RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

RUB

Einfluss der Solvatationsmodelle COSMO und EC-RISM auf die Photoacidität und -basizität

---

Bachelorarbeit
von
Ömer Faruk Can Tiska

Prof. Dr. Christof Hättig
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
29. Juli, 2024

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung **1**

2 Einleitung **2**

3 Theoretischer Hintergrund **5**
3.1 Angeregte Zustände und die Photoacidität 5
3.1.1 Förster-Zyklus 5
3.1.2 Anregungen und Emissionen 6
3.1.3 Charakterisierung der Übergänge 8
3.2 Solvatationsmodelle 8
3.2.1 COSMO 9
3.2.2 EC-RISM 11
3.3 Reaktionsfeldschemata 12
3.3.1 Grundzustandsenergien 12
3.3.2 Anregungsenergien 14

4 Methoden **15**
4.1 Angaben zu COSMO und EC-RISM 15
4.2 Anregungsenergien 15
4.2.1 Optimierungen der Strukturen im Grundzustand 15
4.2.2 Berechnung der vertikalen Anregungen 15
4.3 Emissionsenergien 16
4.3.1 Optimierungen der Strukturen im angeregten Zustand 16
4.3.2 Berechnung der vertikalen Emissionen 16

5 Ergebnisse und Analyse **17**
5.1 Photosäuren 17
5.1.1 Berechnung der Anregungsenergie 17
5.1.2 Berechnung der Photoacidität 24
5.1.3 Berücksichtigung der Emissionsenergie für die Photoacidität 28
5.2 Photobasen 29
5.2.1 Berechnung der Anregungsenergie 29
5.2.2 Berechnung der Photobasizität 32

6 Schlussfolgerungen und Ausblicke **35**

Anhang **I**
A.1 NTOs der Photosäuren und Photobasen I
A.2 Emissionsenergien der Photosäuren III

Literatur **IV**

Danksagung **VI**

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden sowohl Photosäuren der Klassen der Naphthole, Phenole und Hydroxycumarine als auch Photobasen der Klasse der Chinoline und das Acridin hinsichtlich des Effektes auf die Photoacidität der Solvatationsbeschreibung mit COSMO und EC-RISM untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, dass die Photosäuren im Aspekt der Aciditätsänderung vom Grund- und in den angeregten Zustand mit EC-RISM besser als mit COSMO beschrieben werden. Die Aciditätsänderung der untersuchten Photobasen zeigte währenddessen keine besondere Abhängigkeit dahingehend, welches der beiden Solvatationsmodelle verwendet worden ist. Im Gegensatz zum EC-RISM können durch COSMO Wasserstoffbrückenbindungen bzw. die Granularitäten des Solvens nicht korrekt dargestellt werden. Daher konnte der Befund darauf zurückgeführt werden, dass Wasserstoffbrückenbindungen in der Beschreibung der Photosäuren in wässriger Lösung eine tragende Rolle spielen und für die korrekte Vorhersage wichtig sind. Bei den Photobasen hingegen spielen solche Solvens-Solvat-Interaktionen eine nicht ganz so starke Rolle und müssen für die Beschreibung derer nicht insbesondere berücksichtigt werden.

2 Einleitung

Moleküle, die durch Anregung in einen höheren elektronischen Zustand eine erhöhte Acidität aufweisen, werden als Photosäuren bezeichnet. Irrtümlicherweise wird der Begriff der Photobase oft als Synonym für die korrespondierende Base der Photosäure verwendet. Jedoch werden Photobasen analog zu den Photosäuren als Moleküle definiert, deren Basizität im angeregten Zustand zunimmt, ergo deren korrespondierenden Säuren eine verringerte Acidität aufweisen.
Typisch für Photosäuren ist, dass sie meist organische, aromatische Verbindungen sind, welche eine aktivierbare Gruppe (zum Beispiel ein Hydroxyl) besitzen. Die durch Photonen induzierte Acidität, die sognenannte Photoacidität, wurde erstmals in den 1950er Jahren von Förster anhand der hohen Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz-Signale verschiedener aromatischer Farbstoffe, unter anderem von den historischen Photosäuren α- und β-Napthol, festgestellt[1, 2] und ist dabei analog zum Grundzustand über die grundlegende Beschreibung Brønsteds von Säuren und Basen gegeben.[3] Nach dieser Beschreibung werden Säuren als Protonen-Donatoren und Basen als Protonen-Akzeptoren klassifiziert. Da Säure-Base-Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, folgt daraus, dass jede Säure (HA) im Gleichgewicht mit ihrer korrespondierenden Base (A^-) und umgekehrt jede Base (B) im Gleichgewicht mit ihrer korrespondierenden Säure (HB^+) steht:

$$HA + B \rightleftharpoons A^- + HB^+ \tag{2.1}$$

Die Lage des Gleichgewichts im Grundzustand und die daraus folgende Acidität wird daher sowohl von der Tendenz der Säure, das Proton abzugeben, als auch von der Tendenz der korrespondierenden Base, ein Proton aufzunehmen, (Protonenaffinität) bestimmt. Quantifiziert wird die Acidität als negativer dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, der als pK_a angegeben werden kann. Der reversible Charakter des Protonentransfers wird meist auch im elektronisch angeregten Zustand der Photosäuren und korrespondierenden Basen beibehalten.[4, 5] Somit kann der Ursprung der steigenden Acidität von Photosäuren im angeregten Zustand entweder auf eine Erhöhung der Tendenz der Säure, in der Abgabe des Protons, eine Erniedrigung der Protonenaffinität der korrespondierenden Base oder auf eine Mischung beider Effekte zurückgeführt werden.[3] Und analog zum pK_a im Grundzustand kann für die angeregte Säure der pK_a^* aufgestellt werden. Da für eine Photosäure nach Definition die Acidität im angeregten Zustand steigt, folgt daher, dass

$$\Delta pK_a^* = pK_a^* - pK_a < 0 \tag{2.2}$$

ist. Anders als im Grundzustand stellt sich bei der Bestimmung von pK_a^* das Problem auf, dass angeregte Zustände in der Regel nicht langlebig genug sind, damit sich ein Gleichgewicht zwischen der Photosäure und der korrespondierenden Base einstellen kann.
Die experimentell genauste Methode zur Ermittlung des pK_a^* ist die direkte Bestimmung über kinetische Messungen des angeregten Protontransfers (zu Englisch: *Excited State Proton Transfer*, ESPT) der Photosäure und Rekombination des Protons mit der korrespondierenden Base[6, 7, 8] Jedoch sind diese Messungen nicht trivial und limitiert auf

eine kleine Anzahl an Photosäuren, bei denen die Messung der Dynamik des ESPTs überhaupt möglich ist.[3] Um K_a^* bzw. ΔpK_a^* zu nähern, kann der nach Förster benannte thermodynamische Zyklus verwendet werden. Der Förster-Zyklus verknüpft die optischen Eigenschaften der Photosäure und der korrespondierenden Base mit der Erhöhung der Acidität im angeregten Zustand.[3] Experimentell werden für den Förster-Zyklus die UV-VIS-Absorption und die korrespondierenden Fluoreszenz-Signale benötigt. Die Messung des K_a^* kann sich häufig als nicht praktikabel ergeben, besonders dann, wenn entweder der zu betrachtende ESPT-Prozess oder die Relaxation in den Grundzustand schnell erfolgt.[5] Daher ist aus Sicht eines Experimentators eine genügend genaue theoretische Beschreibung und Vorhersage der Photoacidität von Interesse. Aus Sicht der Theorie stellt sich auch heraus, dass die Photoacidität als Kriterium für die Validität von Solvatationsmodellen sehr gut geeignet ist. Das Gleichgewicht von Säuren und ihren korrespondierende Basen weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Solvatation und der dadurch resultierenden Stabilisation auf. Dieser Effekt wird im angeregten Zustand umso bedeutender, wenn die Photoacidität beschrieben werden soll. Daher bieten sich Photosäuren dafür an, Solvatationsmodelle auszutesten. Dadurch, dass bei der Photoacidität der Photosäuren die Differenz der Anregungsenergien eine Rolle spielt, können sich auch Fehler teilweise kompensieren, sodass im Idealfall nur die Beschreibung der jeweiligen Solvatationsmethode maßgeblich zur Qualität des Ergebnisses beiträgt.
In einer vorherigen Arbeit[5] von Ghiami-Shomami und Hättig konnte anhand des Beispiels des Phenols gezeigt werden, dass die Säureform der Photosäure mit dem Solvatationsmodell COSMO besser beschrieben werden als die korrespondieren Basen. Hierzu wurden die Anregungsenergien der Säure sowie auch der korrespondierenden Base mit COSMO mit den Anregungsenergien verglichen, bei denen explizit Wassermoleküle hinzugefügt worden sind. Die Anregungsnergien der Säure änderten sich nur im geringen Maße, während die Anregungsenergie der korrespondierenden Base eine größere Veränderung zeigte. Mittels der beiden Solvatationsmodelle COSMO und EC-RISM sollen im Folgenden anhand der gleichen Auswahl von Photosäuren und Photobasen die Einflüsse der beiden Solvatationsmodelle auf die Photoacidität als auch Photobasizität verglichen werden. Die Auswahl der Photosäuren beläuft sich dabei auf Phenol-, Naphthol- und Hydroxycumarin-Derviate, welche in Abbildungen 2.1, 2.2 und 2.3 zu sehen sind. Die betrachteteten Photobasen besitzen eine Chinolin-Grundstruktur und sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

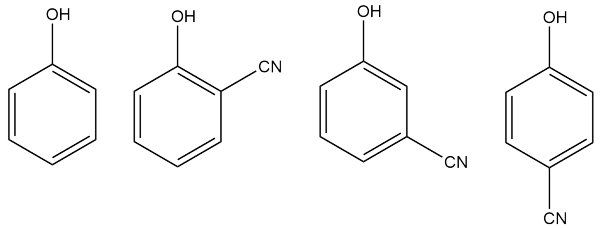


Abbildung 2.1: Betrachtete Photosäuren mit einem Phenol-Gerüst.

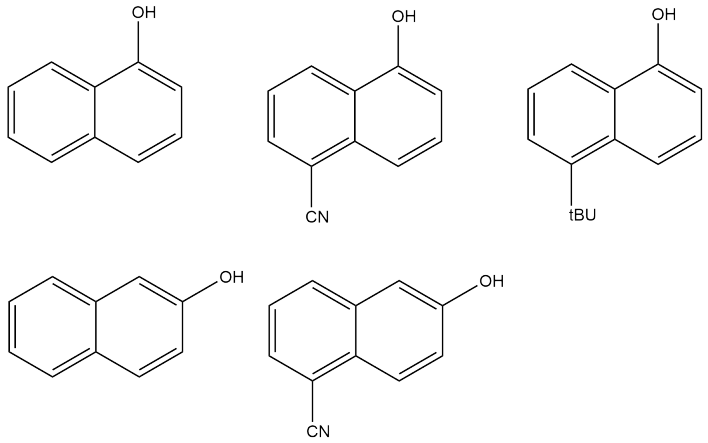


Abbildung 2.2: Betrachtete Photosäuren mit einem Naphthol-Gerüst.

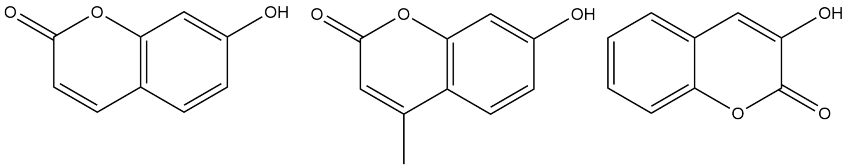


Abbildung 2.3: Betrachtete Photosäuren mit einem Cumarin-Gerüst.

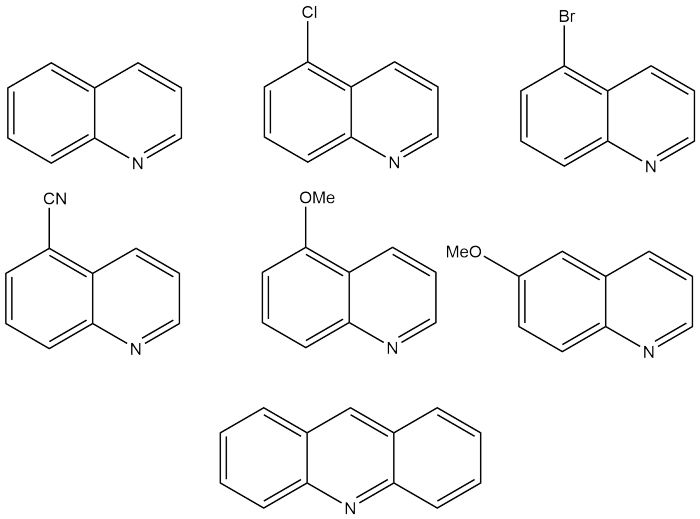


Abbildung 2.4: Betrachtete Photobasen mit einem Chinolin-Gerüst.

3 Theoretischer Hintergrund

In dieser Arbeit wird die Photoaciditäts bzw. -basizität $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ von Photosäuren und -basen mittels der jeweiligen Anregungsenergien im Lösungsmittel berechnet. Um aufzuführen, weshalb die Photoacidität über Anregungsenergien zugänglich ist, wird im Folgenden der Zusammenhang mit dem verwendeten Förster-Zyklus in Abschnitt 3.1 erläutert. Da die Aufgabe der Arbeit darin besteht, die Solvatationsmodelle COSMO und EC-RISM in diesem Aspekt zu vergleichen, wird darauffolgend im Abschnitt 3.2 ebenfalls die Wichtigkeit der Rolle des Solvens dargestellt und die beiden Solvatationsmodelle in ihren Grundkonzepten aufgeführt. Mögliche Reaktionsfeldschemata in quantenchemischen Rechnungen werden in 3.3 erläutert und miteinander verglichen.

