslos und in zwei Schritten (Vgl. [17]). Zunächst geht das Molekül aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch

angeregten Zustands durch innere Umwandlung (*internal conversion*, IC) in einen angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes über. Aus diesem kann die überschüssige Energie durch vibronische Relaxation (VR) abgegeben werden. Das Molekül befindet sich schließlich wieder im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes. Ist die Relaxation mit der Emission von sichtbarem Licht verbunden, so handelt es um einen strahlenden Übergang. Die strahlende Desaktivierung eines angeregten Singulett-Zustands wird als Fluoreszenz bezeichnet. Bei der Phosphoreszenz geht das System zunächst durch Spinumkehr (*intersystem crossing*, ISC) in einen metastabilen Triplett-Zustand über und relaxiert anschließend unter Abgabe eines Photons. Da ISC bei vernachlässigbaren relativistischen Effekten quantenmechanisch verboten ist, hat der Triplett-Zustand eine hohe Lebensdauer, die Phosphoreszenz ist ein langsamer Prozess. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2.2 veranschaulicht.

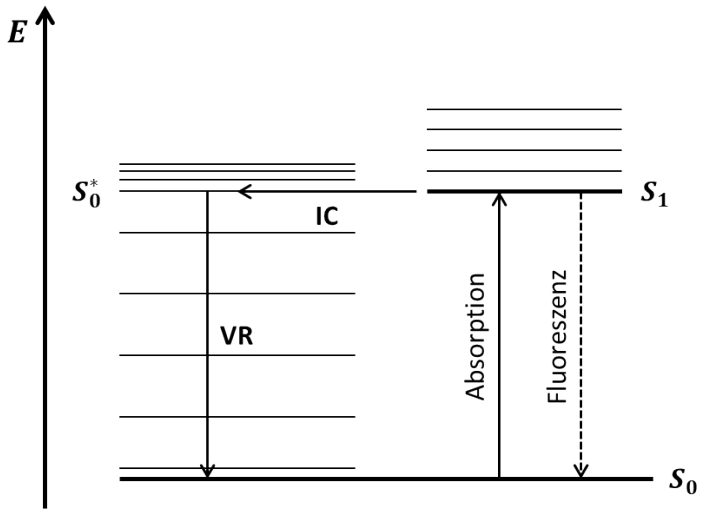


Abbildung 2.2: Verkürztes Jablonksi-Schema für reine Absorptionsprozesse.

2.1.4 Betrachtung über Molekülorbitale

Für die quantenchemische Beschreibung der elektronischen Zustände von Atomen ist der Wellencharakter der Elektronen entscheidend. Die möglichen Zustände eines Elektrons werden dabei durch Wellenfunktionen ϕ_i beschrieben. Im Falle von Atomen heißen sie auch Atomorbitale (AOs). Die Bestimmung erfolgt durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i. \tag{2.5}$$

Hier soll $\hat{H}$ ein effektiver Hamilton-Operator für eine Näherungsmethode (HF, DFT, Hückel-Theorie, etc.) sein, welcher die kinetische Energie $\hat{T}$ der Elektronen und das Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotential $\hat{V}$ beinhaltet. E_i sind die zugehörigen Energien (Eigenwerte) der Wellenfunktionen ϕ (Eigenfunktionen).
Analog kann die elektronische Struktur eines Moleküls über Molekülorbitale (MOs) beschrieben werden. Der gängigste Ansatz zur Konstruktion von MOs aus AOs besteht in einer Linearkombination (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Ein MO Ψ_i wird dann beschrieben über

$$\Psi_i = \sum_\mu c_{i\mu}\phi_\mu, \tag{2.6}$$

wobei über alle Atome μ summiert wird. Die Bestimmung der Koeffizienten $c_{i\mu}$ erfolgt über das Variationsverfahren. Aus der Verteilung der vorhandenen Elektronen auf die MOs ergibt sich eine bestimmte Grenze zwischen unbesetzten und besetzten Orbitalen. Der Abstand zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) stellt eine charakteristische Energiedifferenz dar. Die tiefsten elektronischen Übergänge liegen in diesem Bereich.
Die lichtabsorbierende Gruppe wird auch als Chromophor bezeichnet, da sie für Stoffe, die im sichtbaren Bereich absorbieren, die Farbigkeit (gr. chroma = Farbe) hervorrufen. Für organische Moleküle handelt es sich dabei typischerweise um ein konjugiertes π-System. Die Konjugation von C-C-Doppelbindungen hat zur Folge, dass der HOMO-LUMO-Abstand sinkt und die Übergänge in den sichtbaren Bereich rücken. Die in dieser Arbeit auftauchenden Chromophore weisen eine strukturelle Ähnlichkeit zum Benzol auf. Im Falle von Benzol (siehe Abbildung 2.3) liegen die Übergänge im UV-Bereich, Benzol selbst ist farblos. Wegen seiner 6-π-Elektronen sind die drei untersten π-Orbitale besetzt, die drei höheren unbesetzt. Entlang dieser HOMO-LUMO-Grenze sind elektronische Übergänge möglich.

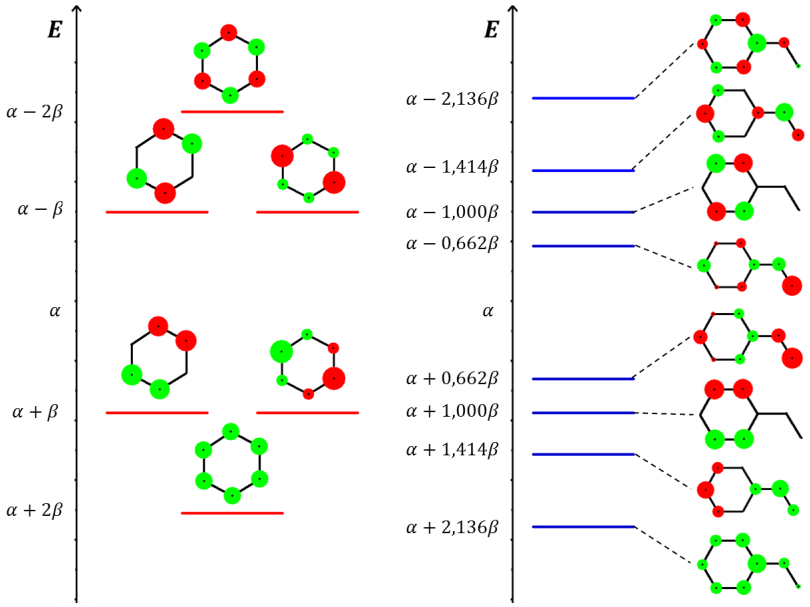


Abbildung 2.3: Grenzorbitale (π-System) von Benzol (links) und Styrol (rechts) nach dem Hückel-Modell, erstellt mit [18].

Die Intensität eines Signals im UV-Spektrum hängt von der Oszillatorstärke (siehe 2.1.5) und damit maßgeblich vom Übergangsdipolmoment ab. Nun sind aber nicht alle elektronischen Anregungen möglich. Eine Aussage über die quantenmechanisch erlaubten Übergänge machen die Auswahlregeln, welche durch Symmetrieüberlegungen abgeleitet werden können. Die Auswahlregeln erfassen die Fälle, in denen das Übergangsmoment ungleich Null ist. Für optische Übergänge von polyatomaren Molekülen sind folgende Regeln besonders wichtig [20]:

1. Spin-Verbot, $\Delta S = 0$: der Gesamtspin darf sich nicht ändern.
2. Laporte-Verbot, $g \leftrightarrow u$: die Parität muss sich ändern.

Beim Styrol sind verglichen mit Benzol zwei weitere C-Atome mit ihren p-Orbitalen am π-System beteiligt, die Aufspaltung ist dadurch etwas größer und die Entartung der Or-

bitale ($\epsilon = \alpha \pm \beta$) ist aufgehoben. Da die D_{6h}-Symmetrie des Benzols beim Styrol gebrochen ist und keine Paritäten mehr zugewiesen werden (kein Inversionszentrum), ist das Laporte-Verbot für die optischen Übergänge unerheblich. Für die HOMO-LUMO-Grenze des Styrols, die verglichen mit Benzol eine geringere Energiedifferenz aufweist, sind damit die Übergänge symmetrie-erlaubt.

2.1.5 Quantifizierung der Absorptionsstärke

Die Quantifizierung der Absorption erfolgt über das Lambert-Beersche Gesetz

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c d. \tag{2.7}$$

Die Extinktion E ist der dekadische Logarithmus des Quotienten aus anfänglicher Intensität I_0 und abgeschwächter Intensität I, ϵ der molare Extinktionskoeffizient, c die Stoffmengenkonzentration und d die Länge des Absorptionswegs (Küvettenbreite). Dieses Gesetz ist für die Auswertung experimenteller Daten wichtig. Für die Berechnung von Spektren interessiert dagegen die Integration eines Absorptionssignals. Der integrierte Absorptionskoeffizient

$$\mathscr{A} = \int_{Bande} \epsilon(\nu) \mathrm{d}\nu, \tag{2.8}$$

ist bei gleicher Linienbreite ein Maß für die Signalintensität und hängt mit dem quantenchemisch zugänglichen Übergangsdipolmoment $|\mu_{fi}|^2$ [21] zusammen

$$\mathscr{A} = \frac{\pi \nu_{fi}}{3\varepsilon_0 \hbar c} L |\mu_{fi}|^2. \tag{2.9}$$

Neben den Naturkonstanten ε_0, $\hbar$, c und L (Avogadro-Konstante) taucht die Frequenz ν_{fi} des Übergangs $i \rightarrow f$ auf. Diese Beziehung kann mit der Oszillatorstärke f wie folgt formuliert werden:

$$f = \frac{4 m_e \nu_{fi}}{3 e^2 \hbar} |\mu_{fi}|^2. \tag{2.10}$$

Durch Berechnung der Oszillatorstärken sind die Signalstärken einer Substanz im UV/VIS-Spektrum zugänglich. Die Lage der Signale ist über die Energiedifferenz der zugehörigen Wellenfunktionen bestimmt. Die eigentliche Aufgabe besteht somit in der Berechnung elektronisch angeregter Zustände und der zugehörigen Übergangsdipolmomente (Oszillatorstärken).

2.2 Zirkulardichroismus

2.2.1 Polarisation von Licht

Zirkulare Polarisation ist als Sonderfall elliptischer Polarisation – neben der linearen – eine der möglichen Polarisationsformen transversaler Wellen, wozu Licht zählt. Beim Licht sind das elektrische Feld (E-Feld) und das dazu senkrechte magnetische Feld (B-Feld bzw. H-Feld) die zeitlich oszillierenden und räumlich propagierenden Störungen der Welle (siehe dazu Abbildung 2.4).
Die Polarisation, also der Schwingungszustand einer vektoriellen Welle, wird im Falle des Lichts meist bezogen auf das E-Feld angegeben, gilt aber immer auch für das B-Feld. Es

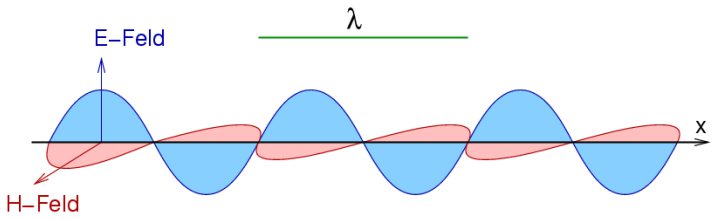


Abbildung 2.4: Elektromagnetische Strahlung als räumlich propagierende Schwingung eines E- und B-Feldes, aus [22].

soll eine Superposition zweier Lichtwellen (mit den Feldvektoren) $\vec{E}_x$ und $\vec{E}_y$ mit Ausbreitungsrichtung entlang der z-Achse betrachtet werden. Dann gilt für die resultierende Lichtwelle

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y = \begin{pmatrix} E_{0,x} \cdot \cos(\omega t - kz) \\ E_{0,y} \cdot \cos(\omega t - kz + \phi) \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.11}$$

Die auftreten Größen sind

$E_{0,x}$, $E_{0,y}$:	Amplituden der Feldvektoren in x-/y-Richtung
$\omega = 2\pi\nu$:	Kreisfrequenz, bestimmt durch die Frequenz ν
$x,\ y,\ z$	Räumliche Koordinaten
t:	Zeit
$k = 2\pi\tilde{\nu}$:	Betrag des Wellenvektors, bestimmt durch Wellenzahl $\tilde{\nu}$.
ϕ:	Phasenverschiebung/-beziehung der Wellen

Bestehen beliebige Amplituden, aber keine beobachtbare Phasenverschiebung, so folgt

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0,x} \cdot \cos(\omega t - kz) \\ E_{0,y} \cdot \cos(\omega t - kz) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0,x} \\ E_{0,y} \\ 0 \end{pmatrix} \cos(\omega t - kz), \tag{2.12}$$

wodurch linear polarisiertes Licht beschrieben wird. Der Feldvektor zeigt eine feste Richtung, oszilliert jedoch mit der Zeit. Linear polarisiertes Licht besitzt damit eine Polarisationsebene, in welcher der Vektor $\vec{E}$ schwingt.
Beim Zirkulardichroismus wird zirkular polarisiertes Licht betrachtet. Dieses kann als Superposition zweier Lichtwellen gleicher Amplitude mit definierter Phasenverschiebung von $\pm 90°$ aufgefasst werden. Die Gleichung (2.11) erhält dann die Form:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_0 \cdot \cos(\omega t - kz) \\ E_0 \cdot \cos(\omega t - kz \pm \frac{\pi}{2}) \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega t - kz) \\ \cos(\omega t - kz \pm \frac{\pi}{2}) \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.13}$$

Wegen der Beziehung $\cos(\omega t - kz \pm \frac{\pi}{2}) = \mp \sin(\omega t - kz)$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\vec{E} = E_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega t - kz) \\ \mp \sin(\omega t - kz) \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.14}$$

Für den Fall $\phi = +\frac{\pi}{2}$ bedeutet dies: in Blickrichtung auf die Lichtquelle – also entgegen der Ausbreitungsrichtung – beschreibt der Vektor des E-Feldes eine Rotation entlang eines Kreises mit Radius E_0 entgegen des Uhrzeigersinns. Diese Polarisationsform wird als

linkszirkular bezeichnet. Analog ergibt sich für $\phi = -\frac{\pi}{2}$ bei gleicher Blickrichtung eine Rotation des Feldvektors im Uhrzeigersinn, was als rechtszirkulare Polarisation bezeichnet wird. Es sei darauf verwiesen, dass die historisch bedingte Bezeichnung unglücklich gewählt wurde, da der Charakter der zirkularen Polarisation besser durch Helizitäten erfasst wird. Nun beschreibt aber gerade das linkszirkular polarisierte (LCP) Licht in Ausbreitungsrichtung eine Rechtsschraube und das rechtszirkular polarisierte (RCP) Licht eine Linksschraube. Die beiden Formen sind in Abbildung 2.5 visualisiert.