3.1 Angeregte Zustände und die Photoacidität

3.1.1 Förster-Zyklus

Der Förster-Zyklus dient dazu, die Verschiebung der Acidität im angeregten Zustand ausgehend von der Acidität im Grundzustand zu bestimmen. Die Acidität kann im allgemeinen über

$$\mathrm{p}K_\mathrm{a} = -\log_{10}(K_a) = \frac{\Delta G}{RT \cdot \ln(10)} \tag{3.1}$$

beschrieben werden, wobei K_a die Gleichgewichtskonstante der Säure-Base-Reaktion (Gleichung (3.2)), R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur darstellt. ΔG beschreibt den Unterschied der freien Enthalpie zwischen den Edukten und Produkten dieser Reaktion.

$$\mathrm{ROH} \rightleftharpoons \mathrm{RO}^- + \mathrm{H}^+ \tag{3.2}$$

Wenn eine Verschiebung der Acidität betrachtet wird, so folgt, dass diese über die Änderung des Unterschieds in der freien Enthalpie geschieht.

$$\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^* = \frac{\Delta\left(\Delta G\right)}{RT \cdot ln(10)} \tag{3.3}$$

Diese Überlegung bietet das Fundament, auf dem der Förster-Zyklus basiert. Es gilt also diese Änderung $\Delta\left(\Delta G\right)$ zu bestimmen. Der Förster-Zyklus sieht vor, diese mittels eines thermodynamischen Zyklus unter der Voraussetzung, dass sich ein Gleichgewicht im angeregten Zustand einstellen kann, zu berechnen. Dieser Zyklus ist in Abbildung 3.1 schematisch aufgezeichnet.

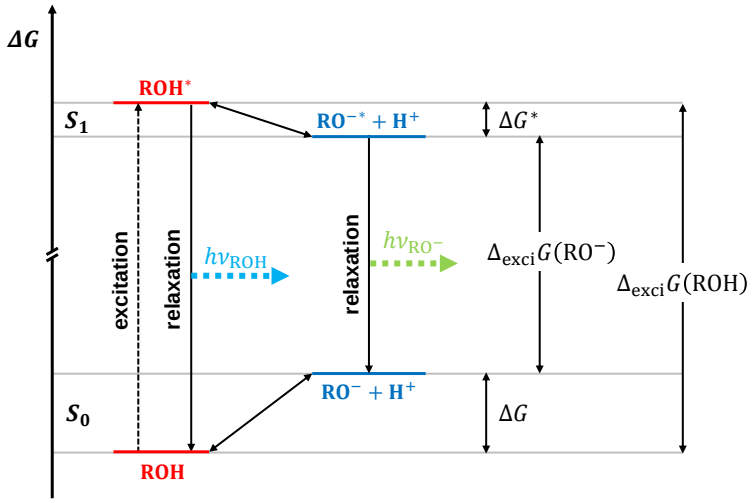


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung des Förster-Zyklus. Die Photosäure ist in Rot im Grund- (S_0) als auch ersten angeregten Zustand (S_1) aufgezeichnet. Die beiden Zustände der Base sind in Blau daneben aufgezeichnet. Die Differenzen der freien Enthalpie sind auf der rechten Seite dargestellt. Entnommen aus [9].

Es wird ersichtlich, dass sich der Unterschied in der freien Enthalpie des Grundzustandes ΔG und des angeregten Zustandes ΔG^* auch über den Unterschied in der Übergangsenergien $\Delta_{exci}G(ROH)$ und $\Delta_{exci}G(RO^-)$ der jeweiligen Zustände darstellen lässt. Das Schema in Abbildung 3.1 ist dabei eine vereinfachte Darstellung des Zyklus. Der Förster-Zyklus sieht zusätzlich vor, dass die zu betrachtende Übergangsenergie dem 0–0-Übergang entsprechen soll. Dies ist eine Annahme, die je nach Lebensdauer des angeregten Zustandes in der Qualität der Beschreibung schwankt. Bei der exklusiven Betrachtung der Absorptions- oder der Emissionsmaxima im Spektrum kommen zusätzlich zu der geforderten Energie des 0–0-Überganges Schwingungsenergien mit ins Spiel, welche das Ergebnis im Sinne des Förster-Zyklus verfälschen. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt 3.1.2 ebenfalls nochmal thematisiert und mit einer Abbildung illustriert. Durch Mittelung der Absorptions- und der Emissionsenergie können sich die Fehler zum Teil aufheben und führen zu besseren Ergebnissen. Dadurch ergeben sich Schätzungen des $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$, welche meist mit einer Toleranz von einer bis zwei $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Einheiten mit kinetischen Betrachtungen im Einklang sind.[3]

3.1.2 Anregungen und Emissionen

Wenn in quantenchemischen Rechnungen von Anregungsenergien gesprochen wird, so ist meist die vertikale Anregung aus dem elektronischen Grundzustand in einen der höherliegenden elektronischen Zustände gemeint. Vereinfacht kann sich dies als ein Elektron vorgestellt werden, welches von einem besetzten (*occupied*, occ.) Orbital in ein unbesetztes/virtuelles (*virtual*, vir.) Orbital angeregt wird. Die Energie einer vertikalen Anregung kann als die Differenz der Energien der im Grundzustand befindlichen Struktur in beiden elektronischen Zuständen verstanden und gemäß Abbildung 3.2 veranschaulicht werden. Wie im Diagramm zu sehen, geht der blaue Pfeil, der die vertikale Anregung darstellen soll, von der Potentialmulde vertikal bis zum Schnittpunkt mit dem angeregten Zustand hoch. Die Betrachtung von vertikalen Anregungen führt jedoch zu einer Diskrepanz zwischen dem Experiment und der hieraus berechneten Anregungsenergie. Dies liegt daran, dass

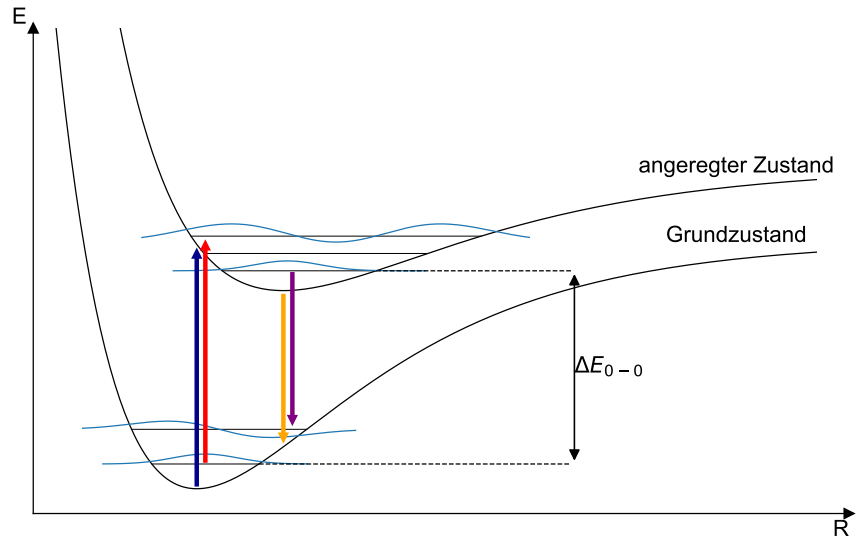


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung für betrachtbare Übergänge eines zweiatomigen Moleküls. Die elektronischen Energien sowie die Schwingungsniveaus sind abgebildet, wobei die Schwingungsniveaus dünner gezeichnet sind. Die Pfeile deuten die unterschiedlichen Übergänge an und ihre Länge entsprich der Energie des Übergangs.
blau: vertikale Anregung, rot: Anregung nach dem Franck-Condon-Prinzip, gelb: vertikale Emission, purpur: Emission nach dem Franck-Condon-Prinzip.

vertikale Anregungen bloß eine Näherung sind. In dem Schema der vertikalen Anregungen werden die Kernwellenfunktionen und die daraus resultierende Schwingungsenergie nicht berücksichtigt. Der Startpunkt des Anregungspfeils müsste daher nicht aus der Potentialmulde starten, sondern ausgehend von der Nullpunktsschwingung (zumindest für ein Molekül, welches sich im Schwingungsgrundzustand befindet). Da die Kernbewegung verglichen zu der elektronischen Bewegung langsam stattfindet, gilt nach dem Franck-Condon-Prinzip, dass der wahrscheinlichste Übergang derjeweilige ist, der die größte Ähnlichkeit (höchste Überlappung) mit der vorherigen Kernwellenfunktion aufweist. Dieser liegt selten direkt auf dem Schnittpunkt, der bei der vertikalen Anregung betrachtet wird, sondern etwas weiter darüber. (Siehe Abbildung 3.2 roter Pfeil) Typischerweise ist der erst genannte Effekt der fehlenden Nullpunktsschwingung ausschlaggebender als der letztere Effekt, sodass der berechnete Übergang im Vergleich zum Experiment blauverschoben ist.
Um die Fluoreszenz eines Moleküls zu modellieren, kann ebenfalls ein Übergang des Moleküls ausgehend von der optimierten Geometrie im angeregten Zustand betrachtet werden. Hier versteckt sich wiedermals die Annahme, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands zulässt. Wie auch schon bei den Anregungen zuvor, wird hier von einem vertikalen Übergang ausgegangen, sodass ebenfalls die Nullpunktsschwingung fehlt, in diesem Fall jedoch die des elektronisch angeregten Zustandes.
Im Kontext der Photosäuren ist die Differenz der Übergangsenergien der Säure und korrespondierenden Base von Interesse, sodass hier eine Fehlerkompensation der fehlenden Nullpunktsschwingungen auftritt. Diese Fehlerkompensation tritt sowohl auf, wenn nur die Anregungen als auch nur die Emissionen betrachtet werden. Wie im vorherigen Abschnitt 3.1.1 erwähnt, ist der Förster-Zyklus darauf ausgelegt, die 0–0-Übergänge zu betrachten. Auch wenn mit vertikalen Anregungen keine expliziten Schwingungsniveaus berücksichtigt

werden, beinhalten sie sich durch den vertikalen Charakter "Pseudoschwingungsenergie" und unterscheiden sich somit von den 0–0-Übergängen. Aus Abbildung 3.2 wird ebenfalls ersichtlich, dass die Mittelung von der Absorption (blauer Pfeil) und Emission (gelber Pfeil) normalerweise eine bessere Beschreibung für den Förster-Zyklus bietet, als die jeweiligen Übergänge seperat. In der harmonischen Näherung für die Potentialhyperfläche und Schwingungsenergien führt eine solches Mittel zu der exakten 0–0-Energie, wenn beide Zustände die gleiche Kraftkonstante aufweisen.

3.1.3 Charakterisierung der Übergänge

Je nach Übergang kann ein gewisser Charakter zugeordnet werden. So können gewisse Übergänge zum Beispiel als $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ klassifiziert werden, wobei σ, π und n die Art des besetzten bzw. virtuellen Orbitals und der Stern den antibindenden Charakter darstellt. Zudem kann auch noch zwischen lokalen und nichtlokalen sowie auch zwischen "Valenz"- und "Rydberg"-Übergängen differenziert werden. Im Kontext der Photoacidität sind vorallem die niedrigsten Übergänge von Interesse und diese sind in den organischen, aromatischen Verbindungen, die hier betrachtet werden, $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge. Eine nützliche Bennenung von dieser Klasse an Übergängen wurde von Platt vorgeschlagen.[10, 11] Platts Notation bezieht sich streng genommen bloß auf "katakondensierte" Kohlenwasserstoffe, also Kohlenwasserstoffe, die in Anreihungen von sp^2-hybridisierten Ringsystemen angeordnet sind. Sie kann jedoch grob auf die Photosäuren mit Napthol-, Phenol- und Cumarin-Grundgerüsten und Photobasen mit Chinolin-Grundgerüsten erweitert werden, da die zusätzlichen Substituenten als Störung der jeweiligen Benzol und Naphthalin-Struktur empfunden werden können. Die niedrigsten vier Niveaus von katakondensierten Kohlenwasserstoffen werden nach Platt als ${}^1\mathrm{L}_b$, ${}^1\mathrm{L}_\mathrm{a}$, ${}^1\mathrm{B}_\mathrm{b}$ und ${}^1\mathrm{B}_\mathrm{a}$ bezeichnet, wobei jeweils die L-Übergänge verboten sind und somit eine niedrige Oszillatorstärke aufweisen. Die B-Übergänge sind hingegen erlaubt. Die Indices "a" und "b" beschreiben die Lokalisation der Übergangs(elektronen)dichte. Ein "a"-Übergang besitzt die Übergangsdichte hauptsächlich an den Atomen und besitzt Knotenebenen an Bindungen. Umgekehrt besitzt ein "b"-Übergang die Übergangsdichte an den Bindungen.[3] Die Übergangselektronendichte eines *Natural Transition Orbital* (NTO)-Paares kann dabei über das Produkt des besetzten und virtuellen NTOs gebildet werden.
Der Charakter, der nach Platt den Übergängen zu geordnet werden kann, drückt sich ebenfalls im Experiment in der Form der Spektren aus, sodass die Verwendung der Platt-Notation genutzt werden kann, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Anregungsenergien zu schaffen.

3.2 Solvatationsmodelle

Die meisten chemischen Reaktionen, die im Alltag wie auch in der Forschung von Relevanz sind, laufen in der flüssigen bzw. gelösten Phase ab. Da sich die Eigenschaften der Moleküle im isolierten Zustand stark von den Eigenschaften derselben Moleküle unterscheiden können, sobald diese gelöst werden und in der Lage sind, mit den umgebenden Molekülen zu interagieren, müssen für eine akkurate Beschreibung der Eigenschaften Wechselwirkungen des Solvats mit dem Solvens berücksichtigt werden. Um das Solvens mitzuberücksichtigen, können verschiedene Ansätze verfolgt werden. Im Allgemeinen kann nicht davon ausgegangen werden, dass eine Translationssymmetrie vorliegt, sodass eine explizite quantenchemische Berechnung des Gesamtsystems in den meisten Fällen auf Seiten der Rechen-

leistung zu aufwendig wird. So werden zwar in der Ab-initio-Molekulardynamik (AIMD) die Wechselwirkungen explizit und über meherere mögliche Konfigurationen simuliert, jedoch beschränkt sich die AIMD aufgrund des Rechenaufwands auf kleinere Systeme und ist häufig praktisch nur mittels der Dichtefunktional Theorie (DFT) realisierbar.[12] Es wird schnell ersichtlich, dass bei der Beschreibung des Solvens ein Kompromiss hinsichtlich der Rechendauer und -genauigkeit gefunden werden muss. Die Ansätze können dabei hinsichtlich dessen unterschieden werden, ob sie die Solvensmoleküle implizit oder explizit berücksichtigen. In den folgenden Abschnitten werden in Anbetracht dessen die Modelle COSMO und EC-RISM vorgestellt.

3.2.1 COSMO

Ein relativ günstiger Ansatz ist es, den Aufenthalt des Solvens über ein statistisches Mittel zu beschreiben. Dadurch können die umgebenden Solvensmoleküle über ein polarisierbares Kontinuum genähert werden. Umso ungeordneter und fluktuierender die Umgebung ist, desto besser beschreibt das Kontinuum die Struktur des Lösemittels.[13] Dies ist der Grundgedanke für eine Klasse von Solvensmodellen, den *Continuum Solvation Models* (CSM). Zwei weitverbreitete Verteter dieser Klasse sind das *Polarizable Continuum Model* (PCM) und das *Conducter-like Screening Model* (COSMO). Letzteres wurde als Vertreter seine Klasse in dieser Arbeit ausgewählt, um die Leistung dieser Klasse in Bezug auf Solvatationsverhalten zu testen.
Die Eigenschaft des Solvens wird im Kontinuum hauptsächlich durch den Parameter der statitischen Dielektrizitätskonstante ϵ und der optischen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{opt} = n^2$ wiedergegeben, wobei n für den Brechungsindex des Solvens steht. Das Solvat wird innerhalb einer Kavität im Solvens eingebettet, indem es mit der Oberfläche der Kavität, also der Grenzfläche zum Dielektrikum hin, interagieren kann. Die Konstruktion der Kavität geschieht dabei meist über die Außenfläche von atomzentrierten Kugeln mit gewissen Radien R_i. Die Radien sind dabei mittels Empirie gefittet. In der Regel bestehen die Radien aus der Summe des van-der-Waals-Radius R_i^{VdW} und des Abstands zum Solvens R_{solv}.

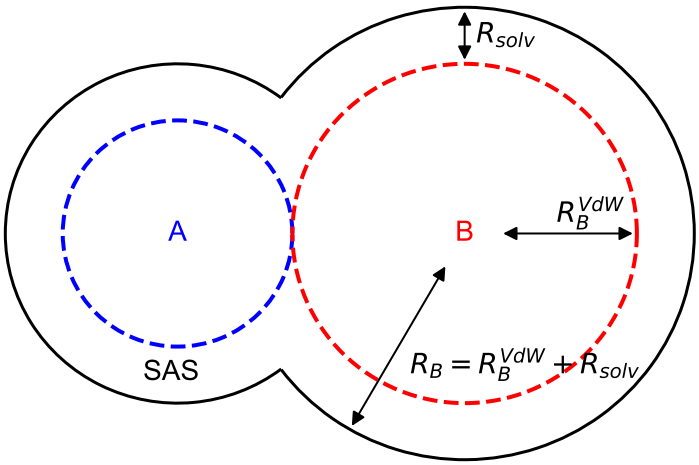


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung einer Kavität für ein Molekül AB.

Die Kavitätsoberfläche wird in der Literatur oft als "*Solvent Accessible Surface*" (SAS) bezeichnet.[14] Aus der Elektrostatik ergibt sich für die Antwort eines solchen homogenen

Dielektrikums auf eine Ladungsverteilung des Solvats eine Polarisation des Dielektrikums, die über eine Verteilung der Ladung an der Grenzfläche bzw. SAS angenähert wird.[15] Es müssen daher die Abschirmungsladungsdichten (*screening charge density*) $\sigma(\vec{r})$ berechnet werden. Diese können über

$$4\pi\epsilon\sigma(\vec{r}) = (\epsilon - 1)\vec{n}(\vec{r})E^{-}(\vec{r}) \tag{3.4}$$

beschrieben werden, wobei $\vec{n}(\vec{r})$ den Normalenvektor der Oberfläche und $E^{-}(\vec{r})$ das gesamte elektrische Feld innerhalb der Oberfäche am Punkt $\vec{r}$ darstellt. Die analytische Lösung dieser Gleichung ist keineswegs trivial für beliebig geformte Oberflächen. Daher wird die Lösung numerisch genähert. Auf die genaue Art der numerischen Näherung soll im Folgenden nicht näher eingegangen werden, jedoch haben alle Methoden gemein, dass die SAS in kleinere Segmente aufgeteilt wird. Dabei wird angenommen, dass jedes Segment S_v eine konstante Abschirmungsladungsdichte σ_v besitzt. Wenn m die Anzahl an Segmenten auf der SAS ist, folgt schließlich, dass die Abschirmungsladungsdichte mit einem m-dimensionalen Vektor $\vec{\sigma}$ beschrieben werden kann. Dieser Vektor kann für eine gegebene Ladungsdichte ρ iterativ durch Gleichung (3.4) berechnet werden und die resultierende Abschirmungsladungsdichte $\vec{\sigma}$ kann dann mit der elektronischen Struktur des Solvats wechselwirken.[14] Wie dies mit der quantenchemischen Rechnungen verknüpft werden kann, wird in dem nachfolgenden Kapitel 3.3 genauer thematisiert.
Die Idee von COSMO ist es, die leichtere Randbedingung eines verschwindenden Gesamtpotentials auszunutzen. Dies ist der Fall, wenn das Medium ein elektrischer Leiter (*Conductor*) ist, also für den Fall, dass das Medium eine unendlich hohe Dielektrizitätskonstante ϵ besitzt.[16, 17] Um nun die Abschirmungsdichten für eine Dielektrizitätskonstante $\epsilon \neq \infty$ zu nähern, wird ein Skalierungsfaktor $f(\epsilon)$ eingeführt, welcher die Ladungsdichte σ_v^* des Leiters mit der gesuchten Abschirmungsladungsdichte σ_v verknüpft:

$$\sigma_v = f(\epsilon)\sigma_v^* \tag{3.5}$$

Die Skalierungsfunktion tritt in der Form

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x} \tag{3.6}$$

auf. In der ursprünglichen Veröffentlichung zu COSMO [14] wurde argumentiert, dass die optimale Beschreibung mit $x = 0.5$ besteht. Für neutrale Moleküle ist dies auch der Fall, für Ionen in einem Solvens mit niedriger Dielektrikumskonstante wäre ein Wert von $x = 0$ besser.[18, 19] Letzterer Fall ist jedoch eher hypothethisch, da ein ein solcher Fall in der Praxis nur äußerst selten auftritt.[17] Mit den oben genannten Werten für x ist COSMO in der Lage bishin zu $\epsilon = 2$ gute Ergebnisse zu liefern, sodass die COSMO-Näherung keineswegs nur für den Fall gültig ist, in denen hochpolare Lösemittel vorliegen.[17]
Die Schwäche dieser Klasse an Solvatationsmodellen liegt darin, dass durch eine solche implizite Beschreibung der Solvensmoleküle keine spezifischen Solvens-Solvat-Wechselwirkungen beschrieben werden können. Dadurch ist COSMO zum einen nicht in der Lage, zwischen zwei Lösemitteln mit vergleichbaren Dielektrizitätskonstante zu differenzieren. (z.B. Cyclohexan [$\epsilon = 2.023$] und Benzol [$\epsilon = 2.284$]) In Fällen, in denen das Lösemittel stärker mit dem Solvat wechselwirkt, nimmt die Genauigkeit der Annahme des CSM-Ansatzes, dass das Solvens als Kontinuum beschrieben werden kann, ab, da vermehrt die Granularität sowie solvensspezifische Interaktionen berücksichtigt werden müssen. Wasser, eins der unbestreitbar (lebens-)wichtigsten Lösemittel, ist bekannt für seine besonderen

Eigenschaften, welche unter anderem durch die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden können. In CSM können solche Wasserstoffbrückenbindungen nicht beschrieben werden werden, wodurch gewisse Stabilisationseffekte fehlen.

3.2.2 EC-RISM

Wenn die spezifischen Solvens-Solvat-Interaktionen bedeutend werden, so liefern implizite Kontinuums-Modelle wie COSMO eine schlechte Beschreibung. Eine Alternative, die auch die Granularität und spezifischen Interaktionen des Solvens beinhaltet, bietet die sogenannte *Integral Equation Theory of Molecular Liquids* (IET), welche eine gewisse Zwischenstufe zwischen impliziten und expliziten Solvatationsmodellen darstellt.[20] Durch ihre Fähigkeit, eine relativ gute molekulare Beschreibung des Lösemittels bei einem, im Vergleich zu einer expliziten Solvenssimulation, geringen Rechenaufwand zu bieten, besitzt sie eine besondere Rolle unter den Solvensmodellen.[21, 22] Denn anstelle, tausende Solvensmoleküle zu simulieren, ermöglicht es die IET die Solvensverteilung basierend auf der molekularen Ornstein-Zernicke-Gleichung (MOZ) zu berechnen. Im Folgenden soll die grundlegende Ornstein-Zernicke (OZ) Gleichung, welche eine Vereinfachung der MOZ ist, skizziert werden.
Die OZ-Gleichung definiert die totale Korrelationsfunktion $h(r)$ zwischen zwei sphärischen Partikeln 1 und 2 im Fall einer homogenen isotropen Flüssigkeit mit der Dichte ρ als

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3, \tag{3.7}$$

wobei $c(r_{12})$ die von Ornstein und Zernicke eingeführte direkte Korrelationsfunktion ist, welche den Einfluss des Partikels 1 auf das Partikel 2 beschreibt. Der zweite Summand in der Gleichung wird als indirekte Korrelationsfunktion $\gamma(r_{12})$ bezeichnet und beschreibt den Einfluss des Partikels 1 auf ein drittes Partikel, welches wiederum Partikel 2 beeinflusst. Da die totale Korrelationsfunktion zwischen Partikeln 2 und 3 $h(r_{23})$ innerhalb der indirekten Korrelationsfunktion nach Gleichung (3.7) ebenfalls als Summe von indirekten und direkten Korrelationen aufgefasst werden kann, ergibt sich somit für die totale Korrelationsfunktion eine unendliche Folge an direkten Korrelationen. Für Berechnungen wird dabei meist nur der erste Term der indirekten Korrelationsfunktion beachtet. Die Aufgabe der IET besteht darin, die Unbekannten $h(r)$ und $c(r)$ zu bestimmten. Um ein vollständiges System an Gleichungen zu erhalten, werden sogenannte *Closure*-Beziehungen verwendet. Bekannte Closure-Beziehungen sind zum Beispiel das *Hyper-Netted Chain-Closure* (HNC)[23] oder das Kovalenko-Hirata-*Closure* (KH)[24]. Die totale Korrelationsfunktion $h(r)$ steht dabei mit der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ in folgenden Zusammenhang:

$$h(r) = g(r) + 1 \tag{3.8}$$

Die Gleichungen nehmen an Komplexität zu, sobald nicht-sphärische Teilchen eingeführt werden. Sie verursachen aufgrund ihrer hohen Dimensionalität Probleme, sodass die MOZ-Gleichungen nur selten verwendet werden. Dieses Problem lässt sich mit dem *Reference Interaction Site Model* (RISM) lösen, genauer gesagt mit dem dreidimensionalen 3D-RISM.
Im *Embedded Cluster*-RISM (EC-RISM) wird das 3D-RISM mit dem sogenannten *Embedded Cluster*-Ansatz verbunden. Es wird der Effekt des Solvens auf die elektronische Struktur des Solvats (*Cluster)* durch das Feld von einbettenden (*embedding*) Punktladungen genähert. Da sowohl die Solvensverteilung die elektronische Struktur des Solvats

und umgekehrt die elektronische Struktur des Solvats die Solvensverteilung beeinflusst, müssen beide selbstkonsistent gelöst werden. Die EC-Strategie besteht dabei darin, die resultierende Ladungsverteilung aus der Solvensverteilung der Hintergrundladung hinzuzufügen.[25] Der Workflow einer EC-RISM-Rechnung ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

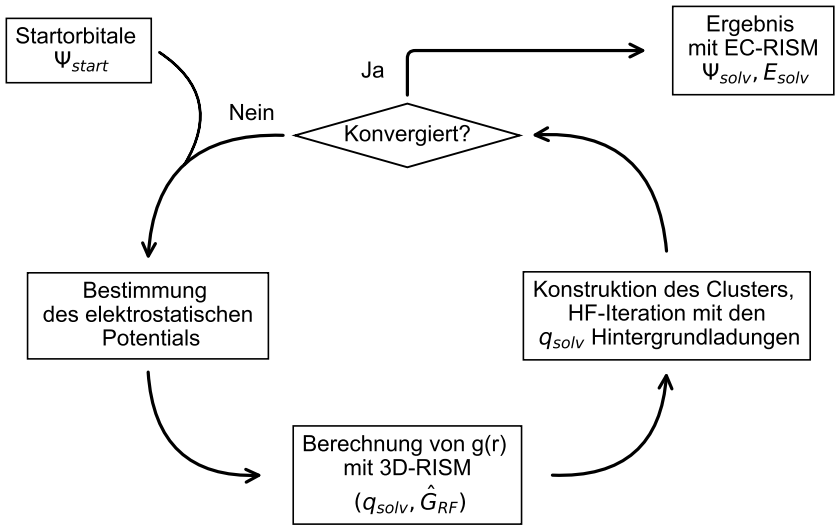


Abbildung 3.4: Abbildung zum Workflow einer EC-RISM Rechnung. Ausgehend von Startorbitalen wird das elektrostatische Potential des Solvats bestimmt. Aus diesem Potential kann mittels 3D-RISM die Verteilung des Solvens und somit die Verteilung der Punktladungen des Solvens q_{solv} bestimmt werden. Das Cluster wird inmitten dieser Punktladungen eingebettet und es wird eine HF-Iteration mit den Punktladungen des Solvens q_{solv} im Hintergrund gestartet. Das elektrostatische Potential, das sich aus der neuen Wellenfunktion ergibt, kann dann wiederrum für eine weitere Iterationen genutzt werden. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis die Konvergenzkriterien erfüllt werden.