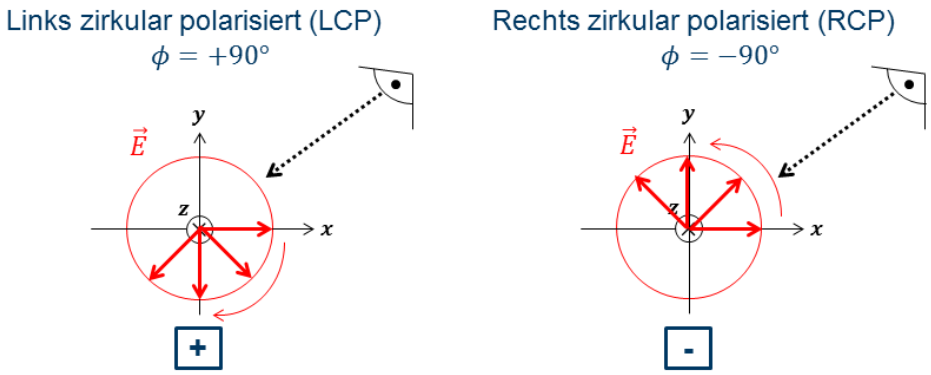


Abbildung 2.5: Links- und rechtszirkular polarisiertes Licht im Vergleich.

2.2.2 Wechselwirkung von zirkular polarisiertem Licht und Materie

Das Phänomen, dass chirale Moleküle einer Substanz die Drehung der Polarisationsebene linear polarisierten Lichts bewirken, wird als optische Aktivität bezeichnet (siehe [20]). Sie ist ein Beispiel für die unterschiedliche Wechselwirkung mit verschiedenartig polarisiertem Licht, welche auf zwei fundamentale Ursachen zurückgeht: Dichroismus und Doppelbrechung. Dichroismus bedeutet eine unterschiedliche Präferenz für die Absorption oder Emission verschieden polarisierten Lichts. Dazu zählt der Zirkulardichroismus (CD), welcher die unterschiedliche Absorption von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht beschreibt.
Optisch aktive Medien besitzen außerdem unterschiedliche Brechungsindices für verschieden polarisiertes Licht. Aus der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit des verschieden polarisierten Lichts resultiert die Doppelbrechung. Bei dem Spezialfall der zirkularen Doppelbrechung, ist das links-/rechtszirkular polarisierte Licht betroffen. Dies erklärt z. B. die Drehung der Polarisationsebene linear polarisierten Lichts beim Durchgang einer optisch aktiven Substanz, was die Grundlage der Polarimetrie darstellt.
Molekulare Ursache für die optische Aktivität ist die Chiralität, also das Auftreten von spiegelbildlichen Isomeren eines Moleküls, die nicht kongruent zueinander sind. Diese Isomere, die Enantiomere, zeigen identische physikalische und chemische Eigenschaften bis auf die Wechselwirkung mit polarisiertem Licht und in chiraler Umgebung. Wird das CD-Spektrum einer Substanz aufgenommen, so tritt neben dem Zirkulardichroismus immer auch die Doppelbrechung auf. Wird z. B. linear polarisiertes Licht eingesetzt, so ist das Licht nach Wechselwirkung mit der Substanz elliptisch polarisiert. Daher kann die Stärke des CD auch über die Elliptizität Θ beschrieben werden, welche oftmals noch als zusätzliche Größe zu finden ist.

2.2.3 CD-Spektroskopie: Quantifizierung

Mit dem Einsatz von zirkular polarisiertem Licht anstelle nicht-polarisierten Lichts wird aus einer spektroskopischen Methode die entsprechende CD-spektroskopische Variante. Wenn im Folgenden von CD-Spektroskopie gesprochen wird, so ist damit ECD – electronic CD – gemeint. Dies ist die CD-Variante der UV/VIS-Spektroskopie. Viele weitere Varianten, unter ihnen VCD (vibrational CD), entsprechend der IR/Raman-Spektroskopie, existieren.
Da für beide Formen des zirkular polarisierten Lichts das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. (2.7)) gilt, kann der Zirkulardichroismus eines Stoffs auch durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R = \frac{A_L - A_R}{cd} = \frac{\Delta A}{cd} \tag{2.15}$$

Die Größen stehen für

ϵ_L, ϵ_R:	molare Extinktionskoeffizienten für LCP/RCP Licht
A_L, A_R:	Absorbanzen für LCP/RCP Licht
$\Delta\epsilon$:	Unterschied der molaren Extinktionskoeffizienten
ΔA	Absorptionsunterschied.

ΔA quantifiziert den CD-Effekt, ist jedoch eine extensive Größe. Die intensive Größe $\Delta\epsilon$ ist für Vergleiche besser geeignet.

2.2.4 Rosenfeld-Gleichung

Die zentrale Aufgabe bei der Berechnung von CD-Spektren besteht darin, die Signalstärken vorauszusagen. Die Lage der Signale, also die Übergangsenergie, bleibt verglichen mit UV/VIS-Spektren gleich. Analog zu der Oszillatorstärke (Gl. (2.10)) gibt es für die Berechnung von CD-Spektren die sogenannte Rotationsstärke R^{n0} (Übergang $0 \rightarrow n$). Die Rotationsstärke ist über die Rosenfeld-Gleichung [21] festgelegt

$$R^{n0} = \mathrm{Im}(\mu_{0n} \cdot m_{n0}). \tag{2.16}$$

Hierbei sind μ_{0n} das elektrische und m_{n0} das magnetische Übergangsdipolmoment. Da Licht eine Form elektromagnetischer Strahlung ist, ändern sich die elektrischen und magnetischen Eigenschaften eines Moleküls bei der Wechselwirkung mit Licht. Das Übergangsdipolmoment ist ein Maß für die Stärke dieser Änderungen. Bei Kenntnis der Wellenfunktionen für den Grundzustand Ψ_0 und einen angeregten Zustand Ψ_n können μ_{0n} und m_{n0} als Matrixelemente der zugehörigen Operatoren berechnet werden:

$$\mu_{0n} = \langle\Psi_0|\vec{\mu}|\Psi_n\rangle \tag{2.17}$$
$$m_{n0} = \langle\Psi_0|\vec{m}|\Psi_n\rangle. \tag{2.18}$$

Der elektrische und magnetische Dipoloperator sind ihrerseits wie folgt definiert:

$$\vec{\mu} = \vec{r} \tag{2.19}$$
$$\vec{m} = \frac{e}{2mc}(\vec{r} \times \vec{p}). \tag{2.20}$$

Das Produkt der Übergangsdipolmomente hat auch eine anschauliche Bedeutung: da $\langle\Psi_0|\vec{\mu}|\Psi_n\rangle$ einen induzierten oszillierenden Dipol und $\langle\Psi_0|\vec{m}|\Psi_n\rangle$ einen induzierten Ringstrom beschreiben, ergibt die Kombination eine helikale Ladungsauslenkung. Durch die

Helizität ist das links- bzw. rechtszirkular polarisierte Licht quasi chiral und zeigt bezüglich der Enantiomere eines Moleküls eine Präferenz vergleichbar mit der Bevorzugung eines Diastereomers in der Organischen Chemie [19, 23].

2.3 Boltzmann-Verteilung

Die gegenseitige Rotation zweier Molekülgruppen um eine kovalente Einfachbindung ist ein thermisch angeregter Prozess. Da die Rotationsbarriere für C-C-Einfachbindungen nur sehr klein ist, müssen für die korrekte Beschreibung alle möglichen Rotamere berücksichtigt werden. Dies geschieht hier in einer quasi-klassischen Näherung mit Hilfe der Boltzmann-Statistik, siehe dazu [24].
Die Boltzmann-Statistik leitet für den wahrscheinlichsten Makrozustand eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht durch Maximierung des statistischen Gewichts eine Verteilungsfunktion her, welche kurz als Boltzmann-Verteilung bezeichnet wird. Sie hat die Form

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}} \tag{2.21}$$

und beschreibt die temperaturabhängige Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Mikrozustände. N_i ist die Zahl der Teilchen in einem Zustand mit der Energie ε_i, N die Gesamtzahl der Teilchen, g_i der Entartungsgrad eines Zustands (ε_i), k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Nenner wird als Zustandssumme Z bezeichnet, er ist ein Maß für die mittlere Zahl zugänglicher Zustände bei einer Temperatur T.
Im Falle der Phenyltorsion entsprechen die Rotamere den Energiezuständen, der Torsionswinkel Θ bestimmt dabei die Energien $\varepsilon_i = \varepsilon(\Theta_i)$. Ferner ist $g_i = 1$, sodass Gl. (2.21) als Besetzungswahrscheinlichkeit P_i

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(\Theta_i)}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon(\Theta_i)}{k_B T}}} \tag{2.22}$$

dafür, dass ein Molekül bezüglich der Phenyltorsion einen bestimmten Diederwinkel Θ einnimmt, aufgefasst werden kann. Bei der Berechnung von CD-Spektren der Moleküle werden in dieser Arbeit die Signale jedes einzelnen Konformers über seinen Energiegehalt mit P_i gewichtet. Durch diese Boltzmann-Mittelung lässt sich das Gesamtspektrum als gewichtete Summe konstruieren.

2.4 Verwendete quantenchemische Methoden

Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung

Bei dieser Methode wird die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie [25, 26] auf den Unterschied zwischen Hartree-Fock- und Full-CI-Energie angewendet. Die Elektronenkorrelation wird als störungstheoretische Korrektur berücksichtigt [27]. MP2 ist ein nichtvariationelles Verfahren. Der zeitunabhängige Hamilton-Operator wird aufgeteilt in

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{F} + V_{nuc} + \lambda\hat{U} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{U} \tag{2.23}$$

und das Fluktuaktionspotential $\hat{U}$ stellt den Störoperator dar. Die Wellenfunktionen $\Psi(\lambda)$ und Energien $E(\lambda)$ werden als Reihenentwicklungen angesetzt:

$$\Psi(\lambda) = \Psi^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \cdot \Psi^{(k)}$$

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \cdot E^{(k)}.$$

Physikalisch sinnvoll ist nur der Fall für $\lambda = 1$, mathematisch muss die Beschreibung jedoch zunächst allgemein erfolgen. Die Bestimmung der Energiekorrekturen erfolgt durch Projizieren auf die HF-Grundzustandswellenfunktion Ψ_{HF}. Die Korrektur 1. Ordnung

$$E^{(1)} = \langle \Psi_{\mathrm{HF}} | \hat{U} | \Psi_{\mathrm{HF}} \rangle$$

ergibt wegen

$$\langle \Psi_{\mathrm{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\mathrm{HF}} \rangle = E^{(0)} + E^{(1)} = E_{\mathrm{HF}}$$

noch keine Korrektur zu E_{HF}. Eine Korrektur wird erst in 2. Ordnung erhalten:

$$E^{(2)} = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{U} | \Psi_I^{(0)} \rangle \langle \Psi_I^{(0)} | \hat{U} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_I^{(0)} - E_0^{(0)}}. \tag{2.24}$$

Daher rührt die Bezeichnung MP2: Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung. Wird ferner angenommen, dass ein closed-shell System vorliegt, so lässt sich Gl. (2.24) unter Berücksichtigung des Brioullin-Theorems und der Slater-Condon-Regeln auf folgende Darstellung reduzieren:

$$E^{(2)} = \sum_{abij} \frac{[2(ia|jb) - (ja|ib)] \cdot (ia|jb)}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}. \tag{2.25}$$

Der Nenner ist immer positiv, $E^{(2)}$ damit negativ und MP2 liefert einen Beitrag, der die Gesamtenergie relativ zur HF-Energie verbessert.

$$E_{\mathrm{MP2}} = E_{\mathrm{HF}} + E^{(2)} \tag{2.26}$$

CC2

CC2 [43] stellt eine Näherung 2. Ordnung an *Coupled Cluster Singles Doubles* (CCSD) dar. Die Gesamtenergie nach CC2 entspricht in ihrer Genauigkeit etwa MP2-Niveau. Im Gegensatz zu MP2 liegt der Fokus aber auf der Beschreibung angeregter Zustände, also der Berechnung von Anregungsenergien und Übergangsmomenten anstelle der Grundzustandsenergien.
Ausgangspunkt für das CC2-Modell ist CCSD, bei dem die Amplituden-Gleichungen

$$\langle \mu_i | \exp(-T_1 - T_2) H \exp(T_1 + T_2) | \mathrm{HF} \rangle = 0, \ i = 1, 2 \tag{2.27}$$

lauten. CCSD beschreibt die Singles- und Doubles-Amplituden bis zur 2. Ordnung störungstheoretisch korrekt. In CC2 werden die Doubles-Amplituden durch eine Näherung erster Ordnung beschrieben.

$$\langle \mu_2 | [F, T_2] + \exp(-T_1) H \exp(T_1) | \mathrm{HF} \rangle = 0. \tag{2.28}$$

Aus den Gleichungen für die Singles- und Doubles-Amplituden lassen sich über eine zeitabhängige störungstheoretische Beschreibung die CC2-Anregungsenergien herleiten, was den Rahmen dieser Arbeit jedoch überschreiten würde.

2.5 Vorstellung der Moleküle

Abschließend und bezugnehmend auf die theoretischen Aspekte sollen nun die zu untersuchenden Moleküle vorgestellt werden. Abbildung 2.6 gibt einen Überblick über die Strukturformeln und die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen.

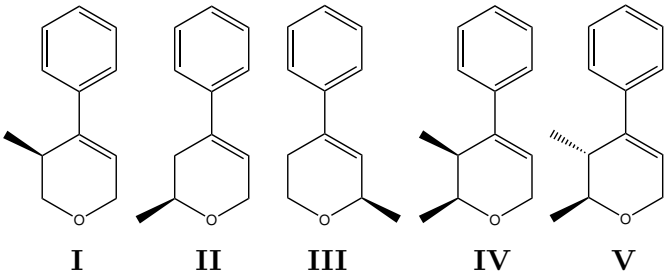


Abbildung 2.6: Übersicht der 4-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-Derivate.