3.3 Reaktionsfeldschemata

3.3.1 Grundzustandsenergien

Die Beschreibung dessen, wie Solvens und die Wellenfunktion des Solvats miteinander wechselwirken, ohne eine Wellenfunktion des gesamten Systems zu verwenden, ist Teil der *Self Consistent Reaction Field* (SCRF)-Theorie.[26] In der Reaktionsfeld-Theorie wird der Hamilton-Operator $\hat{H}$ für ein aktives Quantenystem, welches von einer polarisierbaren Umgebung eingebettet ist, aufgeteilt, sodass

$$\hat{H} = \hat{H}^{act} + \hat{H}^{env} + \hat{H}^{int} \tag{3.9}$$

ist, wobei $\hat{H}^{act}$ das isolierte Quantensystem, $\hat{H}^{env}$ die isolierte Umgebung und $\hat{H}^{int}$ die Interaktionen zwischen diesen zwei Untersystemen darstellt. Um die beiden Systeme zu trennen, wird zudem auch ein antisymmetrischer Produktansatz der Wellenfunktion unternommen, bei dem $|\Psi^{act}\rangle$ die Wellenfunktion des aktiven Quantensystems und $|\Psi^{env}\rangle$ die Umgebung beschreibt.

$$\Psi \approx \hat{\mathcal{A}}|\Psi^{act}\rangle|\Psi^{env}\rangle \tag{3.10}$$

$\hat{\mathcal{A}}$ stellt den Operator dar, der für die Antisymmetrie sorgt.[27, 28] Mit der Eigenenergie der Umgebung E^{env} und dem Reaktionsfeld $\hat{G}$ ergibt sich dann für die Gesamtenergie

$$E^{tot} = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle \approx \langle\Psi^{act}|\hat{H}^{act} + \hat{G} + E^{env}|\Psi^{act}\rangle. \tag{3.11}$$

E^{env} und $\hat{G}$ ergeben sich aus dem jeweiligen Solvensmodell. Da das Solvens in Form des Reaktionsfeldes $\hat{G}$ einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Solvats besitzt und die elektronische Struktur wiederrum auf das Solvens, wird für eine Rechnung in einem polarisierbaren Medium das Reaktionsfeld (RF) selbstkonsistent gelöst. Dabei kann, wie auch schon bei den Solvatationsmodellen, in der Komplexität der SCRF-Verfahren unterschieden werden.

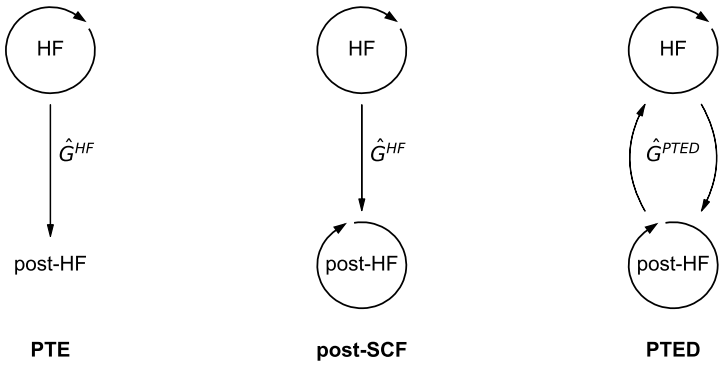


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der verschiedenen Reaktionsfeldschemata. Die kreisförmigen Pfeile deuten auf SCRF-Zyklen hin.

Der einfachste Ansatz, Solvatationseffekte in korrelierten post-SCF-Methoden mitzuberücksichtigen ist, das *Pertubation Theory Treatment of the Energy* (PTE)-Reaktionsfeld.[29] Dieses Schema berechnet für Hartree-Fock (HF) das Reaktionsfeld selbstkonsistent und übergibt dieses $\hat{G}^{HF}$ der post-SCF-Rechnung, in der das Reaktionsfeld nicht weiter verändert wird. Diese Vereinfachung hat zur Folge, dass Korrelationsbeiträge, die zum Reaktionsfeld beitragen, vernachlässigt werden. *Full Configurational Interaction* (FCI)-Rechnnungen konvergieren daher mit PTE nicht zum Minimum $min(\hat{G})$, welches mit dem Variationsprinzip bestimmt werden kann.[12] Damit Korrelationsbeiträge vollständig im Reaktionsfeld berücksichtigt werden, muss das RF sowohl hinsichtlich des Potentials als auch in der Dichte selbstkonsistent bestimmt werden. Hierfür werden Makro-Iterationen über die SCF- und post-SCF-Rechnungen laufen gelassen, bis die Selbstkonsistenz erreicht worden ist. Das Schema sieht folgenden Workflow vor:

1. HF-SCRF-Rechnung
2. post-SCF-Rechnung
3. Berechnung des RF-Potentials und der -Dichte
4. Falls nicht konvergiert, dann HF-Rechnung mit dem fixierten RF und nochmal zurück zu 2.

Dieses Schema nennt sich *Pertubation Theory with self-consistent Energy and Density* (PTED)[29] und ist in seiner Form das komplette RF, sodass FCI- und FCC-Rechnungen

gegen $min(\hat{G})$ konvergieren.[12] Dadurch, dass mehrere Makrocyclen durchlaufen müssen, bis eine PTED-Rechnung konvergiert, ergibt sich ein höherer Rechenaufwand. Als Zwischenstufe zwischen PTE und PTED wurde das sogenannte post-SCF-Reaktionsfeldschema entwickelt. In diesem Kopplungsschema werden die Korrelationsbeiträge des Reaktionsfeldes in der post-HF-Rechnung berechnet. Anders als bei der PTED-Rechnung wird jedoch das Reaktionsfeld nicht nochmal selbstkonsistent über beide Rechnungen bestimmt, sondern bloß für die post-HF-Rechnung. Im Limit von FCI bzw. FCC liefert das post-SCF-Schema identische Ergebnisse für die Grundzustandsenergie wie PTED. Der schematische Ablauf aller drei Reaktionsfeldschemata ist außerdem auch in Abbildung 3.5 abgebildet.

3.3.2 Anregungsenergien

Wenn eine plötzliche Ladungsumverteilung innerhalb des Solvats stattfindet, so reagieren die verschiedenen Teile des Solvens nicht mit gleicher Geschwindigkeit. Die elektronische Bewegung des Solvens ist schneller als die Umorientierung der Kerne. Daher ergibt sich fürs Reaktionsfeld, dass die verschiedenen *Response*-Zeiten mitberücksichtigt werden sollten. Eine solche plötzliche Ladungsumverteilung tritt auf, wenn elektronische Anregungen stattfinden und es wird angenommen, dass bloß die Elektronen des Solvens in der Lage sind, direkt darauf zu reagieren, während die Kerne für eine kurze Dauer in ihren Ausgangspositionen verharren. Die Antwort dieser Nichtgleichgewichtssituation wird in einen langsamen (nuklearen) und einen schnellen (optisch bzw. elektronischen) Beitrag aufgeteilt. Letzterer wird durch den Brechungsindex n beschrieben.[12] In COSMO werden diese *Response*-Beiträge zu den Abschirmungsladungsdichten σ_v mittels einer weiteren Skalierungsfunktion $f(n^2)$ berücksichtigt.[12, 30] Dass der Brechungsindex n verwendet wird, ist eine gängige Näherung in den CSM-Methoden. Physikalisch würde die frequenzabhängige Polarisierbarkeit bei der Übergangsfrequenz der Anregung benötigt werden. Neben der Interaktion der Änderung der Dichte der Solvenspolarisation bei der Anregung können Interaktion der dynamischen *Response* des Reaktionsfeldes mit der Übergangsdichte des Solvats berücksichtigt werden, die als *Excitonic Coupling* bezeichnet werden.[13, 31, 32]

4 Methoden

Im Folgenden werden die technischen Details genannt, die für die Rechnungen verwendet worden sind. Die Rechnungen für sowohl alle Photosäuren als auch alle Photobasen wurden mit den gleichen Methoden und Kriterien durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit TURBOMOLE[33] als Programmpaket durchgeführt. Falls ein Kriterium in den Unterkapiteln nicht explizit benannt worden ist, so wurden die Standardeinstellungen des Programmpakets verwendet.

4.1 Angaben zu COSMO und EC-RISM

Es wurde in dieser Arbeit als Lösemittel Wasser verwendet. Die in COSMO[14] verwendete Dielektrizitätskonstante betrug $\epsilon = 78.30$ und der Brechungsindex $n = 1.30$. Damit die Potententialhyperfläche (*Potential Energy Surface*, PES) durch COSMO glatter beschrieben wird, wurde das *Gaussian Charge Model* (GCM) für COSMO verwendet. Dieselbe Dielektrizitätskonstante wurde auch für EC-RISM[25] verwendet, jedoch sind Response-Beiträge für das EC-RISM noch nicht implementiert, weshalb kein Brechungsindex angegeben worden ist.

4.2 Anregungsenergien

4.2.1 Optimierungen der Strukturen im Grundzustand

Die Startstrukturen wurden aus der Veröffentlichung[5] von Ghiami-Shomami und Hättig verwendet. Diese wurden jeweils nochmal nachoptimiert. Hiefür wurde mit CC2[34] in dem Basissatz def-TZVP[35, 36, 37] und dem Solvatationsmodell COMSO optimiert. Dabei wurde das Reaktionsfeldschema post-SCF[34] verwendet. Die Konvergenzkriterien wurden für die Geometrieoptimierung bezüglich des kartesischen Gradienten auf 10^{-4} a.u. gesetzt.

4.2.2 Berechnung der vertikalen Anregungen

Die vertikalen Anregungen wurden mit dem Reaktionsfeldschema PTED[13] und der Methode CC2 berechnet. Es wurde zudem auf den größeren Basissatz def2-TZVPPD[38, 39] gewechselt. Im SCRF-Verfahren wurde das Reaktionsfeld für den elektronischen Grundzustand selbstkonsistent bestimmt. Die COSMO-PTED-Rechnungen sind mit und ohne Response-Beträge (also mit $n = 1.30$ und $n = 0$) durchgeführt worden. Für EC-RISM konnte die vertikale Anregung nur ohne Response-Beiträge berechnet werden.

4.3 Emissionsenergien

4.3.1 Optimierungen der Strukturen im angeregten Zustand

Als Startstrukturen wurden die optimierten Strukturen aus Abschnitt 4.2.1 verwendet. Da Gradienten in TURBOMOLE für CC2 mit dem Reaktionsfeldschema post-SCF und COSMO in angeregten Zuständen noch nicht implementiert worden sind, wurde die Methode ADC(2)[40] in Kombination mit COSMO-post-SCF verwendet. Als Basissatz wurde anstelle des Basissatzes def-TZVP der Basisatz def2-TZVPPD gewählt. Hier wurde ebenfalls das Konvergenzkriterium der kartesischen Gradienten auf 10^{-4} a.u. gesetzt.

4.3.2 Berechnung der vertikalen Emissionen

Die vertikalen Emissionen wurden mit COSMO und dem Reaktionsfeldschema PTED[13] und den Methoden CC2 und ADC(2) berechnet. Im SCRF-Verfahren wurde das Reaktionsfeld für den elektronischen Zustand selbstkonsistent bestimmt, der für die Berechnung des jeweiligen $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ verwendet worden ist.

5 Ergebnisse und Analyse

5.1 Photosäuren

5.1.1 Berechnung der Anregungsenergie

Bei den Photosäuren sind aus der Geometrieoptimierung jeweils zwei Konformere hervorgegangen, welche sich in der Orientierung der OH-Gruppe unterschieden haben. Die Energiedifferenz dieser beiden Konformere belief sich dabei jedoch unter $1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Aufgrund des geringen Unterschieds und einer nur geringen Auswirkung auf die Anregungsenergie wurde im Folgenden darauf verzichtet stets beide Konformere zu berechnen. Anstelle dessen wurde das energetisch niedrigere Konformer betrachtet. Dies ist im Einklang mit der Vorgehensweise, die Ghiami-Shomami in seiner Veröffentlichung[5] beschrieben hat. Die Anregungsenergien sind in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 für die jeweiligen Moleülklassen dokumentiert. Die fettgedruckten Zustände zeigen an, welche Anregungen verwendet worden sind, um den $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Wert zu berechnen. Der Stern "*" bei den EC-RISM-PTED-Rechnungen zeigt die Ergebnisse an, bei denen der Response-Betrag aus der COSMO-PTED-Rechnung hinzuaddiert worden sind.

Tabelle 5.1: Anregungsenergien der Phenol-Derivate mit den verschiedenen Solvatationsmodellen und Reaktionsfeldschemata in eV. Die Oszillatorstärken (f) sind aus den COSMO-PTED-Rechnungen entnommen. Die fettgedruckten Zustände wurden für die Berechnung des $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Wertes verwendet.

Verbindung	**Zustand**	**COSMO**		**EC-RISM**		f	**Exp.**
		post-SCF	**PTED**	**PTED**	**PTED***		
Phenol	$\mathbf{L_b}$	4.94	4.94	4.99	4.97	0.032	4.59[3, 41]
	L_a	—	6.09	6.17	6.13	0.116	—
Phenolat	$\mathbf{L_b}$	4.11	4.13	4.53	4.49	0.066	4.32[3, 41]
	L_a	—	5.00	5.48	5.40	0.126	—
2-Cyanophenol	$\mathbf{L_b}$	4.57	4.58	4.61	4.58	0.139	4.18[3, 41]
	L_a	—	5.77	5.82	5.77	0.007	—
2-Cyanophenolat	$\mathbf{L_b}$	3.70	3.73	4.03	3.98	0.104	3.85[41]
	L_a	—	5.09	5.36	5.29	0.108	—
3-Cyanophenol	$\mathbf{L_b}$	4.57	4.58	4.61	4.58	0.031	4.22[41]
	L_a	—	5.69	5.73	5.69	0.161	—
3-Cyanophenolat	$\mathbf{L_b}$	3.60	3.63	4.02	3.98	0.155	3.90[41]
	L_a	—	4.84	5.20	5.14	0.117	—
4-Cyanophenol	$\mathbf{L_b}$	4.87	4.88	4.90	4.89	0.028	4.4[41]
	L_a	—	5.37	5.43	5.36	0.041	—
4-Cyanophenolat	$\mathbf{L_b}$	3.54	4.25	4.55	4.52	0.083	—
	L_a	—	4.45	4.73	4.63	0.198	—

Tabelle 5.2: Anregungsenergien der Naphthol-Derivate mit den verschiedenen Solvatationsmodellen und Reaktionsfeldschemata in eV. Die Oszillatorstärken (f) sind aus den COSMO-PTED-Rechnungen entnommen. Die fettgedruckten Zustände wurden für die Berechnung des ΔpK_a^*-Wertes verwendet.

Verbindung	Zustand	COSMO		EC-RISM		f	Exp.
		post-SCF	PTED	PTED	PTED*		
1-Naphthol	L_b	4.29	4.29	4.32	4.31	0.027	3.86[42, 43]
	L_a	4.42	4.44	4.50	4.46	0.120	4.25[42, 43]
1-Naphtholat	**L_a**	3.41	3.44	3.82	3.79	0.112	3.72[42, 43]
	L_b	—	3.78	4.03	4.00	0.126	—
5-Cyano-1-naphthol	**L_a**	3.87	3.89	3.92	3.89	0.139	—
	L_b	—	4.20	4.21	4.20	0.007	—
5-Cyano-1-naphtholat	**L_a**	2.74	2.78	3.13	3.10	0.104	—
	L_b	—	3.70	3.94	3.91	0.108	—
5-*tert*-Butyl-1-naphthol	L_b	4.21	4.21	4.24	4.23	0.031	—
	L_a	4.30	4.32	4.39	4.35	0.161	4.19[3]
5-*tert*-Butyl-1-naphtholat	**L_a**	3.38	3.41	3.78	3.74	0.155	3.72[3]
	L_b	—	3.75	4.00	3.97	0.117	—
2-Naphthol	**L_b**	4.20	4.20	4.22	4.22	0.028	3.79[42, 43]
	L_a	—	4.80	4.81	4.81	0.041	—
2-Naphtholat	**L_b**	3.33	3.36	3.73	3.70	0.083	3.61[42, 43]
	L_a	—	4.32	4.55	4.52	0.198	—
5-Cyano-2-naphthol	**L_a**	3.96	3.98	4.01	3.98	0.075	—
	L_b	—	4.40	4.42	4.39	0.083	—
5-Cyano-2-naphtholat	**L_a**	2.90	2.94	3.34	3.31	0.095	—
	L_b	—	4.01	4.21	4.19	0.061	—

Tabelle 5.3: Anregungsenergien der Cumarin-Derivate mit den verschiedenen Solvatationsmodellen und Reaktionsfeldschemata in eV. Die Oszillatorstärken (f) sind aus den COSMO-PTED-Rechnungen entnommen. Die fettgedruckten Zustände wurden für die Berechnung des ΔpK_a^*-Wertes verwendet.

Verbindung	Zustand	COSMO		EC-RISM		f	Exp.
		post-SCF	PTED	PTED	PTED*		
3-Hydroxy-cumarin	**L_a**	4.19	4.22	4.26	4.20	0.379	—
	L_b	—	4.64	4.64	4.62	0.082	—
3-Oxy-cumarin	**L_a**	3.54	3.58	3.83	3.75	0.416	—
	L_b	—	4.23	4.47	4.45	0.011	—
7-Hydroxy-cumarin	**L_a**	4.08	4.12	4.16	4.09	0.420	3.16 [44]
	L_b	—	4.59	4.59	4.57	0.048	—
7-Oxy-cumarin	**L_a**	3.21	3.29	3.53	3.45	0.537	2.84[44]
	L_b	—	4.23	4.37	4.35	0.049	—
7-Hydroxy-4-Methylcumarin	**L_a**	4.12	4.15	4.19	4.13	0.388	—
	L_b	—	4.66	4.65	4.64	0.065	—
7-Oxy-4-Methylcumarin	**L_a**	3.25	3.32	3.58	3.50	0.503	—
	L_b	—	4.25	4.40	4.37	0.046	—

Charakterisierungen der Übergänge durch NTO-Analyse

Wie in Kapitel 3.1.3 erwähnt sind die tiefsten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge von Interesse. Um diese Übergänge zu identifizieren und nach der Notation Platts zu benennen, wurden NTO-Analysen durchgeführt. Anhand der Grundgerüste 1-Naphthol, Phenol und des 3-

Hydroxycumarins kann dabei die elektronische Struktur der L_a- und L_b-Übergänge exemplarisch gezeigt werden. Durch die zusätzlichen Substituenten ergeben sich für sowohl die Derivate als auch die Anionen von den gezeigten elektronischen Strukturen Abweichungen, welche jedoch trotzdem in den meisten Fällen gering genug sind, um eine Abschätzung über den Vergleich abzugeben. Zu betonen ist, dass hiermit bloß die elektronische Struktur des Übergangs mit dem gleichen Charakter gemeint ist. Die energetische Reihenfolge kann sich zwischen den Derivaten als auch zwischen der Säure und der korrespondierenden Base unterscheiden, wie zum Beispiel im Falle des 1-Naphthols für dessen korrespondierenden Base in Tabelle 5.2 beobachtet werden kann. Die Übergänge mit den jeweiligen NTO-Paaren der Grundstrukturen und ihre jeweilige Zuordnungen sind in Tabellen 5.4, 5.5 und 5.6 zu finden. Die Übergangsdichte kann über das Produkt eines NTO-Paares bestimmt werden.

Tabelle 5.4: $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des Phenols. Die vertikale Anregungsenergie (VEE) und die NTOs stammen aus einer CC2-COSMO-PTED-Rechnung.

VEE [eV]	**NTO 1** occ.	**NTO 1** vir.	**NTO 2** occ.	**NTO 2** vir.	**Zustand**
4.94	76%		24 %		L_b
6.09	79%		19%		L_a

Die Stellen des Phenols, an denen sich die Übergangsdichte hauptsächlich verändert, ist an den Positionen 2 und 3, sowie 5 und 6. Wenn das NTO-Produkt gebildtet wird, so besitzt der erste Übergang bei 4.94 eV an den jeweils benachbarten Positionen das gleiche Vorzeichen, wodurch die Übergangsdichte an den Bindungen sitzt. Daher ist dieser Zustand L_b zuzuordnen. Im Gegensatz hierzu besitzt das Produkt des zweiten Übergangs bei 6.09 eV an den benachbarten Positionen verschiedene Vorzeichen, wodurch die Übgergangsdichte an den Atomen zentriert ist. Es folgt für diesen Zustand die Zuordnung zu L_a.

Tabelle 5.5: $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des 1-Naphthols. Die vertikale Anregungsenergie (VEE) und die NTOs stammen aus einer CC2-COSMO-PTED-Rechnung.

VEE [eV]	**NTO 1** occ.	**NTO 1** vir.	**NTO 2** occ.	**NTO 2** vir.	**Zustand**
4.29	66%		32 %		L_b
4.44	97%		2%		L_a

1-Naphthol und dessen Derivate besitzen einen weiteren aromatischen Ring. Daher ergeben sich hier zunächst andere elektronische Strukturen als für Phenol. Der L_a-Zustand zeichnet sich über die Knotenebene in der Übergangsdichte aus, die durch die beiden Bindungen der Positionen 2 und 3 sowie 6 und 7 des Rings verläuft. Für den ersten Übergang

besitzen die benachbarten Positionen im NTO-Produkt dasselbe Vorzeichen. An diesen Bindungen ist daher die Übergangsdichte lokalisiert. Es ist somit der L_b-Zustand.

Tabelle 5.6: $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des 3-Hydroxycumarins. Die vertikale Anregungsenergie (VEE) und die NTOs stammen aus einer CC2-COSMO-PTED-Rechnung.

VEE [eV]	**NTO 1** occ.	**NTO 1** vir.	**NTO 2** occ.	**NTO 2** vir.	**Zustand**
4.22	91%		6 %		$L_a(+L_b)$
4.64	81%		17%		$L_b(+L_a)$

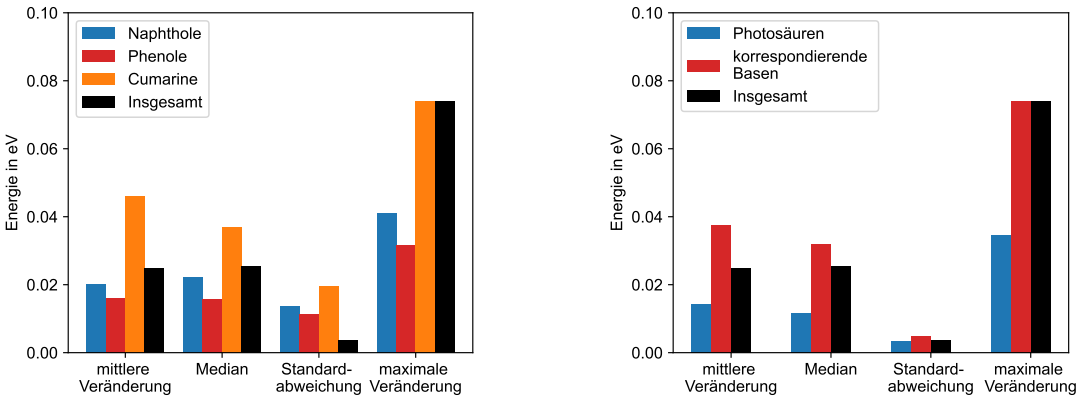
Die Platt-Notation bezieht sich auf katakondensierte Kohlenwasserstoffe und verliert bei den Cumarinen ihre Anwendbarkeit, wodurch eine eindeutige Zuordnung schwer wird. Durch Substitution sowohl innerhalb des Aromaten als auch an einer weiteren Position besteht der Charakter des Übergangs aus einer Mischung aus einer teils atom- und teils bindungslokaliserten Übergangsdichte. Wie insbesondere am Beispiel des 1-Naphthols zu erkennen, ist L_a meistens der Zustand, der deutlicher durch ein NTO-Paar dominiert wird. Dies ist zwar keine Regel, konnte jedoch in Fällen, in der die Unterscheidung nicht eindeutig war, zu Rate gezogen werden. Dadurch und durch weitere Abwägungen über das Übergangsdipolmoment bzw. die Oszillatorstärke, die bei L_a in der Regel höher ist, konnte den zwei NTO-Paaren des ersten Zustands jedoch ein überwiegender L_a-Charakter und dem zweiten Zustand ein überwiegender L_b-Charakter zugeordnet werden.
Ein weiter Effekt, der sich ebenfalls durch die NTO-Analysen ergibt, kann an den Sauerstoff-Atomen beobachtet werden. Sie weisen alle die Gemeinsamkeit auf, dass die Elektronendichte an ihnen nach Anregung abnimmt. Dadurch wird die O–H-Bindung geschwächt, was zur Folge hat, dass die Tendenz des Abspaltens des Protons ansteigt. Es ist zu beachten, dass aber ebenfalls die korrespondierende Base betrachtet werden muss, um eine Aussage zur (Photo-)Acidität zu treffen. Bei den betrachteten Photosäuren lässt sich ebenfalls eine Elektronendichtenverringerung für die korrepsondierenden Basen beobachten, sodass synergistisch zur geschwächten O–H-Bindung auch die Protonenaffinität der Base abnimmt. In Tabelle 5.7 werden auch noch die NTOs des Phenolats gezeigt, an denen dieser Effekt auch für die korrespondierende Base exemplarisch betrachtet werden kann.

Tabelle 5.7: $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des Phenolats. Die vertikale Anregungsenergie (VEE) und die NTOs stammen aus einer CC2-COSMO-PTED-Rechnung.

VEE [eV]	**NTO 1** occ.	**NTO 1** vir.	**NTO 2** occ.	**NTO 2** vir.	**Zustand**
4.13	94%		5 %		L_b
4.99	94%		3%		L_a

Einfluss des Reaktionsfeldschemas auf die Anregungsenergie

Um den Effekt des Reaktionsfeldschemas zu testen, wurden Anregungsenergien für CC2 und COSMO mit dem Reaktionsfeldschema post-SCF berechnet. Anschließend wurden diese mit CC2-COSMO-PTED-Rechnungen verglichen. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die Anregungsenergie sich nur im geringen Maße ändert. Bis auf die beiden Ausreißer, die korrespondierenden Basen der 7-Hydroxycumarine, ergeben sich Erhöhungen der Anregungsenergie, die sich auf unter 50 meV belaufen. Verglichen mit der Genauigkeit, mit der die Anregungsenergie mit CC2 bestimmt werden kann, welche ca. 100 meV beträgt, sind diese Veränderungen klein.[5] In Abbildung 5.1a sind statistische Größen aufgeführt, die die Veränderung beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas quantifizieren sollen. Durch die Ausreißer ergibt sich für die Cumarine eine leicht erhöhte mittlere Veränderung. Die anderen beiden Molekülklassen verhalten sich jedoch annähernd gleich. Bei den Medianen ist zu sehen, dass sich die Veränderungen einander annähern. Wie durch Vergleich der einzelnen Stoffklassen mit den jeweiligen Werten für die Gesamtheit ersichtlich, können die Statisitiken der Gesamtheit obgleich der Unterschiede zwischen den Cumarinen und Phenolen auf die Veränderung der einzelen Stoffklassen projeziert werden. Trotz einer geringen Änderung kann beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas ein Trend beobachtet werden. Wenn die Photosäuren und die korrespondierenden Basen differenziert betrachtet werden, so kann beobachtet werden, dass die Säure hinsichtlich des Wechsels des Reaktionsfeldes eine stabilere Anregungsenergie liefert als die korrespondierenden Basen. Dies kann aus Abbildung 5.1b geschlossen werden. Jedoch lässt sich feststellen, dass sich für die korrespondierende Base der Median der Veränderung auch nur auf ca. 32 meV beläuft. Der Durchschnittswert beläuft sich dabei auf ca. 40 meV, welches etwas erhöht aufgrund der Ausreißers auftritt. Wenn die Anregungsenergien der Anionen mit den experimentellen Daten (sofern aufgeführt in Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3) verglichen werden, so kann festgestellt werden, dass alle experimentell bestimmten Bandenmaxima, ausgenommen des Bandenmaximums der korrespondierenden Base des 7-Hydroxycumarins, gegenüber den berechneten Anregungsenergie blauverschoben sind.