Die IUPAC-konformen Namen der Verbindungen lauten unter Berücksichtigung der absoluten Konfiguration:

I: (*S*)-3-Methyl-4-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran

II: (*S*)-2-Methyl-4-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran

III: (*R*)-6-Methyl-4-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran

IV: (2*S*, 3*S*)-2,3-Dimethyl-4-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran

IV: (2*S*, 3*R*)-2,3-Dimethyl-4-phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran

Grundgerüst der Verbindungen ist das 3,6-dihydro-2*H*-pyran, welches sich vom α-Pyran ableitet und systematisch als 1-Oxacyclohex-3-en bezeichnet wird. Die Stammverbindung der Derivate, das 4-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran (Abb. 2.7), ist achiral, da die Phenylgruppe in ihrer Torsion kaum eingeschränkt ist und der Rest des Moleküls keine Chiralitätselemente enthält. Mit Methylgruppen als Substituenten an den Positionen 2,3

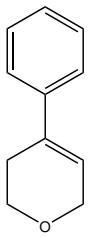


Abbildung 2.7: Stammverbindung: 4-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran.

und/oder 4 kommen Chiralitätszentren hinzu und die Torsion sollte durch sterische Wechselwirkung von Methyl- und Phenylgruppe eingeschränkt werden, was es zu untersuchen gilt. Die Restriktion der Phenyltorsion bedeutet außerdem das Hinzukommen einer Chiralitätsachse als weiteres Chiralitätselement. Diese torsionswinkelabhängige Chiralität ist die Grundlage der CD-Spektren. Für die untersuchten Derivate **I**–**V** ist das Chromophor die Styrol-Einheit, im Vergleich zum Benzol (Abschnitt 2.1.4) also um eine C-C-Doppelbindungseinheit durch Kreuzkonjugation vergrößert. Wegen der großen Ähnlichkeit

wird für die (valenz-)elektronischen Übergänge aber weiterhin eine Lage der Absorptionslinien im UV-Bereich erwartet.
Die Beschreibung der theoretischen Grundlagen ist hiermit abgeschlossen. Im folgenden Abschnitt wird die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen ausführlich beschrieben und im Anschluss daran werden die Ergebnisse ausgewertet.

3 Technische Details

3.1 Bestimmung der stabilen Konformere

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit TURBOMOLE[28] als Programmpaket durchgeführt. Zu Beginn wurden alle fünf Moleküle auf stabile Konformere bzgl. der Ringinversion im Pyran untersucht. Hierzu wurden mit dem Modul ridft[31] Geometrieoptimierungen[29] auf DFT[32]-Niveau (PBE[33, 34]-Funktional) in der SVP-Basis[35] unter Verwendung der *resolution-of-the-identity*(RI)-Näherung[36] durchgeführt. Dabei wurde eine entsprechende optimierte Auxiliarbasis[37] verwendet.

3.2 Berechnung der Potentialhyperflächen

An den optimierten Strukturen wurden relaxierte Potentialscans bzgl. der Phenyltorsion vollzogen, wobei der Diederwinkel (zwischen Phenylgruppe und Pyran-Ring) in 10°-Schritten von 0 – 180° variiert wurde. Bei den relaxierten Scans wurde vor jeder Rechnung eine Optimierung der Strukturen unter bestimmten Randbedingungen vorgenommen. In diesem Fall wurden die zuvor definierten Diederwinkel als unveränderlich behandelt. Die entsprechenden Geometrieoptimierungen (mit dem Modul ricc2[44]) entsprachen MP2[38]/TZVPP[39]-Niveau, wobei wieder die RI-Näherung mit einer optimierten Auxiliarbasis[40] eingesetzt wurde. Zudem wurde die *frozen-core*-Näherung (1s Orbitale von C und O) verwendet. Die notwendigen HF-Rechnungen bei Verwendung von Post-HF-Methoden (u. a. MP2 und CC2) erfolgten unter Verwendung von dscf[30]. Für jede der 19 MP2/TZVPP-optimierten Strukturen eines 180°-Scans wurde anschließend eine verbesserte MP2-Energie in der QZVPP-Basis[41] (Auxiliarbasis[42]) berechnet.

3.3 Berechnung der UV/VIS- und CD-Spektren

Für jede Struktur der relaxierten Scans wurde ein UV/VIS- und CD-Spektrum berechnet. Für die Bestimmung der Oszillator- und Rotationsstärken sowie Anregungsenergien wurden die Wellenfunktionen der angeregten Zustände benötigt. Die Berechnungen wurden mit dem Modul ricc2[45] auf CC2[43, 44]/aug-cc-pVDZ[46]-Niveau durchgeführt. Ferner wurden die RI- (Einführung einer optimierten Auxiliarbasis) und *frozen-core*-Näherung verwendet.
Die Boltzmann-Mittelung, also die Gewichtung der einzelnen Beiträge eines Konformers entsprechend ihrer MP2/QZVPP-Energie (Boltzmann-Faktor), wurde vollzogen. Es wurden sowohl Daten für jedes einzelne Konformer der Ringinversion als auch gemittelt über die beiden Konformere für die Moleküle erzeugt.

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Resultate der Konformationsanalyse

Für jedes der fünf Moleküle (Abs. 2.6) wurden zwei stabile Konformere bzgl. der Ringinversion des Pyrans gefunden. Für die Betrachtung der Moleküle soll im Folgenden eine bestimmte Blickrichtung beibehalten werden: das O-Atom kommt dem Betrachter entgegen, die Phenylgruppe zeigt von ihm weg und die C-C-Doppelbindung steht dann hinten rechts (vgl. Abb. 4.2). Die beiden Inversionskonformere unterscheiden sich bei dieser Blickrichtung darin, dass das O-Atom nach oben bzw. nach unten orientiert ist. Die aus den *Minimum-Energy-Path*-(MEP)-Scans erhaltenen Potentialkurven sind als eindimensionale Reduktion der Potentialhyperflächen zu verstehen. Sie geben die Gesamtenergie des Moleküls in Abhängigkeit vom Diederwinkel (Torsionswinkel) an. Ihre Minima beschreiben stabile Konformere bezüglich der Phenyltorsion. Da die Phenylgruppe selbst symmetrisch aufgebaut ist, genügt eine Betrachtung von 0 - 180°.

4.1.1 Betrachtung der monosubstituierten Derivate

Die MEPs der monosubstituierten Strukturen **I** bis **III** sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

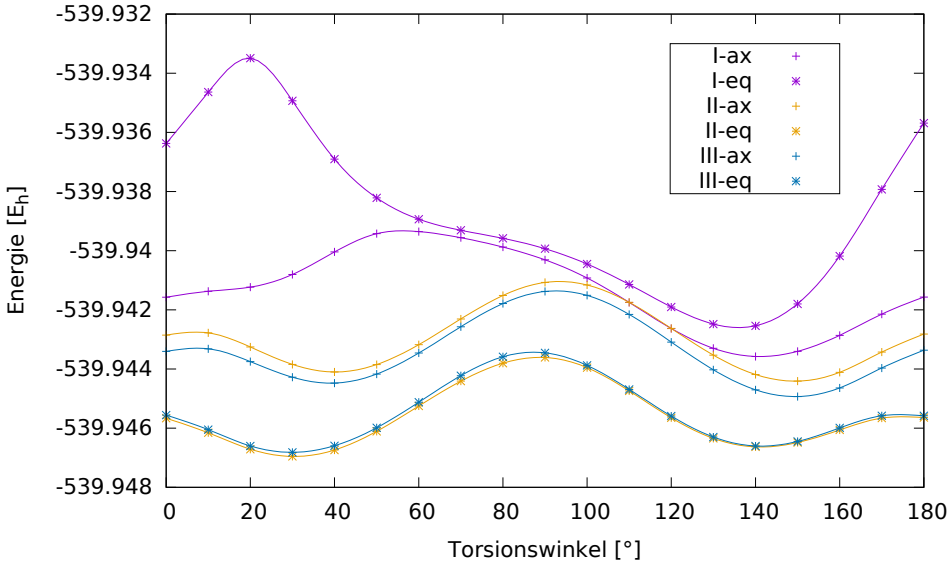


Abbildung 4.1: Potentialkurven: Gesamtenergie als Funktion des Torsionswinkels für die Inversionskonformere der Strukturen **I** bis **III** (**ax**, **eq**) nach MP2/QZVPP.

Die unterschiedliche Lage der MEPs kann im Sinne der thermodynamischen Stabilität interpretiert werden und gibt im Sinne der Fragestellung Aufschluss über sterische Wechselwirkung der Substituenten. **II** zeigt insgesamt die niedrigsten Energien und ist damit

am stabilsten, **I** besitzt die höchsten Energien. Insbesondere fällt auf, dass die Kurven der beiden Inversionskonformere von **I** jeweils nur ein globales Minimum aufweisen. Es gibt also nur zwei stabile Torsionskonformere, die im Falle von **I** mit **I-ax** (ax: axial) bzw. **I-eq** (eq: äquatorial) bezeichnet werden. Für die anderen beiden Moleküle zeigt jede Kurve zwei Minima. Es existieren damit jeweils vier stabile Konformere von **I** und **II**, die entsprechend bezeichnet werden. Die Orientierung des Phenylrings relativ zum Pyranring ist im Rahmen der zuvor definierten Blickrichtung mit den Abkürzungen r ($\Theta < 90°$; „rechts“) und l ($90° < \Theta < 180°$; „links“) eindeutig festgelegt. Die gefundenen stabilen Konformere sind in Abbildung 4.2 gezeigt.

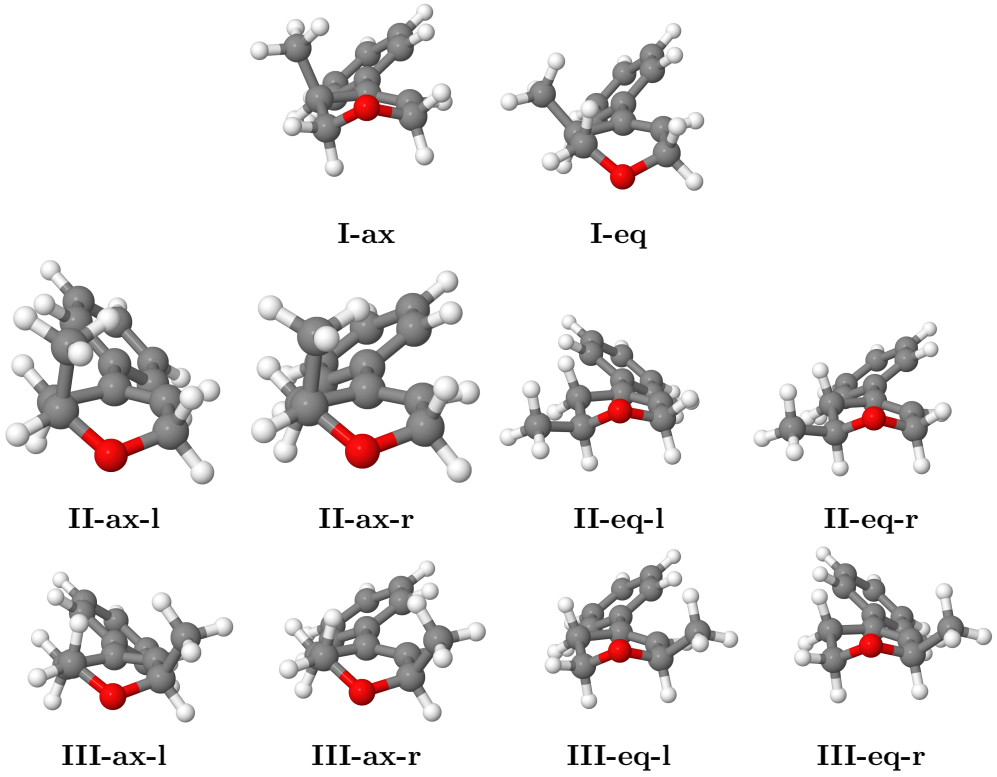


Abbildung 4.2: Stabile Konformere der monosubstituierten Derivate (MP2/TZVPP).

Die zugehörigen Energien der Konformationsanalyse sind in Tabelle 4.1 angegeben. Es wurden Energieunterschiede der Torsionskonformere, Energiebarriere der Torsion und Energieunterschied der Inversionskonformere berechnet:

$$\Delta E_{\text{tors}} = E^{(l)} - E^{(r)} \tag{4.1}$$

$$\Delta E^{\ddagger} = E^{(max)} - E^{(min)} \tag{4.2}$$

$$\Delta E_{\text{inv}} = E^{(ax)} - E^{(eq)} \tag{4.3}$$

Für **I** hat die Methylgruppe den stärksten Einfluss auf die Phenyltorsion. Da sie an der 3-Position gebunden ist, befindet sie sich in größter Nähe zum Phenylring. Dies hat zur Folge, dass nur ein stabiler Winkel (140°) für die beiden Konformere **I-ax** und **I-eq** existiert. Phenylring und Methylgruppe sind dabei ungefähr senkrecht zueinander. Die Anordnungen entsprechen einer r-Konfiguration, da die Repulsion für die l-Konfiguration zu groß ist. Im Bereich dieses Winkels (30 - 50°) zeigen die Kurven einen Wendepunkt anstelle eines Minimums. Die Torsionsbarriere ist mit ca. 11,1 kJ/mol und 23,8 kJ/mol bereits groß verglichen mit den anderen Strukturen.

Tabelle 4.1: Vergleich von Torsionswinkel Θ, Gesamtenergie E, Energieunterschied ΔE_{tors} der Torsion, Energiebarriere $\Delta E^{\ddagger}$ und Energieunterschied der stabilen Inversionskonformere ΔE_{inv} der monosubstituierten Spezies nach MP2/QZVPP.

Konformer	Θ [°]	E [E_h]	ΔE_{tors} [kJ/mol]	$\Delta E^{\ddagger}$ [kJ/mol]	ΔE_{inv} [kJ/mol]
I-ax	140	-539.943576	—	11.09	-2.72
I-eq	140	-539.942539		23.76	
II-ax-l	40	-539.944101	0.81	7.95	6.67
II-ax-r	150	-539.944408			
II-eq-l	30	-539.946956	-0.85	8.79	
II-eq-r	140	-539.946633			
III-ax-l	40	-539.944476	1.19	8.14	5.27
III-ax-r	150	-539.944930			
III-eq-l	30	-539.946816	-0.56	8.83	
III-eq-r	140	-539.946603			

Für **II** und **III** ist der Einfluss der Methylgruppe schwächer ausgeprägt. Die Barriere für die Phenyltorsion beträgt 8-9 kJ/mol und ist damit deutlich kleiner. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Methylgruppe an der 2- bzw. 3-Position lokalisiert ist. Der Abstand zum Phenylring ist damit größer und für beide Strukturen sogar ungefähr gleich groß, wodurch die Ähnlichkeit beider Kurven zustande kommt. Interessant ist hierbei, dass die Kurven fast achsensymmetrisch bzgl. $\Theta = 90°$ verlaufen. **II** ist die stabilere der beiden Strukturen. Es existieren jeweils l- und r-Konfigurationen, wobei für die Strukturen mit axial konfigurierten Methylgruppen ein Winkel von 150° (r-Form) günstiger ist, bei den äquatorialen dagegen ein Winkel von 30° (l-Form). Die Unterschiede zwischen diesen Formen betragen ca. 1 kJ/mol. Die Präferenz ist damit nur sehr gering ausgeprägt.
Erwartungsgemäß sollten äquatoriale Konformere wegen des Fehlens 1,3-diaxialer Wechselwirkungen deutlich stabiler sein als ihre entsprechenden axialen Konformere. Da das Dihydropyran noch eine C-C-Doppelbindung aufweist, ist die Flexibilität des Rings jedoch eingeschränkt. Diese Einschränkung wirkt sich am stärksten auf die 3- und 6-Positionen aus. Die räumliche Anordnung der Methylgruppe in axialer bzw. äquatorialer Stellung unterscheiden sich dort nur geringfügig. Dies erklärt die höhere Stabilität von **II** verglichen mit **III**: **II-eq** zeigt eine gewohnte äquatoriale Anordnung, wohingegen **III-eq** wegen der Einschränkung deutlich verzerrt ist. Dies hat auch zur Folge, dass die Torsion **II-ax** und **II-eq** gegenüber den Analoga von **III** weniger stark eingeschränkt ist.
Bei Betrachtung der Energieunterschiede für die Ringinversion (ΔE_{inv}), welche die oben diskutierte Präferenz für ein Inversionskonformer beschreibt, fällt auf, dass bei **I** im Gegensatz zu **II** und **III** die äquatorial konfigurierte Struktur ungünstiger ist. Entsprechend der obigen Überlegungen scheint wieder die Inflexibilität des Rings verantwortlich zu sein. Eine Betrachtung der Strukturen zeigt, dass eine äquatoriale Konfiguration an der 3-Position tatsächlich einen größeren Abstand zwischen Methylgruppe und Phenylring realisiert. Im folgenden Abschnitt wird die Betrachtung auf die disubstituierten Derivate ausgeweitet.

4.1.2 Betrachtung der disubstituierten Derivate

Die berechneten Energieverläufe bei der Phenyltorsion für die zweifach substituierten Derivate **IV** und **V** sind nachfolgend in Abbildung 4.3 dargestellt.

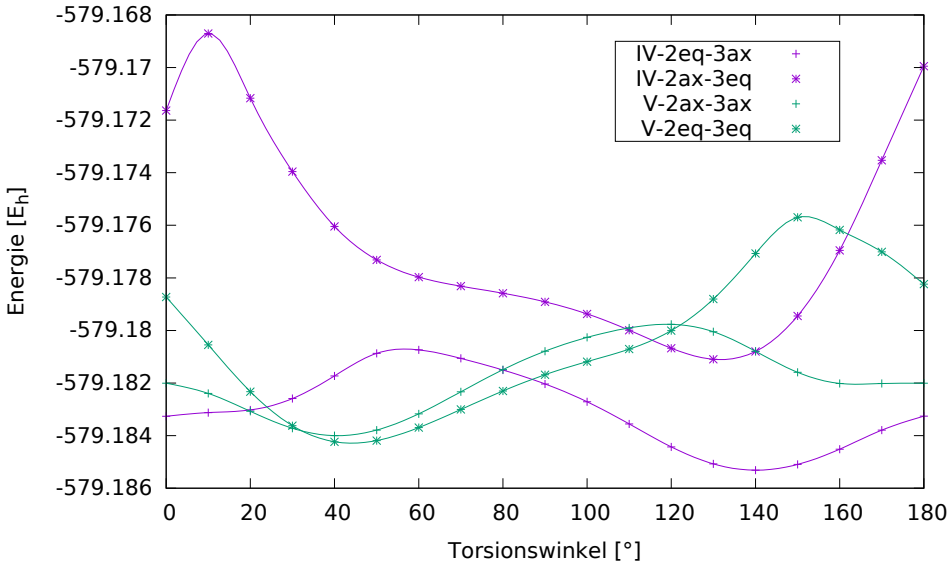


Abbildung 4.3: Potentialkurven: Gesamtenergie als Funktion des Torsionswinkels für die Inversionskonformere der Strukturen **IV** und **V** (**ax**, **eq**) nach MP2/QZVPP.

Im Unterschied zu Abbildung 4.1 sind die Kurvenverläufe nicht mehr so stark voneinander abgegrenzt, sie schneiden sich sogar mehrfach. Es gilt zu beachten, dass der nachfolgende Vergleich nicht die unterschiedliche Konstitution (**I**–**III**), sondern die Stereochemie – genauer Diastereoisomerie – untersucht. Der Unterschied zwischen den Diastereomeren **IV** und **V** (siehe 2.6) besteht in der räumlichen Anordnung des Substituenten an der 3-Position. **IV** ist *cis*-konfiguriert, **V** dagegen *trans*-konfiguriert. Für das *cis*-Isomer muss zwingend (siehe [19]) ein Substituent in axialer und einer in äquatorialer Position lokalisiert sein. Eine *trans*-Konfiguration ist mit axialer-axialer oder äquatorialer-äquatorialer Konformation vereinbar.
Auffälligster Unterschied ist zunächst, dass für die beiden Konformere von **IV**, welche als **IV-2ax-3eq** und **IV-2eq-3ax** bezeichnet werden, nur ein stabiler Torsionswinkel existiert. Die Kurven besitzen nur ein Minimum. Im Falle von Struktur **V** zeigt das Konformer **V-2ax-3ax** zwei Minima, wobei eines sehr schwach ausgeprägt ist, das Konformer **V-2eq-3eq** zeigt nur ein Minimum. Die energetische Separation fällt für die Inversionskonformere von **IV** deutlich stärker aus als für das andere Diastereomer. Die gefundenen Konformere sind in Abbildung 4.4 gezeigt, die charakteristischen Energien in Tabelle 4.2 angegeben.
Im Falle des *cis*-Isomers ist nur eine r-Stellung des Phenylrings stabil. Da die Methylgruppe an der 3-Position nach oben orientiert sein soll – aus der Pyranring-Ebene hervorsteht – muss eine Anordnung wie für **I-ax** realisiert werden, welche eine hohe Energie für das Molekül bedeutet. An Position 2 ist die Deformation eines gedachten Cyclohexan-Grundgerüstes deutlich schwächer ausgeprägt. Hier ist die äquatoriale Konformation günstiger. Insofern ist **IV-2eq-3ax** das deutlich stabilere Konformer (vgl. Abs. 4.1.1). Für das energetisch höhere Konformer **IV-2ax-3eq** überlagern sich die beiden ungünstigen Konformationen an beiden Positionen. Im Falle des *trans*-Isomers ist die Methylgruppe an der 3-Position anders konfiguriert, sie zeigt nach unten. Dadurch ist das Molekül nicht

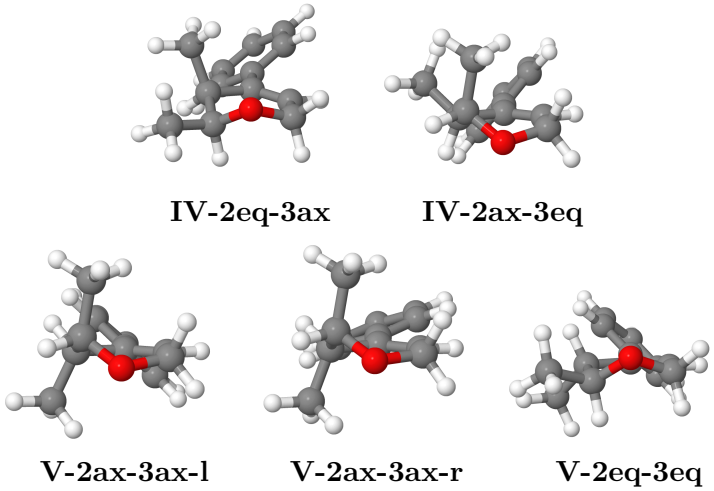


Abbildung 4.4: Stabile Konformere der disubstituierten Derivate (MP2/TZVPP).

Tabelle 4.2: Vergleich von Torsionswinkel Θ, Gesamtenergie E, Energieunterschied ΔE_{tors} der Torsion, Energiebarriere $\Delta E^{\ddagger}$ und Energieunterschied der stabilen Inversionskonformere ΔE_{inv} der disubstituierten Spezies nach MP2/QZVPP.

Konformer	Θ [°]	E [E_h]	ΔE_{tors} [kJ/mol]	$\Delta E^{\ddagger}$ [kJ/mol]	ΔE_{inv} [kJ/mol]
IV-2eq-3ax	140	-579,185315	—	12,01	-11,07
IV-2ax-3eq	130	-579,181096		32,53	
V-2ax-3ax-l	40	-579,184000	-5,20	11,11	3,22
V-2ax-3ax-r	150	-579,182019			
V-2eq-3eq	30	-579,184236	—	22,42	

gezwungen, die ungünstigen Konformationen von **I** an dieser Stelle anzunehmen, sondern eine solche mit einem größeren Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Konformation. Daher ist die äquatorial konfigurierte Struktur tatsächlich stabiler (**V-2ax**).
Der Einfluss der 3-Position ist für die Konformation entscheidend, da sie den kürzesten Abstand zum Phenylring aufweist. Die *cis*-Isomere besitzen nur einen stabilen Torsionswinkel von 130° bzw. 140°, bei dem beide Gruppen ungefähr senkrecht orientiert sind. Torsionswinkel von $\leq 90°$ ergeben keine stabilen Konformere, da beide Methylgruppen auf derselben Seite stehen und den Phenylring in die Orthogonalität zwingen. Wäre dieser nach links orientiert, so zeigte dieser in dieselbe Richtung, was mit einer Abstoßung verbunden wäre. Im Gegensatz dazu zeigen bei den *trans*-Isomeren die Gruppen in verschiedene Richtungen. Wenn beide axial stehen, dann bleibt für die Phenyltorsion ein Fenster $< 90°$ bestehen, bei der der Ring gerade zwischen beiden Methylgruppen steht. Weiterhin ist aber auch eine Orientierung nach rechts möglich. Stehen beide Gruppen äquatorial, so ist die räumliche Ausdehnung ähnlich wie bei *cis*. Das Konformer an sich ist zwar stabiler, allerdings schirmen die Methylgruppen die linke Hälfte des Moleküls gut ab. Die resultierende Anordnung (siehe **V-2eq-3eq**) ist zur 2-Methylgruppe hin orientiert, zeigt bezüglich der 3-Methylgruppe aber wieder eine Orthogonalität, welche dominiert. Eine Anordnung mit Torsionswinkel ($> 90°$) ist in diesem Falle nicht stabil.

Die Phenyltorsion ist bei den beiden Diastereomeren am stärksten mit 35,53 kJ/mol für **IV-2ax-3eq** eingeschränkt, gefolgt von **V-2eq-3eq** mit 22,42 kJ/mol. Die restlichen Konformere sind fast gleich mit 11-12 kJ/mol.

4.1.3 Einfluss der Substituenten

In Abschnitt 4.1.1 wurde herausgefunden, dass der 3-Methyl-Substituent den stärksten Einfluss auf die Phenyltorsion hat. Der vorherige Abschnitt 4.1.2 hat den gegenseitigen Einfluss der Substituenten untersucht. Dieser soll nachfolgend vertiefend herausgestellt werden.
Mit den Energien aus den Tabellen 4.1 und 4.2 können die energetischen Einflüsse der Substituenten quantitativ abgeschätzt werden. Wichtig ist dabei, dass keine absoluten Energien, sondern nur relative Energien miteinander verglichen werden können, da sich die Systemgrößen (Anzahl der Atome) unterscheiden. Der Fokus liegt auf der Energiebarriere $\Delta E^{\ddagger}$ für die Torsion. Es soll überprüft werden, ob sich die Effekte näherungsweise additiv verhalten. Die Vergleichswerte wurden wie folgt berechnet:

$$\Delta E^{\ddagger}_{di}(a,b) = \Delta E^{\ddagger}_{mono}(a) + \Delta E^{\ddagger}_{mono}(b), \tag{4.4}$$

wobei $\Delta E^{\ddagger}_{di}(a,b)$ die geschätzte Barriere für das disubstituierte Derivat mit Substituenten entsprechender Konformation $a,\ b$ und $\Delta E^{\ddagger}_{mono}(a/b)$ die bekannte Barriere für das monosubstituierte Derivat mit Konformation a bzw. b bezeichnen. Analog wurde der Energieunterschied ΔE_{inv} als $\Delta E^{(inv)}_{di}(a,b)$ abgeschätzt, wobei a und b nun die unterschiedlichen Inversionskonformere – nicht Torsionskonformere – angeben:

$$\Delta E^{(\text{inv})}_{di}(a,b) = \Delta E_{\text{inv}}(a) + \Delta E_{\text{inv}}(b). \tag{4.5}$$

Tabelle 4.3: Vergleich von berechneter $\Delta E^{\ddagger}$ und geschätzter $\Delta E^{\ddagger}_{di}(a,b)$ Torsionsbarriere der Strukturen **IV**-**V** (MP2/QZVPP).

Konformer	a	b	$\Delta E^{\ddagger}$ [kJ/mol]	$\Delta E^{\ddagger}_{di}(a,b)$ [kJ/mol]	E_{inv} [kJ/mol]	$\Delta E^{(\text{inv})}_{di}(a,b)$ [kJ/mol]
IV-2eq-3ax	**II-eq**	**I-ax**	12,01	19,87	-11,07	-9,39
IV-2ax-3eq	**II-ax**	**I-eq**	32,53	31,71		
V-2ax-3ax	**II-ax**	**I-ax**	11,11	19,04	3,22	3,95
V-2eq-3eq	**II-eq**	**I-eq**	22,42	32,54		

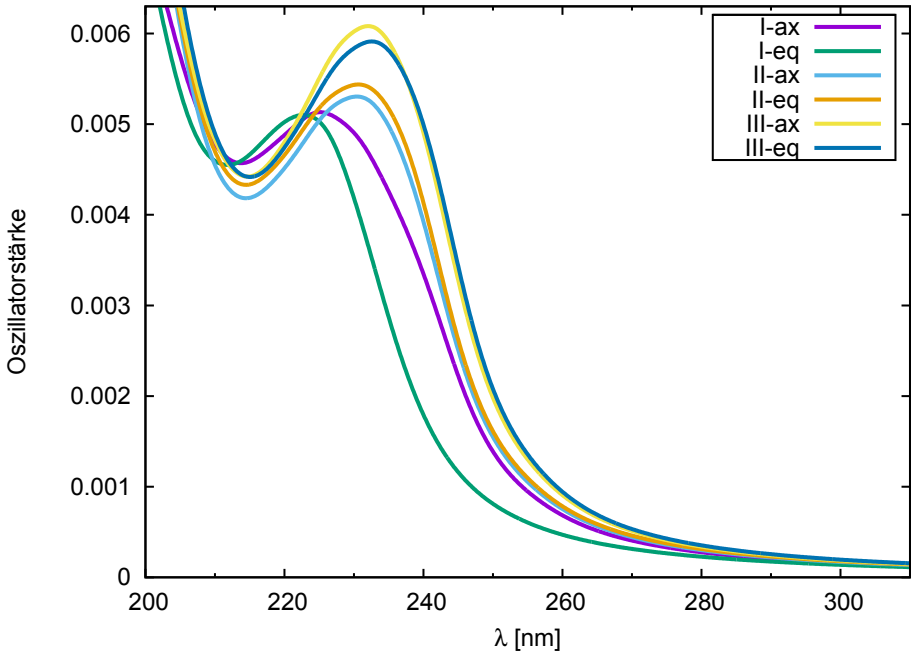
Beim Vergleich der Werte in Tabelle 4.3 fällt auf, dass die abgeschätzte Energiebarriere nur für ein Konformer gut mit dem ermittelten Wert übereinstimmt. Bei den anderen Werten besteht eine Differenz von bis zu 42 %. Dies liegt daran, dass die Energiebarriere graphisch als Abstand zwischen globalem Minimum und Maximum der Potentialkurve bestimmt wurde, was zu qualitativen Ergebnissen führt. Die beobachtete Übereinstimmung kann auch zufällig (z. B. durch Fehlerkompensation) bedingt sein. Wird hingegen die relative energetische Stabilität eines Konformers bezüglich der Inversion betrachtet, so ergeben sich gute Übereinstimmungen zwischen den Werten. Im Allgemeinen konnte damit kein additiver Zusammenhang bezüglich des Einflusses der Substituenten gefunden werden.
Mit Abschluss der Konformationsanalyse soll nun zu der Betrachtung der berechneten Spektren übergegangen werden, wobei mit den UV/VIS-Spektren begonnen wird.