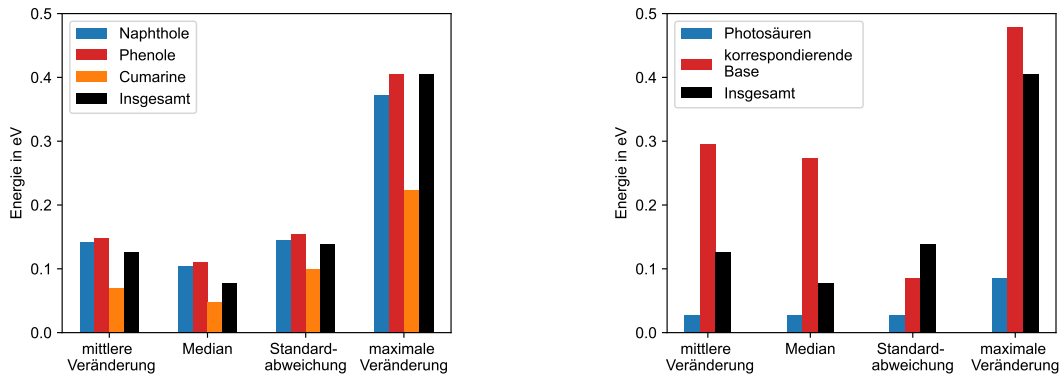
(a) **(b)**

Abbildung 5.1: Graphische Darstellung von statisitischen Größen, die die Veränderung der Anregungsenergie beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas von post-SCF zu PTED mit COSMO-CC2 beschreiben. Gezeigt werden die mittlere Veränderung, der Median der Veränderung, die Standardabweichung der Veränderung sowie die maximale Veränderung. Es werden die einzelen Stoffklassen miteinander verglichen (a), sowie auch die Säuren mit den korrespondierenden Basen (b).

Die Blauverschiebung des Experiments bezüglich der PTED-Rechnung beträgt dabei im Durchschnitt 260 meV (bzw. 140 meV, wenn das 7-Hydroxycumarin mitberücksichtigt wird). Wie in Kapitel 3.1.2 angemerkt sind experimentelle Bandenmaxima gegenüber vertikalen Anregungen im allgemeinen jedoch rotverschoben. Mit einem Wechsel von post-SCF zu PTED konnte keine nennenswerte Verbesserung diesbezüglich verzeichnet werden.

Einfluss des Solvatationsmodells auf die Anregungsenergie

Wenn das Reaktionsfeldschema festgehalten und das Solvatationsmodell von COSMO auf EC-RISM gewechselt wird, so ist eine deutlich höhere Veränderung in den Anregungsenergien zu beobachten. Statistische Werte zur Veränderung beim Wechsel von COSMO auf EC-RISM sind in Abbildung 5.2 aufgeführt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass für den Vergleich lediglich die Ergebnisse des EC-RISMs verwendet worden sind, bei denen der Response-Beitrag aus der COSMO-Rechnung addiert worden ist.
Im Vergleich zu der oben gezeigten Veränderung ist der Mittelwert der Veränderung aller Moleküle bei Wechsel des Solvatationsmodells ca. 6 mal so hoch. Verglichen mit Abbildung 5.2a zeigt sich, dass die Cumarine im Vergleich zu den Naphtholen und Phenolen beim Wechsel des Solvatationsmodells eine weitaus niedrigere Veränderung erfahren, als zuvor bei Wechsel des Reaktionsfeldschemas. Die Phenole und Naphthole zeigen jedoch dafür eine hohe Ähnlichkeit in ihren Veränderungen. Wenn bloß Abbildung 5.2a betrachtet wird, könnte die Aussage getroffen werden, dass aufgrund der hohen Standardabweichung die Veränderung stark innerhalb der Molekülklassen schwanken. Die hohe Standardabweichung stammt jedoch daher, dass die Säure- und Basenformen unterschiedlich auf den Wechsel auf das EC-RISM reagieren.



(a) **(b)**

Abbildung 5.2: Graphische Darstellung von statisitischen Größen, die die Veränderung der Anregungsenergie beim Wechsel des Solvatationsmodells von COSMO-PTED- zu EC-RISM-PTED-CC2 beschreiben. Gezeigt werden die mittlere Veränderung, der Median der Veränderung, die Standardabweichung der Veränderung sowie die maximale Veränderung. Es werden die einzelen Stoffklassen mit einander verglichen (a), sowie auch die Säuren mit den korrespondierenden Basen (b).

Denn, wie auch schon oben beobachtet, zeigt sich auch hier der Trend, dass die Säureformen eine bezüglich der Solvensbeschreibung weitaus stabilere Anregungsenergien liefern, als die korrespondierende Base. Wie in Abbildungen 5.2b und 5.1b beobachtet werden kann, weisen die korrespondierenden Basen beide Male eine höhere Veränderung auf als

die Säuren. Die Auswirkung des EC-RISMs ist hier nur weitaus ausgeprägter. Der Mittelwert der Veränderung und auch der Median sind dabei stark angestiegen und weisen aber auch eine höhere Standardabweichung auf, als es bei dem Wechsel des Reaktionsfeldschemas der Fall war. Dies bedeutet, dass die Veränderung basierend auf dem Wechsel des Solvatationsmodells zu einer ungleichmäßigeren Veränderung geführt hat. Im vorherigen Abschnitt wurden die COSMO-PTED-Anregungsenergien mit den (vorhandenen) Bandenmaxima verglichen. Der Vergleich zeigt, dass alle korrespondierenden Basen, bis auf die Base des 7-Hydroxycumarins, eine untypische Rotverschiebung aufweisen. Dabei beträgt die *Rotverschiebung* der berechneten COSMO-PTED-Werte bezüglich des Experiments im Durchschnitt 260 meV. Wenn dieser Wert mit den durchschnittlichen Veränderung durch Wechsel auf EC-RISM verglichen wird, so kann festgestellt werden, dass sich die Verschiebungen in der gleichen Größenordnung befinden. Wenn die durchschnittliche Differenz zum Experiment mit den EC-RISM-Rechnungen wiederholt wird, so ergibt sich eine durchschnittliche *Blauverschiebung* von 161 meV (bzw. 225 meV, wenn das 7-Hydroxycumarin mitberücksichtigt wird). Auch individuell betrachtet befinden sich die vertikalen Anregungsenergien aller korrespondierenden Basen mit EC-RISM energetisch über den experimentell bestimmten Bandenmaxima. Es wurden in dieser Arbeit keine Bemühungen gemacht für alle Moleküle ebenfalls auch noch mittels Cluster-Continuum-Rechnungen den Effekt von expliziten Wassermolekülen mit EC-RISM zu vergleichen, jedoch wurde ein solcher Vergleich in der Veröffentlichung[5] Ghiami-Shomamis für Phenol aufgeführt. Es bietet sich an, dem Vergleich ebenfalls die Ergebnisse mit COSMO-PTED und EC-RISM-PTED hinzuzufügen. In der ursprünglichen Tabelle befanden sich auch die Anregungsenergien von COMSO post-SCF. Diese wurden aufgrund der geringen Differenz gegenüber der COSMO-PTED-Rechnung weggelassen. In Tabelle 5.8 sind die vertikalen Anregungsenergien der verschiedenen Ansätze gegenübergestellt.

Tabelle 5.8: Vergleich der vertikalen Anregungsenergien in eV des Continuum (COSMO)-, EC-RISM- und Cluster-Continuum-Ansatzes.

Verbidnung	**Continuum PTED**	**EC-RISM PTED**	**Cluster-Continuum[5] post-SCF**	**Exp.[3, 41]**
Phenol	4.94	4.99	4.87	4.59
Phenolat	4.13	4.53	4.42	4.32
$\Delta_{Phenol-Phenolat}$	0.81	0.46	0.45	0.27

Die *Cluster-Continuum*-Ergebnisse sind nicht mit dem gleichen Reaktionsfeldschema produziert worden, wie für die aufgeführten Ergebnisse des reinen Continuum- und EC-RISM-Ansatzes, wodurch dieser Vergleich nur bedingt zutreffend ist. Es ist außerdem anzumerken, dass die Cluster-Continuums-Rechnung ausgehend von einer anderen Geometrie gestartet wurde, sodass auch hier eine weitere Hürde vorliegt, wenn ein Vergleich gezogen werden soll. Wenn angenommen wird, dass diese Effekte eine geringere Rolle spielen, sodass ein Vergleich möglich ist, kann beobachtet werden, dass die Blauverschiebung des Phenolats gegenüber dem Experiment, welche beim EC-RISM aufgetreten ist, ebenfalls im Cluster-Continuum-Fall vorliegt. Die Verschiebung des EC-RISMs ist stärker ausgeprägt. Dies könnte auf die oben genannten Effekte oder eine inherente Ungenauigkeit des EC-RISMs zurückzuführen sein. Es zeigt sich für die Säure, dass ein gegenläufiger Trend zwischen EC-RISM und Cluster-Continuum vorliegt. Während, ausgehend von dem reinen Cluster-Modell, bei Wechsel auf das Cluster-Continuum die vertikale Anregungsenergie sinkt und sich dem Experiment annähert, steigt die vertikale Anregungsenergie

bei Wechsel auf das EC-RISM, wodurch das Ergebnis sich weiter von dem Experiment entfernt. Werden jedoch die Differenzen zwischen der Säure und Basenform betrachtet, so ergibt sich, dass die beiden Ansätze nur geringfügig voneinander abweichen, was hinsichtlich der Berechnung der Photoaciditäten im nächsten Kapitel ein gutes Zeichen ist. Dass die Säure schwächer als die Base durch dem Wechsel des Solvatationsmodells beeinflusst wird, kann auch im Falle des Cluster-Continuums beobachtet werden. Bei den reinen COSMO-Rechnungen fehlen die Wasserstoffbrückenbindungen, besonders bei den korrespondierenden Basen, wodurch stabilisierende Effekte bei dieser Methode nicht korrekt beschrieben werden. Es kommt zu einer rotverschobenen Anregungsenergie. Sobald jedoch diese berücksichtigt werden, in expliziter Form oder durch EC-RISM, tritt eine Blauverschiebung in den Anregungsenergien auf. Der Grund, weshalb die korrespondierende Base eine stärkere Verschiebung erfährt als die Säure, liegt darin, dass die korrespondierenden Basen typischerweise weitaus stärkerere Wasserstoffbrücken-Akzeptoren sind.

5.1.2 Berechnung der Photoacidität

Ausgehend von den Anregungsenergien aus dem vorherigen Abschnitt in Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 erfolgte die Berechnung der Photoaciditätsänderung, also des $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$, über die Gleichung (3.3). Die verwendeten Übergänge sind dick geschrieben. Dabei wurden $T = 298.15\,\mathrm{K}$ und $R = 8.314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ verwendet, sodass sich

$$\frac{1}{RT\ln(10)} = 16.904\,\mathrm{eV^{-1}} \tag{5.1}$$

ergab. Die Werte für den $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ sind in Tabelle 5.9 für die jeweiligen Molekülklassen aufgeführt.

Tabelle 5.9: Berechnete Photoaciditätsänderung mit den Anregungsenergien mit COSMO und EC-RISM und den Reaktionsfeldschemata post-SCF und PTED.

Photosäure	COSMO		EC-RISM		Exp.[a]
	post-SCF	PTED	PTED	PTED*	
1-Naphthol	-16.93	-16.81	-11.38	-11.30	-8.7
5-Cyano-1-naphthol	-19.01	-18.85	-13.43	-13.34	-11.3
5-*tert*-Butyl-1-naphthol	-15.55	-15.38	-10.28	-10.24	-8.8
2-Naphthol	-14.77	-14.22	-8.24	-8.80	-6.5
5-Cyano-2-naphthol	-18.04	-17.53	-11.25	-11.35	-10
Phenol	-13.94	-13.65	-7.70	-8.03	-7
2-Cyanophenol	-14.81	-14.44	-9.78	-10.11	-7.5
3-Cyanophenol	-16.37	-16.02	-9.89	-10.17	-7.3
4-Cyanophenol	-10.87	-10.53	-5.97	-6.33	-4.5
3-Hydroxycumarin	-10.98	-10.80	-7.31	-7.65	-4.4
7-Hydroxycumarin	-14.72	-14.05	-10.55	-10.88	-6.5
7-Hydroxy-4-methylcumarin	-14.63	-14.05	-10.29	-10.58	-6.9

[a] Entnommen aus Ref. [5]

Einfluss des Reaktionsfeldschemas auf die Photoaciditiät

Aus dem vorherigen Abschnitt konnte schon gezeigt werden, dass sich die Anregungsenergien bezüglich des Wechsels des Reaktionsfeldschemas nur gering verändern, jedoch

unterschiedlich für Säuren und Basen sind. Dadurch ergeben sich auch Veränderungen im $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$. Die Statistiken zur Veränderung bezüglich des Wechsels des Reaktionsfeldschemas sind in Abbildung 5.3 gezeigt.

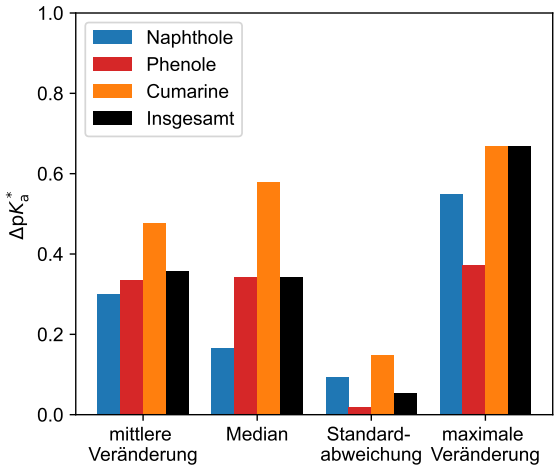


Abbildung 5.3: Graphische Darstellung von statistischen Größen, die die Veränderung der Photoacidität beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas von post-SCF zu PTED mit COSMO-CC2 beschreiben. Gezeigt werden die mittlere Veränderung, der Median der Veränderung, die Standardabweichung der Veränderung sowie die maximale Veränderung. Es werden die einzelen Stoffklassen mit einander verglichen und der Gesamtheit gegenübergestellt.

Wie aus Abbildung 5.1 schon zu erwarten ist, unterscheiden sich die Ergebnisse des PTEDs nur gering von denen des post-SCFs. Entsprechend dessen, dass die Cumarine die höchste Veränderung in der Anregungsenergie zeigen, kann hier dadurch ebenfalls der höchste Anstieg des $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ von ca. 0.7 $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Einheiten beobachtet werden. Die Änderung belief sich im Durchschnitt trotzdem auf nur unter einer halben $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Einheit, welche unter der Genauigkeitsgrenze der Methode liegt, mit der die Photoacidität bestimmt werden kann.

Einfluss des Solvatationsmodells auf die Photoacidität

Die stärkere Änderung in den Anregungsenergiedifferenzen zwischen Säure und korrespondierender Base, die sich aus Abbildung 5.2b ergibt, wirkt sich stark auf die Photoacidität aus, wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist.
Es setzt sich auch hier der Trend fort, der sich aus dem Vergleich der Veränderung der einzelnen Molekülklassen ergab, und zwar der, dass die Naphthtole und Phenole eine weitaus höhere Abhängigkeit vom Solvatationsmodell als die Klasse der Cumarine aufweisen. Werden die mittlere Veränderung, der Median und die maximale Veränderung verglichen, so ist auch zu erkennen, dass für jede Molekülklasse selbst sowie auch für die Gesamtheit keine großen Unterschiede bemerkbar sind. Dies drückt sich ebenfalls in der Standardabweichung aus, die sich für alle Klassen gering hält. Es ist zu erkennen, dass die Verschiebung gleichmäßig innerhalb einer Klasse an Molekülen auftritt.

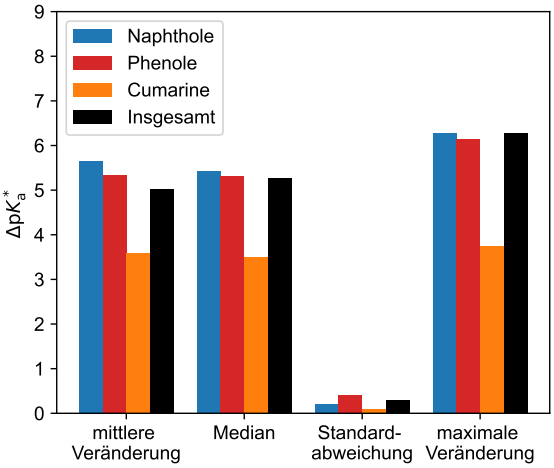


Abbildung 5.4: Graphische Darstellung von statistischen Größen, die die Veränderung der Photoacidität beim Wechsel des Solvatationsmodells von COSMO-PTED- zu EC-RISM-PTED-CC2 beschreiben. Gezeigt werden die mittlere Veränderung, der Median der Veränderung, die Standardabweichung der Veränderung sowie die maximale Veränderung. Es werden die einzelen Stoffklassen mit einander verglichen und der Gesamtheit gegenübergestellt.

Vergleich mit den experimentellen Daten

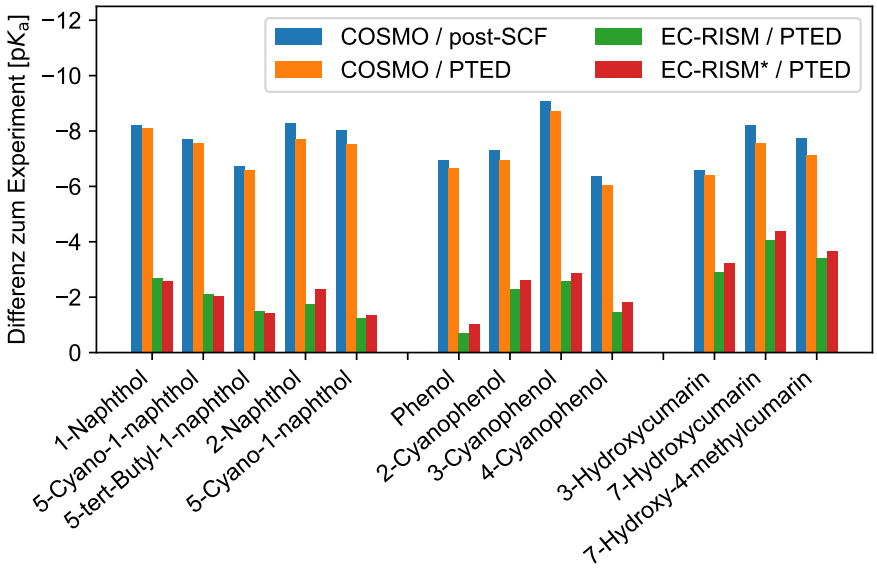


Abbildung 5.5: Differenz der berechneten ΔpK_a^* mit den experimentell bestimmten ΔpK_a^*.

Wenn die berechneten ΔpK_a^*-Werte mit dem Experiment verglichen werden, so stellt sich für jedes der betrachteten Moleküle heraus, dass die Verschiebung der Acidität vom Betrag her überschätzt wurde. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen, weichen dabei die COSMO-Rechnungen sehr viel stärker ab als die EC-RISM-Rechnungen. Die Abweichung verhält sich dabei für die meisten Moleküle ähnlich, sodass keine Molekülklasse oder kein Mole-

kül nennenswert besser als die anderen beschrieben wird; auch wenn zu sagen ist, dass die Cumarine die Klasse sind, die bezüglich der EC-RISM-Ergebnisse am schlechtesten abschneidet. Für COSMO-post-SCF beträgt die mittlere quadratische Abweichung zum Experiment (MQA) 7.64 pK_a-Einheiten und die mittlere Abweichung (MA) −7.60 pK_a-Einheiten. Die COSMO-PTED-Rechnung reduziert den Fehler. Die MQA beträgt hier jedoch immer noch 7.28 und die MA −7.24 pK_a-Einheiten. Im Gegensatz dazu besitzen die reinen EC-RISM-Ergebnisse einen MQA von 2.40 und eine MA von −2.22 pK_a-Einheiten. Der MQA der EC-RISM Ergebnisse mit Response Beiträgen verschlechtert sich hinsichtlich der beiden Größen und besitzt einen MQA von 2.62 und eine MA von −2.48 pK_a-Einheiten.
Werden die berechneten ΔpK_a^* gegenüber den experimentell bestimmten geplottet, so wird ein Korrelationsdiagramm erhalten. Die Regressionsgerade des Plots besitzt dabei die Form

$$\Delta pK_a^*(\text{experim.}) = c_0 + c_1 \cdot \Delta pK_a^*(\text{calc.}) \tag{5.2}$$

und es lassen sich mittels des Achsenabschnittes c_0 und der Steigung c_1 vorhandene Mängel charakterisieren, sofern sie systematisch sind. Durch den Korrelationskoeffizienten R^2 drücken sich unsystematische Fehler aus. Bei einer perfekten Beschreibung ist der Achsenabschnitt $c_0 = 0$ und die Steigung $c_1 = 1$. Für die vier Berechnungsmethoden des ΔpK_a^* wurde ein solches Korrelationsdiagramm aufgezeichnet. Die Kenngrößen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 5.10 aufgeführt. Die resultierenden Korrelationsdiagramme und Regressionsgeraden sind in Abbildung 5.6 zu finden.

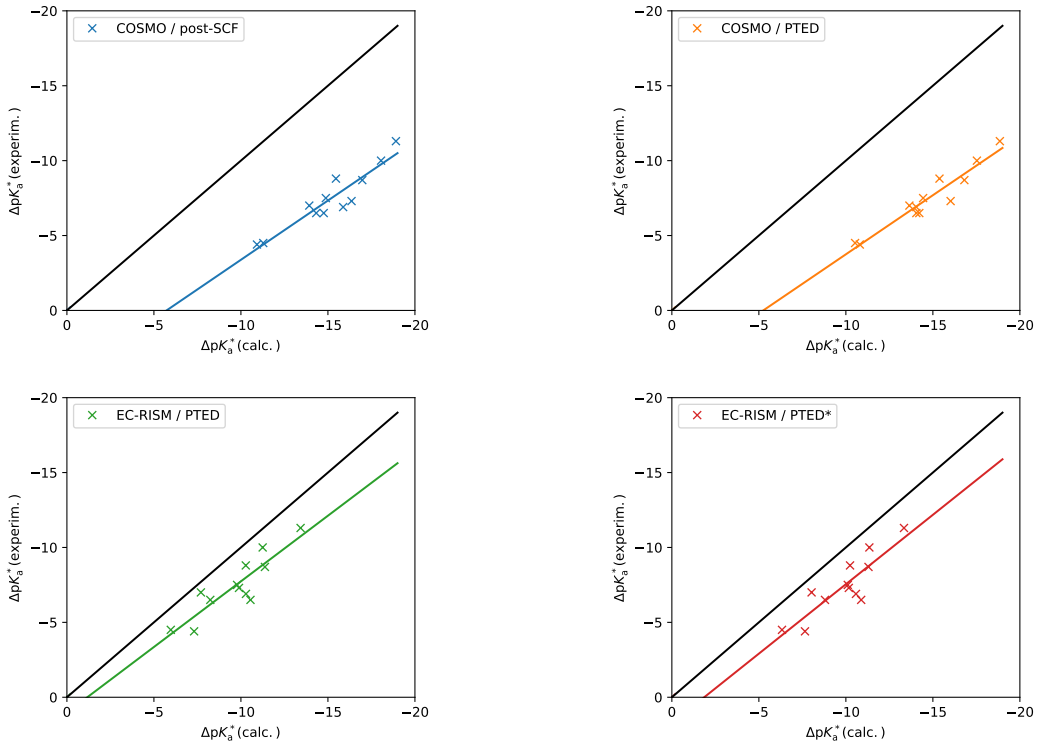


Abbildung 5.6: Die Korrelationsdiagramme für die Methoden COSMO / post-SCF (blau), COSMO / PTED (orange), EC-RISM / PTED (grün), EC-RISM / PTED* (rot). Die schwarze Gerade ist die Ursprungsgerade entsprechend einer perfekten Korrelation. Die aus den Rechnungen erhaltenen Daten sind als Kreuze und die zugehörige Regressionsgerade als Linie dargestellt.

Die beiden COSMO-Ergebnisse liefern ähnliche Ergebnisse und unterscheiden sich in ihrer Steigung kaum. Durch den Wechsel auf ein komplexeres Reaktionsfeldschema haben sich sowohl der Achsenabschnitt als auch der Korrelationskoeffizient R^2 verbessert. Durch den Wechsel auf PTED konnten die Daten besser einer Gerade der Form von Gleichung (5.2) angepasst werden. Die geringe Steigung drückt aus, dass wichtige Solvens-Solvat-Interaktionen im Experiment zum Tragen kommen, die durch das COSMO nicht berücksichtigt werden. Wenn die Diagramme von COSMO mit denen des EC-RISMs verglichen werden, so kann beobachtet werden, dass nicht nur die Datensätze jeweils näher an der Korrelationsgeraden liegen, sondern auch die Steigung viel näher an 1 liegt. Der Achsenabschnitt, der vorher noch im Bereich von 4–4.5 lag, hat sich bei den EC-RISM Rechungen auf 1–2 verringert. Es zeigt sich jedoch auch in Tabelle 5.10, dass zwar Verbesserungen hinsichtlich der Steigung und des Achsenabschnittes verzeichnet werden können, aber dafür die Regressionsgerade schlechter mit den Daten vereinbar sind. Möglicherweise beinhalten EC-RISM mehr Empirie und dies führt zu einem erhöhten unsystematischen Fehler, wodurch verschiedene Moleküle nicht gleichwertig beschrieben werden. Diese Eigenschaft drückt sich hier in R^2 aus. Durch Berücksichtigung der Response-Beiträgen der COSMO-PTED-Rechnung zeigt sich, dass das EC-RISM / PTED* die beste Steigung besitzt. Im Vergleich zum reinen EC-RISM / PTED ohne Response-Beiträge ergibt sich jedoch auch ein leicht erhöhter Achsenabschnitt.