4.2 Analyse der UV/VIS-Spektren

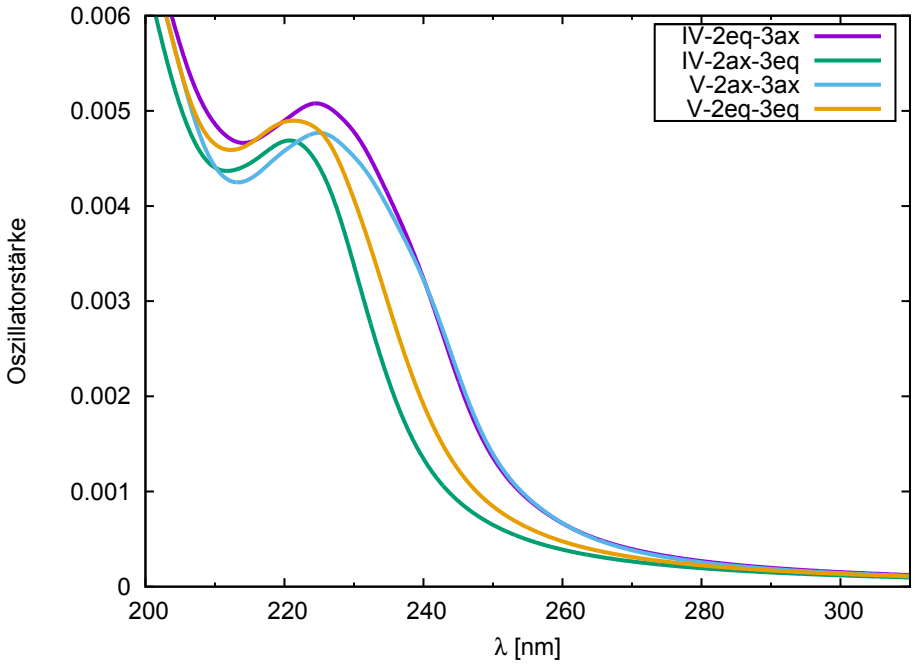
Für jedes der zehn ermittelten Konformere wurde ein UV/VIS-Spektrum berechnet. Die Betrachtung der eindimensionalen (Oszillatorstärke gegen Wellenlänge) Spektren soll im Voraus an die zweidimensionalen (Oszillatorstärke gegen Wellenlänge und Torsionswinkel) Spektren erfolgen. Ziel ist es, die verantwortlichen Übergänge und die Abhängigkeit der UV/VIS-Spektren von der Phenyltorsion zu erklären.

4.2.1 Betrachtung der 1D-UV/VIS-Spektren

Die UV/VIS-Spektren der einzelnen Inversionskonformere sind für einen Vergleich in Abbildung 4.5 zusammenfassend dargestellt.
Die berechneten Spektren ähneln sich untereinander sehr. Die Spektren der beiden Konformere sind für die Moleküle **II** und **III** fast identisch. Für **I** und die Derivate **IV**–**V** fällt der Unterschied größer aus. In dem untersuchten Bereich von ca. 200 - 300 nm sind zwei besonders starke Signale beobachtbar: eine Bande um 230 nm und eine sehr starke Bande bei ca. 200 nm. Das Absorptionsmaximum selbst liegt nicht mehr in dem Bereich, jedoch tritt zwischen beiden Signalen ein lokales Minimum in der Nähe von 220 nm auf. Damit sind für den betrachteten Bereich im Wesentlichen zwei Banden relevant. Die Tatsache, dass die Spektren der mono- und disubstituierten Strukturen denselben charakteristischen Verlauf haben und sich nur geringfügig in der Lage der Übergänge sowie deren Intensitäten unterscheiden, liegt in dem gemeinsamen Chromophor begründet. Verantwortlich für die Absorption von Licht im UV/VIS-Bereich (vgl. dazu Abs. 2.1.4) ist die Styrol-Einheit des Grundgerüsts, dabei werden Elektronen des π-Systems angeregt. Da der Chromophor bei allen Molekülen praktisch gleich ist, ergeben sich sehr ähnliche Spektren.
Für **III-ax**, welches die größte Intensität im Bereich des Maximums ($\approx$ 230 nm) aufweist und für **III**, dem Molekül mit den größten Gesamtintensitäten, wurden daher die *natural transition orbitals* (NTOs) für eine Anordnung von 40° und 150° untersucht. Von den 20 berücksichtigten Übergängen waren insgesamt drei Übergänge wegen ihrer großen Oszillatorstärke besonders auffällig, darunter auch die beiden im Bereich von 200-300 nm. Für beide Strukturen konnte Übergang 2 (230 nm) als typischer $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang identifiziert werden. Das Signal bei 200 nm gehörte zu einem $n \rightarrow \pi^*$-Übergang mit deutlichem Rydberg-Charakter Die höheren Anregungen waren komplexer und zeigten zunehmenden Rydberg-Charakter. Die NTOs für den zweiten Übergang sind in Abbildung 4.6 dargestellt.
Bei Betrachtung der NTOs fällt eine große Ähnlichkeit zwischen den besetzten bzw. virtuellen Orbitalen dieses Übergangs auf. Für ein UV/VIS-Spektrum verhält sich die Torsion der Phenylgruppe näherungsweise symmetrisch bezüglich 90°, da die Chromophore bzw. NTOs sich sehr ähneln.
Die Spektren aus Abbildung 4.5 sind nur begrenzt aussagekräftig für ein Molekül als solches, da die beiden Inversionskonformere einer schnellen Umwandlung unterliegen. Unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung wurden die Signalintensitäten eines Einzelspektrums nach den Energien gewichtet und zu dem Gesamtspektrum eines Moleküls addiert. Es ergaben sich die Spektren in Abbildung 4.7.
Die Ähnlichkeit der Spektren ist auch in dieser Darstellung gut ersichtlich. Die eindimensionale Darstellung der UV/VIS-Spektren bringt den Einfluss des Torsionswinkels noch nicht gut zur Geltung. Für jeden Punkt des MEP-Scans wurden die Übergänge und Oszillatorstärken berechnet. Die Einzelspektren zeigen dabei nur das Boltzmann-gemittelte

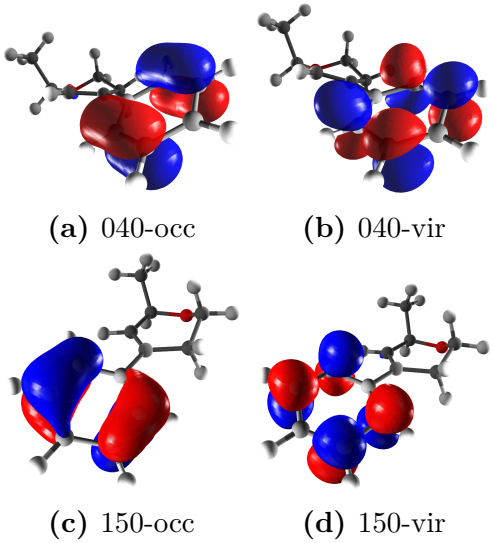


(a) Monosubstituierte Derivate



(b) Disubstituierte Derivate

Abbildung 4.5: Berechnete UV/VIS-Spektren der einzelnen Konformere auf CC2/aug-cc-pVDZ-Niveau.



(a) 040-occ **(b)** 040-vir

(c) 150-occ **(d)** 150-vir

Abbildung 4.6: NTOs für Übergang bei ≈ 230 nm (2. Maximum) für **III-ax** mit Torsionswinkel 40° (oben) und 60° unten. Links stehen die besetzten Orbitale, rechts die virtuellen Orbitale zwischen denen die Übergänge ablaufen.

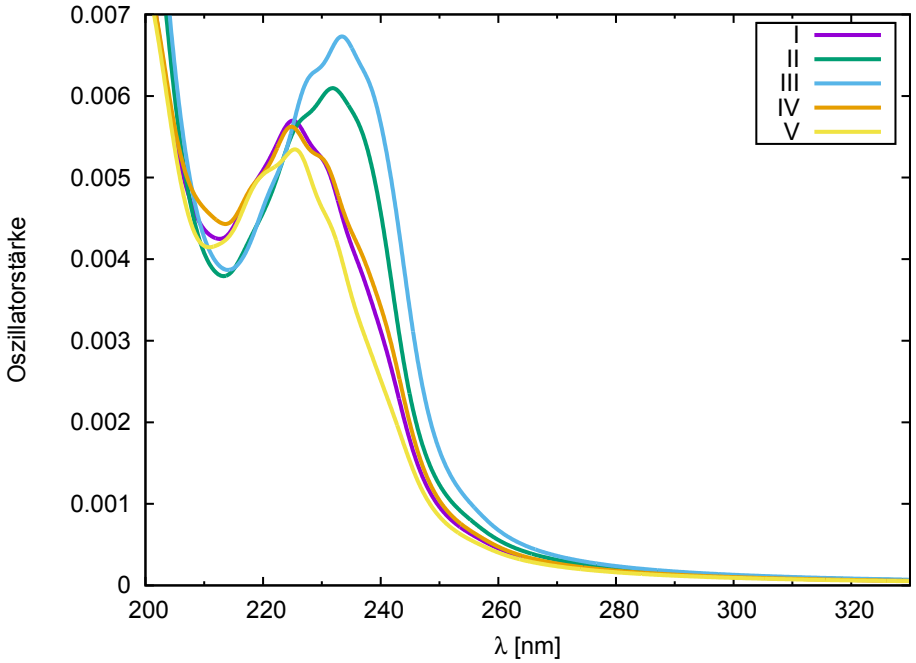


Abbildung 4.7: Boltzmann-gemittelte Summenspektren (UV/VIS) für die verschiedenen Moleküle (CC2/aug-cc-pVDZ).

Bild, also wieder die gemäß der Boltzmann-Verteilung gewichtete Summe aller Einzelsignale. In dem folgenden Abschnitt sollen daher die zweidimensionalen Spektren untersucht werden.

4.2.2 Betrachtung der 2D-UV/VIS-Spektren

Die Visualisierung der zweidimensionalen UV/VIS-Spektren, also Oszillatorstärke in Abhängigkeit von Wellenlänge λ und Torsionswinkel Θ, erfolgt als farbcodiertes Oberflächendiagramm. Die Betrachtung aller berechneten Spektren zeigte (siehe Anhang) erneut große Übereinstimmungen zwischen den Strukturen. Daher wird im Folgenden exemplarisch das Spektrum für **III-ax** vorgestellt.

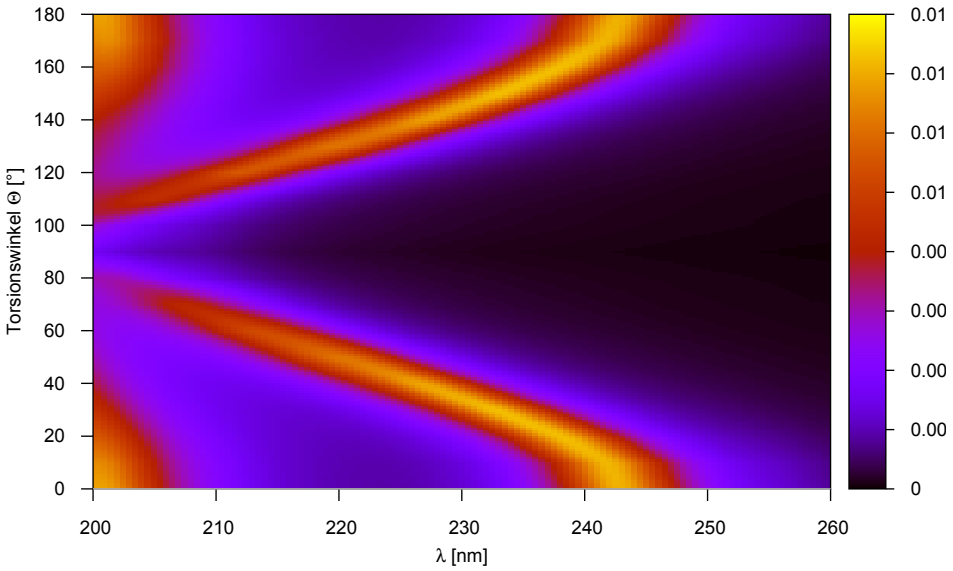


Abbildung 4.8: Oszillatorstärke $\mathscr{A}$ als Funktion der Wellenlänge λ und des Torsionswinkels Θ, dargestellt als Oberflächendiagramm. Die Farben entsprechen den in der Legende angegebenen Werten von 0.00 – 0.01. Berechnet nach CC2/aug-cc-pVDZ.

Ein solches Spektrum zeigt eine ausgeprägte Achsensymmetrie zur horizontalen Geraden bei $\Theta = 90°$. Wie in den 1D-Spektren treten zwei Absorptionsmaxima (hier in gelb dargestellt) auf. Das Maximum bei kleinerer Wellenlänge ändert sich mit Variation von Θ nur kaum, die Lage ändert sich dabei von 200 nm bis auf 208 nm. Das Absorptionsmaximum bei größerer Wellenlänge verschiebt sich von dem Torsionswinkel 90° ausgehend mit Änderung des Winkels zu höheren Wellenlängen hin. Für $\Theta = 0°,\ 180°$ liegt das Maximum bei einer größten Wellenlänge von ca. 240 nm. Anders betrachtet, für $\Theta = 90°$ liegt dieser Übergang bei einer minimalen Wellenlänge. Die Abhängigkeit vom Torsionswinkel ist zunächst linear, flacht jedoch an den Randbereichen ab und ähnelt damit eher einer Sinus-Funktion.
Der charakteristische Verlauf in Abbildung 4.8 wird durch Betrachtung der Lage der Übergänge nachvollziehbar. Die Anregungsenergien, die Energiedifferenzen zwischen Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand, hängen empfindlich von den Orbitalenergien an der HOMO-LUMO-Grenze ab. Die HOMO-LUMO-Separation kann daher qualitativ zur Abschätzung der Lagen herangezogen werden. In dem Falle der Moleküle **I**–**V** liegt als Chromophor die Styrol-Einheit vor, welche aus einem Benzolring und einen daran gebundenen (substituierten) C-C-Doppelbindung besteht. Die Größe dieses Systems – des Raumbereichs, in welchem sich die für den tiefsten Übergang relevanten Elektronen aufhalten – wird durch die Konjugation zwischen Aromat und Alken bestimmt, welche

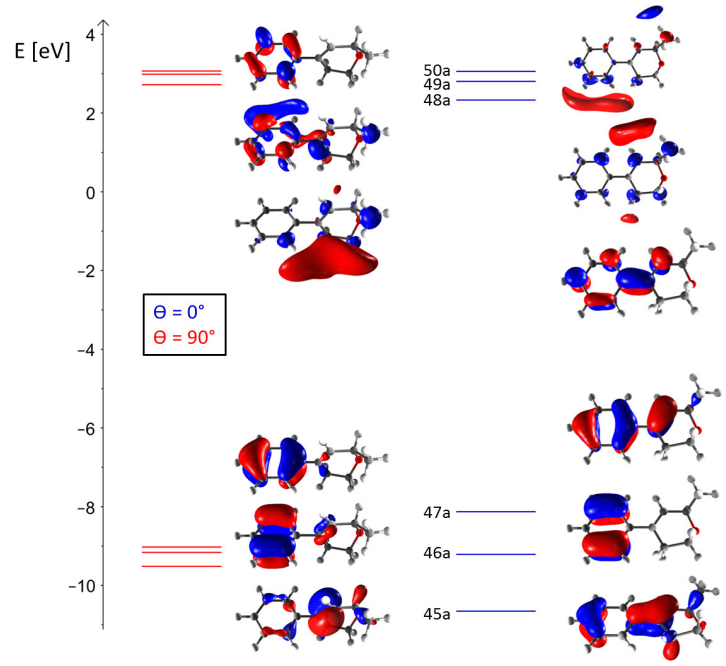
ihrerseits durch den Diederwinkel festgelegt ist: sie ist für 0° maximal, da beide in einer Ebene liegen und die beteiligten Orbital maximal überlappen können, und verschwindet für 90°, da dann die beteiligten Orbitale orthogonal zueinander stehen und ihr Überlapp Null wird. Starke Konjugation führt zu einer kleinen Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO (großes λ), schwache Konjugation zu einer großen Energiebarriere (kleines λ). Der Zustand eines delokalisierten π-Elektrons ist damit vergleichbar mit dem eines Teilchens im Kasten, wobei im Sinne dieses Modells das Teilchen ein Elektron wäre. Zunehmende Konjugation bedeutet dann eine Vergrößerung des Kastens und Absenkung der Energien.
Beispielhaft wurden die Strukturen des **III-ax**-Konformers für Torsionswinkel von $\Theta = 0°,\ 90°$ näher untersucht und MO-Diagramme der HOMO-LUMO-Grenze sowie UV/VIS-Spektren erstellt.
Der zuvor diskutierte Einfluss von Konjugation auf die Lage der MOs und die HOMO-LUMO-Separation wird in Abbildung 4.9 nochmals veranschaulicht. Auffallend ist hierbei eine gewisse Ähnlichkeit der höchsten besetzten Orbitale für beide Strukturen und der entscheidende Unterschied in der Reihenfolge ihrer virtuellen Orbitale. Für 90° dominieren die Orbitale des ausgedehnten π-Systems, für 0° steht das aromatische System des Benzols wegen der Orthogonalität praktisch isoliert. Das ausgedehnte π-System äußert sich im UV/VIS-Spektrum durch zwei ausgeprägten Maxima, welche sich mit Änderung des Winkels zu kleineren Wellenlängen hin verschieben. Für den Grenzfall 90° verschwindet das Maximum, welches bei höherer Wellenlänge liegt. Das Spektrum zeigt dann nur noch einen auslaufenden Ast. Da die Moleküle **I**–**V** ähnliche stabile Torsionswinkel aufweisen (30-40° bzw. 140-150°) ergeben sich in den konformationsgemittelten Spektren ähnliche Verläufe mit jeweils zwei Maxima, da diese Winkel zwischen beiden Grenzfällen liegen.
Die Anregungsenergien und damit auch die Energie für den tiefsten Übergang sind somit vom Torsionswinkel Θ abhängig, da dieser den Raumbereich bestimmt, über welchen die Elektronen delokalisiert sind. Der Rest des Moleküls – Dihydropyran-Ring und Methylgruppen – schränken das Molekül zwar auf eine Auswahl günstiger Diederwinkel bzgl. der Phenyltorsion ein, sind jedoch nicht am Chromophor selbst beteiligt. Daraus erklärt sich die Symmetrie des Graphen. Ein Aspekt, der erst für die Betrachtungen des nächsten Abschnitts relevant wird, ist die durch Restriktion der Phenyltorsion hervorgerufene zusätzliche Chiralität der Moleküle. Die UV/VIS-Spektren unterscheiden nicht nach Chiralität des Chromophors, sondern nur nach „Größe“des Systems. Sie eignen sich nur schlecht dazu, durch Analyse ihres Verlaufs Rückschlüsse über die konformativen Einflüsse innerhalb eines Moleküls zu ziehen.
Nach der Analyse der UV/VIS-Spektren soll im nächsten Abschnitt auf die CD-Spektren eingegangen werden.

4.3 Analyse der CD-Spektren

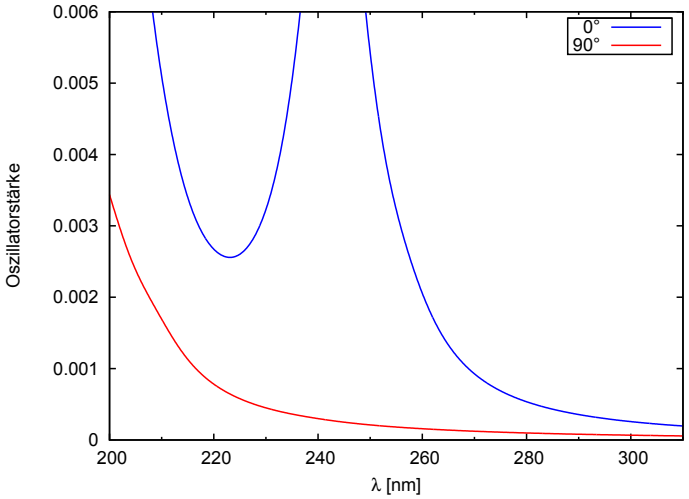
Aus Abschnitt 4.1 ist der Einfluss der Substituenten auf die Phenyltorsion bekannt. In diesem Zusammenhang soll der Einfluss auf die CD-Spektren betrachtet werden. Deren Untersuchung und Interpretation soll Gegenstand dieses letzten Abschnitts sein.

4.3.1 Analyse der 1D-CD-Spektren

Die CD-Spektren – über beide Konformere Boltzmann-gemittelte Spektren – stehen nun im Vordergrund. Um herauszufinden, wie die Anteile eines Konformers an einem CD-



(a) MO-Schema für die HOMO-LUMO-Grenze (SCF/QZVPP)



(b) Resultierende UV/VIS-Spektren (CC2/aug-cc-pVDZ)

Abbildung 4.9: Exemplarische Betrachtung der Grenzfälle von **III-ax** und die Auswirkung auf Lage der MOs und Form der Spektren.

Spektrum sind, sollen zunächst die gemittelten Spektren mit den Einzelspektren verglichen werden. Abbildung 4.10 zeigt die CD-Spektren.
Für die Strukturen **I**, **II** und **IV** ergeben sich für die berechneten Enantiomere CD-Spektren mit ausschließlich positiven Werten im betrachteten Bereich. Diese weisen in der Nähe von 210 nm ein Maximum und nahe 240 nm ein Nebenmaximum bzw. eine „Schulter“ im Bereich von 220 - 230 nm auf, also gerade dort, wo die UV/VIS-Spektren ihre Maxima besitzen. Für die Struktur **III** tritt ein Vorzeichenwechsel bei ca. 215 nm auf. Struktur **V** zeigt in dem Bereich nur negative Werte mit einem Minimum bei 220 nm. Bezugnehmend auf die vorherigen Ergebnisse zeigen die Spektren von **I** und **IV** wieder große Übereinstimmungen. Diese Moleküle besitzen eine Methylgruppe an der 3-Position, welche als einflussreichster Substituent identifiziert wurde. Moleküle mit diesem Substitu-

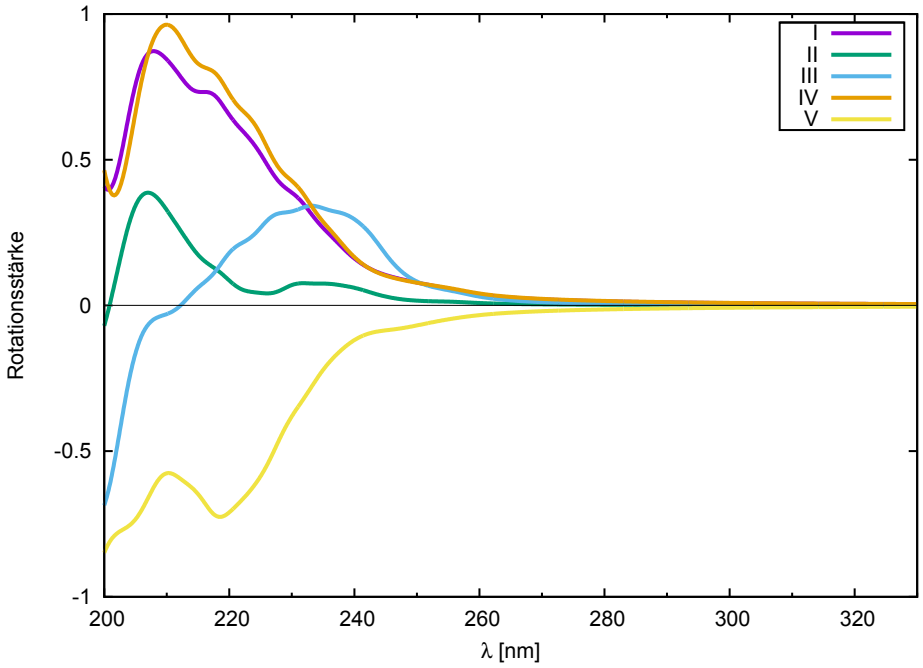
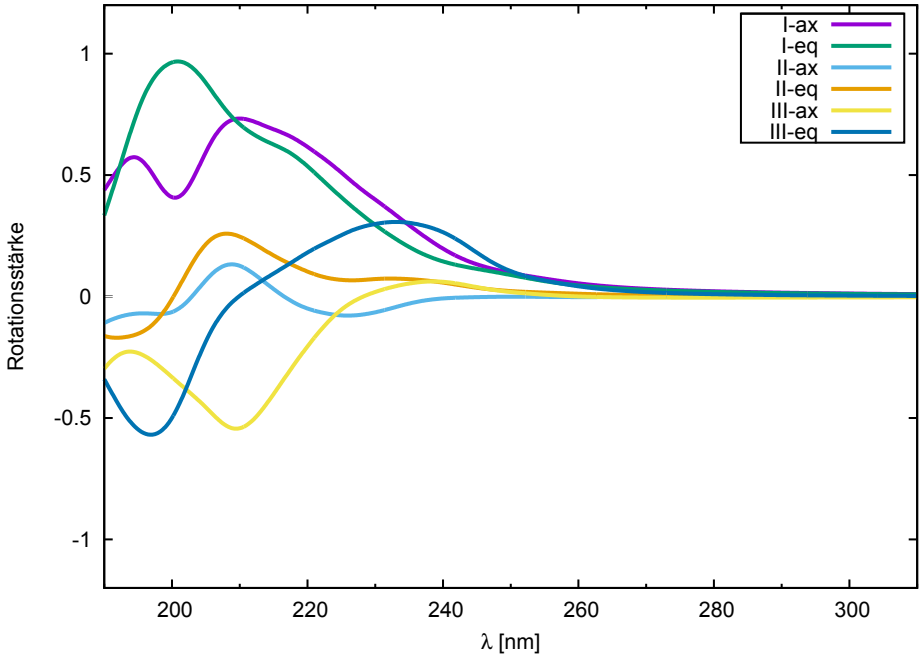


Abbildung 4.10: Darstellung der Boltzmann-gemittelten Molekülspektren: Rotationsstärke R als Funktion der Wellenlänge λ für die Moleküle **I**–**V** (CC2/aug-cc-pVDZ).

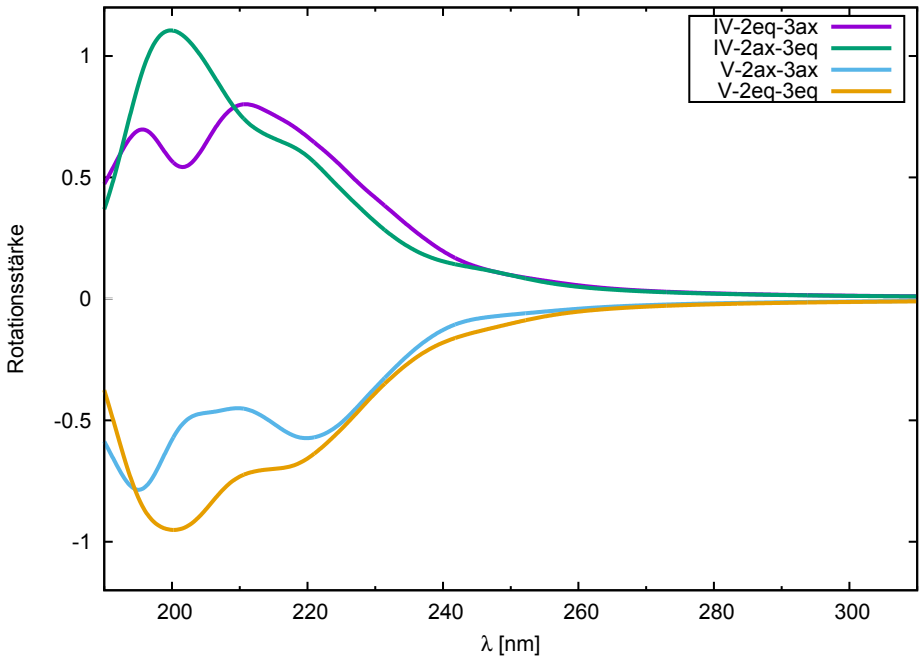
enten sind am stärksten in der Torsion eingeschränkt und zeigen hier die stärksten Signale im CD-Spektrum. Für die r-konfigurierten Spezies ($\Theta > 90°$: **I, IV**) sind die Signale positiv, für die l-konfigurierten Spezies ($\Theta < 90°$: **V**) sind sie negativ. Zwei Schlussfolgerungen liegen nahe:

1. eine starke Restriktion der Torsion führt zu ausgeprägten CD-Signalen
2. die Stellung der Phenylgruppe bestimmt das Vorzeichen im CD-Spektrum im Bereich von > 200 nm.

Die in den UV/VIS-Spektren beobachtete Ähnlichkeit zwischen **II** und **III** zeigt sich in den CD-Spektren nur eingeschränkt. Beide Strukturen besitzen nur eine kleine Torsionsbarriere und die Energieminima sind schwächer ausgeprägt, sodass für diese Moleküle ein größerer Bereich an Torsionswinkeln relevant ist. Wegen der hohen Flexibilität ist der Phenylring nicht so stark in eine Position forciert und die CD-Aktivität fällt geringer aus, was auf eine schwächer ausgeprägte Chiralität zurückgeht. Bei Struktur **III** (geringste Barriere) führt dies zu dem Vorzeichenwechsel, bei **II** tritt ein Nebenmaximum auf.
Beim Vergleich mit den Einzelspektren in Abbildung 4.11 wird deutlich, dass die Einzelspektren der Konformere von **I** und **IV** quasi identisch sind, was erneut den Einfluss der 3-Methylgruppe verdeutlicht. **V** zeigt ebenfalls einen plausiblen Verlauf. Die interessanten Verläufe sind bei **II** und **III** zu beobachten. Dominiert für eine Konformation eine Stellung der Phenylgruppe mit einem Winkel kleiner als 90°, so zeigen die Signale eine Tendenz zum Negativen (hier: **II-ax** und **III-ax**) und entsprechend für Winkel größer 90° einen Trend zum Positiven.
Je nach „linker“ oder „rechter “ Anordnung ergibt sich eine andere helikale Chiralität für das Molekül, welche der ausschlagende Faktor für die CD-Spektren ist. Experimentell wird ein CD-Spektrum nur dann erhalten, wenn die Barriere so groß ist, dass die chiralen Konformere getrennt werden können. Styrol selbst und auch das unsubstituierte



(a) Monosubstituierte Derivate



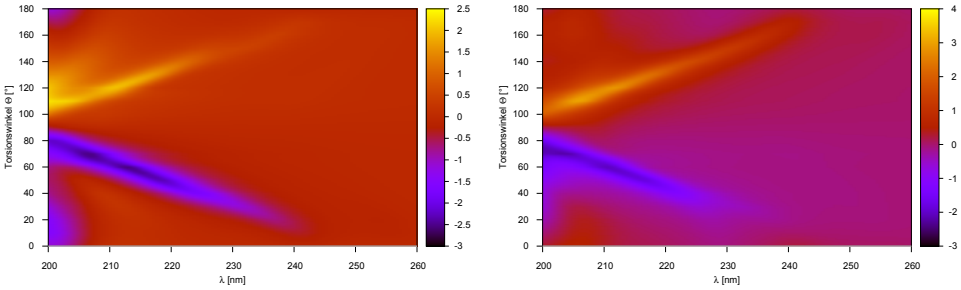
(b) Disubstituierte Derivate

Abbildung 4.11: Berechnete CD-Spektren der einzelnen Konformere nach CC2/aug-cc-pVDZ.

4-Phenyldihydropyran sind achiral. Mit Vorliegen eines Substituenten wird die Rotation der Phenylgruppe deutlich eingeschränkt, d. h. das Molekül wird mit hinreichend großer Rotationsbarriere als Atropisomer (axial) chiral. Die forcierte Chiralität des Styrols wird im CD erkennbar.

4.3.2 Analyse der 2D-CD-Spektren

Wie für UV/VIS wurden auch zweidimensionale CD-Spektren berechnet, welche die Rotationsstärke R als Funktion der Wellenlänge λ und des Torsionswinkels Θ zeigen. Die Darstellung in den folgenden Abbildungen erfolgt wieder als Oberflächendiagramm. Molekülspektren liegen nicht vor, nur die CD-Spektren der einzelnen Konformere. Für die Konformere von Struktur **II** sind die Spektren in Abbildung 4.12 dargestellt. Sie stellen den typischer Verlauf dar.



(a) II-ax **(b) II-eq**

Abbildung 4.12: Berechnete 2D-CD-Spektren für die beiden Konformere von Molekül **II** (CC2/aug-cc-pVDZ).

Die Spektren der anderen Moleküle waren im Falle von **III** und **V** sehr ähnlich zu diesen bzw. unterschieden sich für **I** und **IV** noch weniger voneinander. Die Spektren zeigen ein interessantes Verhalten bzgl. der Horizontalen bei $\Theta = 90°$: unterhalb von 90° treten starke negative Signale auf, das Minimum (maximal negativ) verschiebt sich mit Θ entlang einer Geraden von 200 nm bei 80° bis 240 nm bei 20°. Oberhalb von 90° treten stark positive Signale auf, die Lage der Maxima steht in einer ähnlichen linearen Beziehung zu Θ. Für Styrol wäre ein solches Spektrum exakt antisymmetrisch bzgl. Spiegelung an der Achse $\Theta = 90°$. Bei den chiralen Derivaten können für Winkel nahe von 0° bzw. 180° (wegen Symmetrie) auch von Null verschiedene Rotationsstärken auftreten. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Hintergrund ($R = 0$) nicht immer in derselben Farbe dargestellt ist, sodass die Spektren teils unterschiedlich erscheinen. Dies spiegelt jedoch nur die unterschiedlichen Maximalwerte von R wider.
Die Lage der Signale ist an die Absorptionsmaxima im UV/VIS-Bereich (siehe 4.2) gekoppelt, die Stärke hängt von der Chiralität des Chromophors ab. Die Antisymmetrie der Signale bzgl. der 90°-Linie verdeutlicht, dass die Signale im CD-Spektrum empfindlich von der Phenyltorsion abhängen, worauf die Beeinflussung der Chiralität beruht. Für eine senkrechte Stellung von Phenylring und Pyranring weist ein Molekül im Bereich des Chromophors keine Chiralität auf, die restlichen Gruppen haben keinen direkten Einfluss darauf. Nun macht es aber einen Unterschied, in welche Richtung der Phenylring ausgelenkt wird, da sich gerade zueinander komplementäre Chiralitäten für den Chromophor ergeben. Das Vorhandensein eines Substituenten und die Einschränkung auf bestimmte

Torsionswinkel führt dazu, dass dem Molekül eine bestimmte Chiralität aufgezwungen wird. Je nach Energieinhalt eines Konformers trägt diese unterschiedlich zum Gesamtspektrum bei. Obwohl die Einzelspektren (Abb. 4.8) sehr ähnlich verlaufen, bestimmt doch die molekülspezifische (Boltzmann-)Mittelung den charakteristischen Verlauf der Molekülspektren (Abb. 4.7).
Im Falle von Struktur **I** existieren nur die r-Formen (siehe Abschnitt 4.1.1), nach den 2D-Spektren werden daher positive Rotationsstärken für das Molekülspektrum erwartet. Dies wurde zuvor (Abschnitt 4.2.1) bereits bestätigt. Ebenfalls bekannt ist, dass die Moleküle **II** und **III** die höchste Flexibilität aufweisen, was zu komplizierteren Spektren mit Vorzeichenwechsel führt, da hierbei beide Stellungen der Phenylgruppe relevant sind. Für Struktur **IV** sind die Verhältnisse ganz ähnlich zu **I**, da wieder die r-Formen einen größeren Anteil haben. Struktur **V** ist das einzige Molekül, welches ausschließlich negative Signale aufweist. Diese Beobachtung steht im Einklang damit, dass für diese Struktur l-Formen ($\Theta < 90°$) insgesamt stabiler sind. Anders betrachtet: in Struktur **V** ist die 3-Methylgruppe nicht *S*- sondern *R*-konfiguriert. Dieses Diastereomer besitzt bzgl. der 3-Position gerade die entgegengesetzte Chiralität („enantiomerer“ Chromophor).
In Abbildung 4.13 ist das Zustandekommen der CD-relevanten Chiralität nochmals gezeigt.

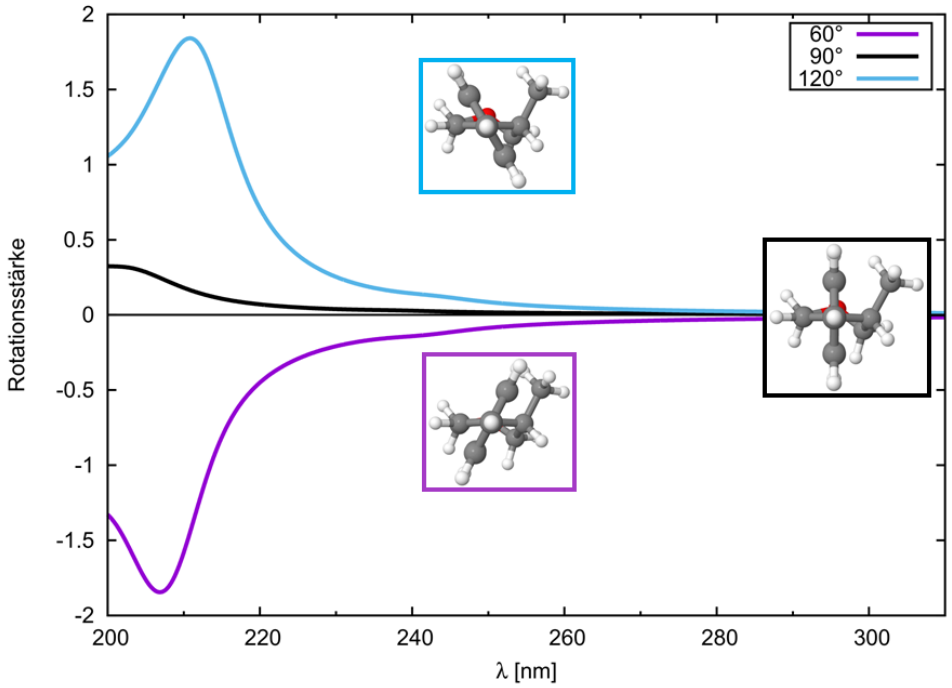
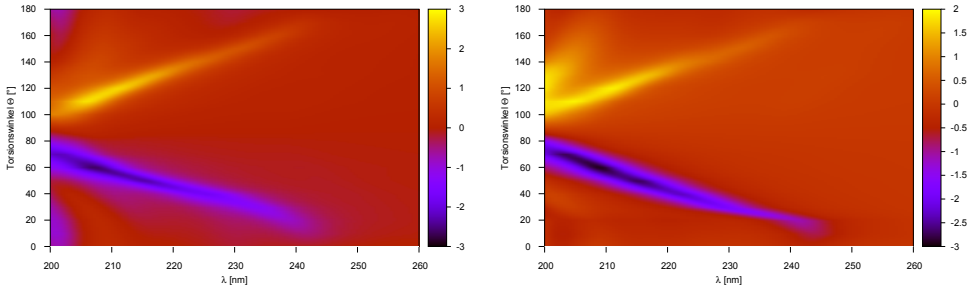
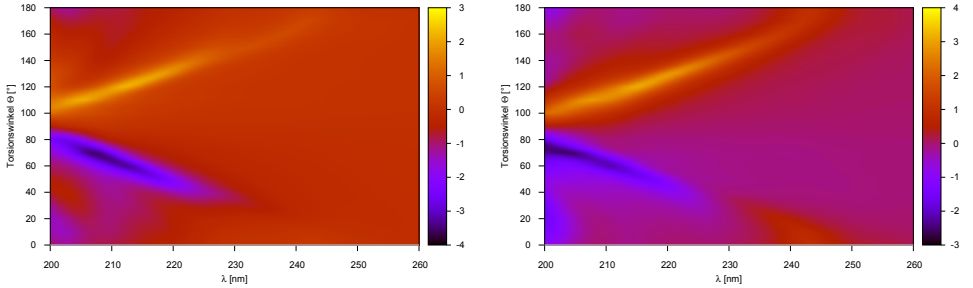


Abbildung 4.13: CD-Spektren für Torsionswinkel mit zugehöriger Molekülstruktur am Beispiel von Molekül **I**: 60° in Violett, 90° in Schwarz und 120° in Blau.

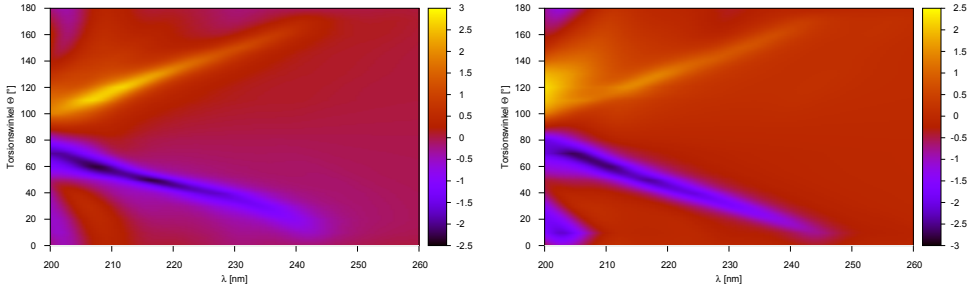
Für die senkrechte Orientierung ($\Theta = 90°$) tritt im Bereich von 200 - 220 nm ein schwaches Signal auf, was als Chiralität des Molekülrests interpretiert werden kann. Entscheidend ist, dass für Auslenkungen gleichen Betrages – hier $(90 \pm 30)°$ – zwei zueinander nahezu spiegelbildliche Kurven auftreten, wie bereits ausführlich erläutert wurde. Dadurch, dass die Styrol-Einheit durch den Ring verklammert ist, liegen bei betragsmäßig gleicher Variation von Θ gleich große Chromophore vor, die jedoch unterschiedliche räumliche Orientierungen besitzen, was zu unterschiedlicher Wechselwirkung mit zirkular polarisiertem Licht führt.



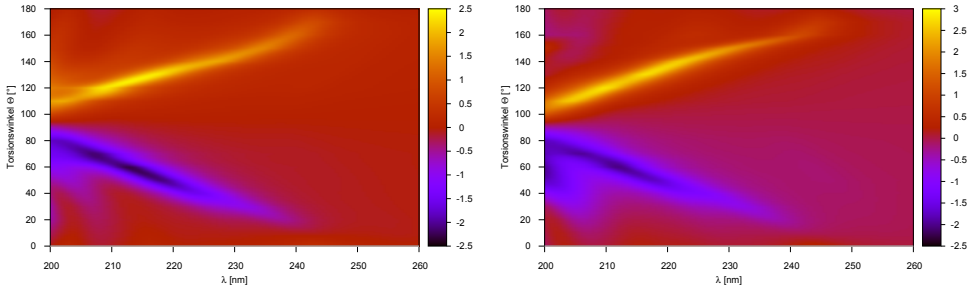
(a) I-ax **(b) I-eq**



(c) III-ax **(d) III-eq**



(e) IV-2eq-3ax **(f) IV-2ax-3eq**



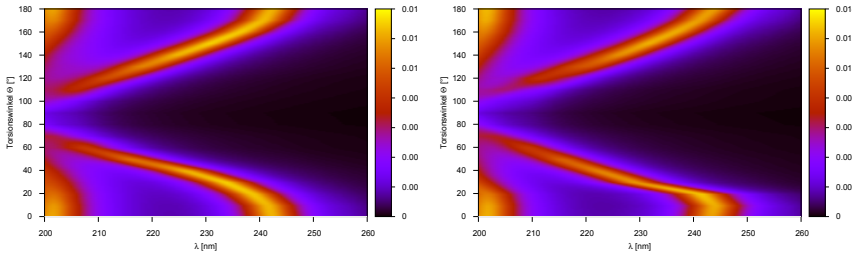
(g) V-2ax-3ax **(h) V-2eq-3eq**

Abbildung 4.14: Berechnete 2D-CD-Spektren für die jeweils zwei Konformere der restlichen Moleküle (CC2/aug-cc-pVDZ).

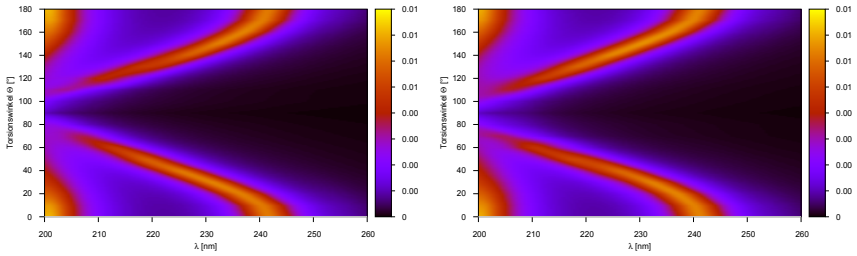
5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der einfach und zweifach Methyl-substituierten 4-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyrane (**I**-**V**) ergab, dass für alle Strukturen zwei Konformere bzgl. der Ringinversion des Dihydropyrans mit einem Energieunterschied von weniger als 11,1 kJ/mol existieren. Die Methylgruppe in nächster Nachbarschaft (3-Position) zum Phenylring, führte zu einer Torsionsbarriere von maximal 23,8 kJ/mol im Falle von Struktur **I** bzw. 32,5 kJ/mol für **IV**. Mit Methylgruppen an der günstigeren 2- bzw. 6-Position betrug die Barriere rund 8 kJ/mol. Diese Unterschiede konnten über die positionsabhängige Flexibilität des Dihydropyrans und sterische Wechselwirkung erklärt werden. Die Betrachtung der Phenyltorsion zeigte, dass generell zwei stabile Torsionswinkel von ca. 30 - 40° sowie 140 - 150° existieren. Eine Ausnahme bildeten die Strukturen, mit der anspruchsvollen 3-Methylgruppe. In Bezug auf die disubstituierten Spezies wurde ein dominierender Einfluss der 3-Methylgruppe festgestellt. Die Untersuchungen an den disubstituierten Derivaten zeigen, dass die Einflüsse der einzelnen Substituenten nicht additiv sind.
Die berechneten UV/VIS-Spektren der fünf Moleküle unterschieden sich nur unwesentlich, sodass diese für einen Experimentator nur wenig aufschlussreich sein sollten. Ursache ist die Ähnlichkeit des Chromophors, welcher hier aus einer Styrol-Einheit bestand. In Abhängigkeit vom Torsionswinkel ändern sich zwar Größe und räumliche Orientierung des Chromophors, die elektronischen Übergänge sind aber (ausgehend von 90°) für positive und negative Änderungen des Winkels quasi identisch, sodass Lage und Oszillatorstärken gleich bleiben. Als verantwortliche Übergänge für die Maxima konnten ein „klassischer“ $\pi \rightarrow \pi^*$- (bei $\approx$ 230 nm) sowie ein $n \rightarrow \pi^*$-Übergang mit starkem Rydberg-Charakter (bei $\approx$ 200 nm) identifiziert werden.
Da der Zirkulardichroismus (CD) eine Eigenschaft chiraler Moleküle ist und die Chiralität (des Chromophors) entscheidend von der Phenyltorsion abhängt, sind CD-Spektren hinsichtlich der chiralen Information potentiell deutlich wertvoller bei der Auswertung experimenteller Daten. Am Beispiel der untersuchten Moleküle konnte gezeigt werden, dass die CD-Spektren eine Aussage über die Phenyltorsion erlauben. Sehr intensive Signale, zumeist auf einen Vorzeichenbereich der Rotationsstärke beschränkt, indizieren eine hohe Energiebarriere für die Phenyltorsion. Das Vorzeichen kann – nach genauer Analyse und Vergleich mit Referenzspektren bzw. Berechnungen – sogar Aufschluss über die genaue Konformation (Winkel Θ) geben. Besitzt ein Molekül hingegen eine relativ hohe Flexibilität, ist damit nicht so stark eingeschränkt, so verzeichnet das CD-Spektrum einen wechselhaften Verlauf.
Die Arbeit an dieser Substanzklasse könnte verschiedenartig fortgeführt werden. Zunächst stünde ein Vergleich mit experimentell aufgenommenen CD-Spektren an, um die Qualität der Spektren zu beurteilen. Die Genauigkeit der Spektren könnte durch Vergrößerung der Basis (Basissatzeffekt) untersucht und ggf. verbessert werden. Um mit den Ergebnissen weiterer chiroptischen Methoden zu vergleichen, wäre die Berechnung von VCD-Spektren ein interessantes Thema. Die CD-Spektroskopie selbst ist für weitere Bereiche, insbesondere der Untersuchung von Proteinstrukturen und Bestimmung der absoluten Konfiguration (kleiner) Moleküle, relevant.

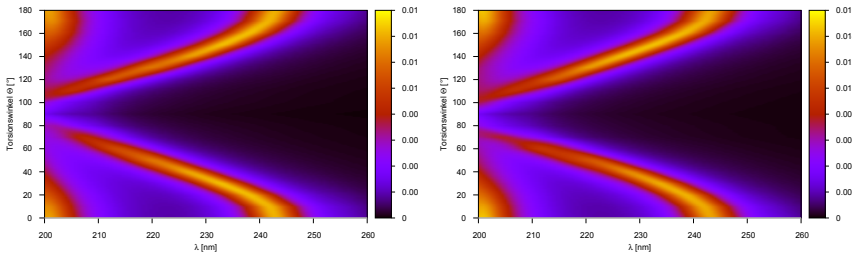
6 Anhang



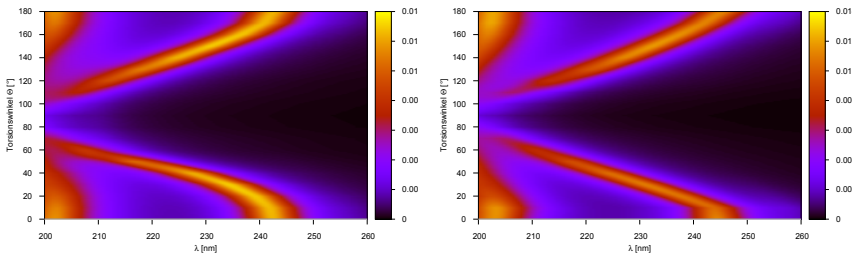
(a) I-ax **(b) I-eq**



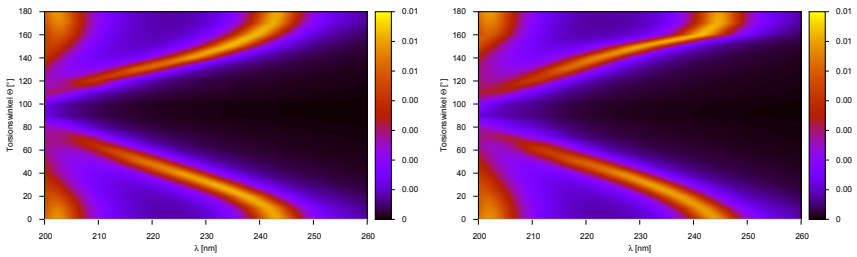
(c) II-eq **(d) II-eq**



(e) III-ax **(f) III-eq**



(g) IV-2eq-3ax **(h) IV-2ax-3eq**



(i) V-2ax-3ax **(j) V-2eq-3eq**

Abbildung 6.1: Berechnete 2D-UV-Spektren für die zehn gefundenen Konformere (CC2/aug-cc-pVDZ).

Literaturverzeichnis

[1] Optisch aktives β-Citronellol aus (+)- oder (-)-Pinan. R. Rienäcker, G. Ohloff; Angew. Chem 73, 240 (1961).

[2] Enantioselective perception of chiral odorants. E. Brenna, C. Fuganti and S. Serra; Tetrahedron: Asymmetry 14, 1-42 (2003).

[3] Olfactory discrimination ability of human subjects for ten pairs of enantiomers. M. Laska, P. Teubner; Chem Senses 24, 161-170 (1999).

[4] Odor incongruity and chirality. L. Friedman, J. G. Miller; Science 172, 1044-1046 (1971).

[5] The scientific basis of odor. G. M. Dyson; Chem. Ind. 57, 647–651 (1938).

[6] Odor and molecular vibration. III. A new theory of olfactory stimulation. R. H. Wright, C. Reid, H. G. V. Evans; Chem. Ind. 973-979 (1956).

[7] Odour and molecular vibration. R. H. Wright; Nature 190(4781), 1101–1102 (1961).

[8] Odor and molecular vibration: neural coding of olfactory information. R. H. Wright; J Theor Biol 64(3), 473-502 (1977).

[9] A Spectroscopic mechanism for primary olfactory reception. L. Turin; Chem. Senses 21, 773-791 (1999).

[10] Molecular vibration-sensing component in human olfaction. S. Gane et al.; PloS ONE 8(1):e55780.L (2013).

[11] Implausibility of the vibrational theory of olfaction. E. Block et al.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112(21):E2766 (2015).

[12] Chromatography, Spectroscopy, Biological Testing. G. Bringmann, S. Busemann; Natural Product Analysis (Hrsg. P. Schreier, M. Herderich, H. U. Humpf, W. Schwab), Vieweg, Wiesbaden (1998).

[13] Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum. M. Planck; In: Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft 2, 245, Berlin (1900).

[14] Zur Quantentheorie der Molekeln. M. Born, R. Oppenheimer; Annalen der Physik 389, 457-484 (1927).

[15] Elementary processes of photochemical reactions. J. Franck; Trans. Faraday Soc. 21, 536–542, (1926).

[16] A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. E. U. Condon; Phys. 28, 1182–1201 (1926).

[17] Aufbau der Moleküle. F. Engelke; Teubner, 1985, Stuttgart.

[18] SHMO The Simple Huckel Molecular Orbital Theory Calculator unter: http://www.ucalgary.ca/rauk/shmo.

[19] Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms (Fifth Edition). F. A. Carey, R. J. Sundberg; Springer, 2007, New York.

[20] Physical Chemistry. P. Atkins and J. de Paula; Oxford University Press, 2010, Oxford New York.

[21] Molecular Quantum Mechanics. P. W. Atkins; Oxford University Press, 1983, Oxford New York.

[22] http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Gif_bilder/Methoden_ac/em_strahlung.png; Zugriff am 21.06.2016.

[23] Organic Chemistry. J. Clayden, N. Greeves and S. Warren; Oxford University Press, 2012, New York.

[24] Lehrbuch der physikalischen Chemie. G. Wedler und H.-J. Freund; Wiley-VCH, 2012, Weinheim.

[25] Quantisierung als Eigenwertproblem. E. Schrödinger; Annalen der Physik 80 (13), 437–490 (1926).

[26] Theory of Sound I (2nd ed.). J. W. S. Rayleigh; Macmillan. 115–118, London (1894).

[27] Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. C. M oller and M. S. Plesset; Phys. 46, 618 (1934).

[28] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com.

[29] Geometry optimization in generalized natural internal Coordinates. M. v. Arnim and R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. 111, 9183 (1999).

[30] Improvements on the Direct SCF Method. M. Häser and R. Ahlrichs; J. Comput. Chem. 10, 104 (1989).

[31] Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. M. Sierka, A. Hogekamp and R. Ahlrichs;J. Chem. Phys. 118 , 9136, (2003).

[32] Efficient Molecular Numerical Integration Schemes. O. Treutler and R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. 102, 346 (1995).

[33] Generalized gradient approximation made simple. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett., 77, 3865-68 (1996).

[34] Errata: Generalized gradient approximation made simple. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett., 78, 1396 (1997).

[35] Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. 97, 2571 (1992).

[36] Efficient evaluation of three-center two-electron integrals over Gaussian functions. R. Ahlrichs; Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 5119, (2004).

[37] Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials. K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs; Chem. Phys. Letters 242, 652 (1995).

[38] RI-MP2: first derivatives and global consistency. F. Weigend and M. Häser; Theor. Chem. Acc. 97, 331 (1997).

[39] Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. 100, 5829 (1994).

[40] RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs; Chem. Phys. Letters 294, 143 (1998).

[41] Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr. F. Weigend, F. Furche and R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. 119, 12753 (2003).

[42] Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener and W. Klopper; Theor. Chem. Acc. 117, 587 (2007).

[43] The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2. O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen; Chem. Phys. Lett., 243 (1995) 409-418

[44] CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation. C. Hättig and F. Weigend; J. Chem. Phys. 113, 5154 (2000).

[45] Transition moments and excited-state first-order properties in the coupled-cluster model CC2 using the resolution-of-the-identity approximation. C. Hättig and A. Köhn; J. Chem. Phys. 117, 6939 (2002).

[46] Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations. F. Weigend, A. Köhn and C. Hättig; J. Chem. Phys. 116, 3175 (2001).