Tabelle 5.10: Kenngrößen der Regressionsgeraden der verwendeten Methoden

Methode	**Achsenabschnitt**	**Steigung**	$\boldsymbol{R^2}$
COSMO / post-SCF	4.53	0.79	0.88
COSMO / PTED	4.14	0.79	0.92
EC-RISM / PTED	1.03	0.88	0.79
EC-RISM / PTED*	1.72	0.93	0.76

5.1.3 Berücksichtigung der Emissionsenergie für die Photoacidität

Im Experiment werden für den Förster-Zyklus ebenfalls Emissionsenergien verwendet. Die berechneten Emissionen sind im Anhang zu finden. Wenn die gleichen Zustände betrachtet werden, die auch für die Absorptionsrechnungen verwendet worden sind, ergeben sich mit der Emission $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Werte, die in Tabelle 5.11 zusammengefasst sind. Für jede der betrachteten Photosäuren werden durch die Absorption $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Werte vorhergesagt, die im Betrag größer als die experimentell gemessenen sind. In diesem Zusammenhang sollte für eine Verbesserung der Vorhersage des $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ für die Emission eine geringere Photoacidität erwartet werden. Werden Tabellen 5.9 und 5.11 verglichen, stellt sich heraus, dass die Emissionswerte für die meisten Photosäuren eine höhere Photoacidität liefern. In Abbildung 5.7 werden die $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Werte der reinen Absorption mit COSMO-PTED-CC2 und $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Werte resultierend aus der Mittelung mit der Emission COSMO-PTED-CC2 dargestellt. Es kann gesehen werden, dass nur vier Moleküle eine Verbesserung durch Berücksichtigung der Emission erfahren. Bei den beiden Naphtholen beläuft es sich auf ca. 1 $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Einheit. Bei 7-Hydroxycumarin und 7-Hydroxy-4-methylcumarin ist der Einfluss stärker bemerkbar und die Ergebnisse werden um 3–5 $\Delta\mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Einheiten verschoben. Für den Rest der Moleküle wird eine höhere Verschiebung als nur mit der Absorption vorhergesagt. Die Erhöhung der Photoacidiät durch die Mittelung mit Emissionsenergien

beläuft sich im Durchschnitt auf ca. 2 ΔpK_a^*-Einheiten. Eine Ausnahme sind die Phenole, bei denen die Erhöhung im Mittel bei $\Delta(\Delta pK_a^*) = -6$ beträgt.

Tabelle 5.11: Berechnete Photoaciditätsänderung mit reinen Emissionsenergien mit COSMO-PTED und den Methoden ADC(2) und CC2

Photosäure	**COSMO-PTED ADC(2)**	**COSMO-PTED CC2**
1-Naphthol	-18.12	-16.99
5-Cyan-1-naphthol	-17.54	-16.54
5-*tert*-Butyl-1-naphthol	-15.56	-14.35
2-Naphthol	-18.93	-17.30
5-Cyan-2-naphthol	-22.23	-20.39
Phenol	-21.94	-20.29
2-Cyanphenol	-18.93	-16.82
3-Cyanphenol	-31.54	-28.91
4-Cyanphenol	-28.03	-25.69
3-Hydroxycumarin	-15.04	-14.52
7-Hydroxycumarin	-9.42	-8.93
7-Hydroxy-4-methylcumarin	-4.48	-4.77

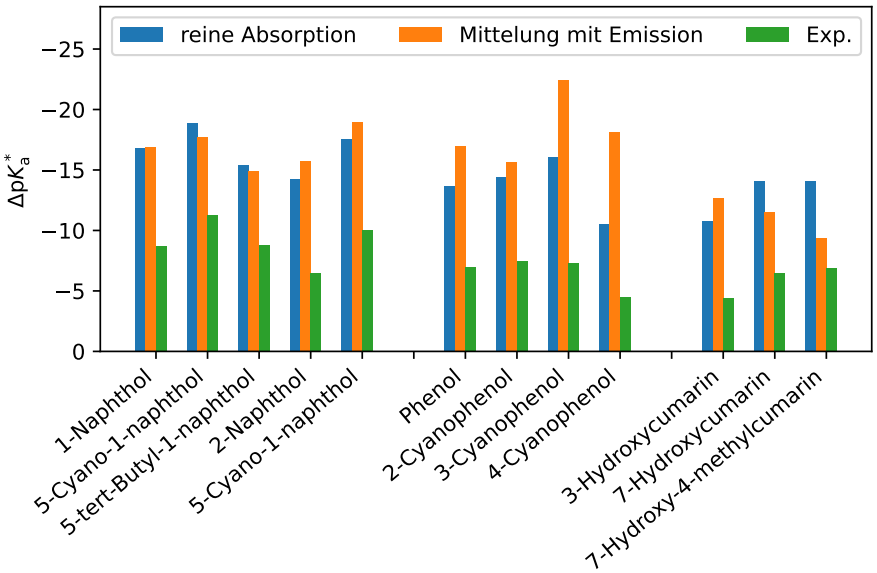


Abbildung 5.7: Vergleich der ΔpK_a^*-Werte bestimmt aus COSMO-PTED-CC2 aus der reinen Absorption (blau) und zusätzlicher Mittelung mit der Emission (orange).

5.2 Photobasen

5.2.1 Berechnung der Anregungsenergie

Die Anregungsenergien sind in Tabelle 5.12 für die jeweiligen Moleüle dokumentiert. Die dickgedruckten Zustände zeigen an, welche Anregungen verwendet worden sind, um den ΔpK_a^* Wert zu berechnen. Der Stern "*" bei den EC-RISM-PTED Rechnungen zeigt die Ergebnisse an, bei denen der Response-Betrag der COSMO-PTED-Rechnung hinzuaddiert worden sind.

Tabelle 5.12: Anregungsenergien der Photobasen mit den verschiedenen Solvatationsmodellen und Reaktionsfeldschemata in eV. Die Oszillatorstärken (f) sind aus den COSMO-PTED-Rechnungen entnommen. Die fettgedruckten Zustände wurden für die Berechnung des $\Delta \mathrm{p}K_{\mathrm{a}}^{*}$-Wertes verwendet.

Verbindung	Zustand	COSMO		EC-RISM		f
		post-SCF[a]	PTED	PTED	PTED*	
Acridin	**$\mathbf{L_a}$**	3.56	3.59	3.62	3.58	0.078
	L_b	—	3.87	3.89	3.87	0.071
Acridnium	**$\mathbf{L_a}$**	3.20	3.24	3.26	3.23	0.052
	L_b	—	3.85	3.88	3.85	0.248
Chinolin	L_b	—	4.43	4.45	4.43	0.037
	$\mathbf{L_a}$	4.69	4.71	4.72	4.68	0.076
Chinolinium	L_a	4.12	4.13	4.14	4.12	0.057
	$\mathbf{L_b}$	—	4.39	4.41	4.39	0.094
5-Cyan-chinolinium	**$\mathbf{L_b}$**	4.35	4.33	4.35	4.33	0.082
	L_a	—	4.64	4.69	4.64	0.181
5-Cyan-chinolinium	**$\mathbf{L_a}$**	4.22	4.20	4.23	4.19	0.146
	L_b	—	4.38	4.41	4.38	0.079
5-Chlor-chinolin	L_b	—	4.36	4.38	4.36	0.030
	$\mathbf{L_a}$	4.51	4.52	4.53	4.50	0.101
5-Chlor-chinolinium	**$\mathbf{L_a}$**	3.90	3.90	3.91	3.88	0.077
	L_b	—	4.33	4.35	4.33	0.060
5-Brom-chinolin	L_b	—	4.36	4.39	4.38	0.033
	$\mathbf{L_a}$	4.48	4.49	4.52	4.49	0.109
5-Brom-chinolinium	**$\mathbf{L_a}$**	3.86	3.87	3.87	3.85	0.082
	L_b	—	4.32	4.34	4.32	0.062
5-Methoxy-chinolin	**$\mathbf{L_a}$**	4.10	4.11	4.11	4.09	0.103
	L_b	—	4.33	4.35	4.34	0.001
5-Methoxy-chinolinium	**$\mathbf{L_a}$**	3.39	3.38	3.41	3.39	0.076
	L_b	—	4.28	4.30	4.28	0.003
6-Methoxy-chinolin	**$\mathbf{L_a}$**	3.94	3.96	4.00	3.97	0.092
	L_b	—	4.58	4.59	4.57	0.020
6-Methoxy-chinolinium	**$\mathbf{L_a}$**	3.47	3.48	3.53	3.51	0.087
	L_b	—	4.25	4.28	4.25	0.054

[a] Entnommen aus Ref. [5]

Charakterisierungen der Übergänge durch NTO-Analyse

Wie auch schon bei den Photosäuren zuvor wurden die Übergänge mittels NTO-Analysen identifiziert und nach Platt benannt. Bei den betrachteten Photobasen kann zwischen den Grundgerüsten des Chinolins und des Acridins unterschieden werden. Die Übergänge der beiden Grundgerüste mit den jeweiligen NTO-Paaren sind in Tabellen 5.13 und 5.14 zu finden.

Die Chinoline besitzen ähnliche NTOs wie schon die Naphthole. Die NTOs des ersten Übergangs des Chinolins bei 4.43 eV entsprechen den beiden NTOs des ersten Übergangs des Naphthols aus Tabelle 5.5. Gleichermaßen entsprechen die NTOs des zweiten Übergangs des Chinolins bei 4.71 eV den NTOs des zweiten Übergangs des Naphthols. Aus der Analogie ergibt sich, dass auch hier der erste Übergang einen L_b- und der zweite einen L_a-Charakter aufweist. Der erste Übergang des Acridins wird von einem NTO-Paar dominiert, welches eine Übergangsdichte an den Atomen besitzt. Der zweite Übergang besitzt eine Übergangsdichte, die sich an den Bindungen zwischen den Positionen 2 und 3, 6 und 7 sowie jeweils den beiden Brückenkopfkohlenstoffen befindet. Somit ergibt sich, dass der

erste Übergang als L_a und der zweite als L_b klassifiziert werden kann.
In den jeweils überwiegenden NTO-Paaren kann außerdem eine Erhöhung der Elektronendichte an dem Stickstoffatomen vermerkt werden, welche mit einer erhöhten Protonenaffinität in Verbindung gebracht werden kann.

Tabelle 5.13: $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des Chinolins. Die vertikale Anregungsenergie (VEE) und die NTOs stammen aus einer CC2-COSMO-PTED-Rechnung.

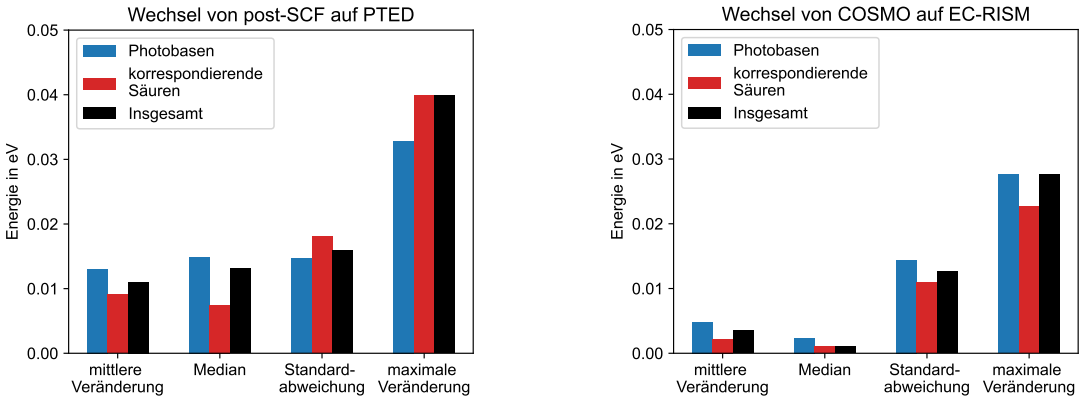
VEE [eV]	NTO 1 occ.	NTO 1 vir.	NTO 2 occ.	NTO 2 vir.	Zustand
4.43	64%		35 %		L_b
4.71	96%		3%		L_a

Tabelle 5.14: $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge des Acridins. Die vertikale Anregungsenergie (VEE) und die NTOs stammen aus einer CC2-COSMO-PTED-Rechnung.

VEE [eV]	NTO 1 occ.	NTO 1 vir.	NTO 2 occ.	NTO 2 vir.	Zustand
3.59	97%		1 %		L_a
3.87	66%		33%		L_b

Einfluss des Reaktionsfeldschemas und des Solvatationsmodells auf die Anregungsenergie

Die mittlere Veränderung beim Wechsel von post-SCF auf PTED beträgt ca. 10 meV, wobei die höchste Veränderung bei Acridin und Acridinium vermerkt werden konnte. Diese beliefen sich jedoch trotzem nur auf 4 meV. Eine leichte Tendenz ist zu sehen, dass die Basenformen eine höhere Veränderung erfahren. Die Unterschiede zwischen der Säuren- und Basenform ist jedoch marginal. Da die Veränderungen weit unter der Genauigkeit der Methode liegen, sollte nicht basierend auf diesen Veränderungen auf ein Trendverhalten geschlossen werden. In Abbildung 5.8a sind die Veränderungen beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas ebenfalls auch graphisch dargstellt. Wenn das Solvatationsmodell von COSMO auf EC-RISM gewechselt wird, so ergibt sich ein weitaus geringerer Unterschied. Die mittlere Veränderung beschränkt sich dabei auf wenige meV. Acridin und Acridinium zeigen auch hier eine höhere Veränderung auf, die im Falle des Acridins 30 meV beträgt. Insgesamt konnten nur geringe Veränderungen festgestellt werden, wobei eine höhere Abhängigkeit des Reaktionsfeldschemas als des Solvatationsmodells gefunden wurde, vergleiche dafür Abbildungen 5.8a und 5.8b.



(a) **(b)**

Abbildung 5.8: Graphische Darstellung von statisitischen Größen, die die Veränderung der Anregungsenergie beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas von post-SCF auf PTED in COMSO (a) und beim Wechsel des Solvatationsmodells von COSMO auf EC-RISM mit PTED (b) in CC2 beschreiben. Gezeigt werden die mittlere Veränderung, der Median der Veränderung, die Standardabweichung der Veränderung sowie die maximale Veränderung. Es werden die Säure- und Basenformen verglichen und der Gesamtheit gegenübergestellt.

5.2.2 Berechnung der Photobasizität

Die Photobasizitätsänderung $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ wurde analog zu Abschnitt 5.1.2 mit den Anregungsenergien aus Tabelle 5.12 berechnet. Die Verschiebungen sind in Tabelle 5.15 aufgeführt.

Tabelle 5.15: Berechnete Photobasizitätsänderung mit den Anregungsenergien mit COSMO und EC-RISM und den Reaktionsfeldschemata post-SCF und PTED.

Photobase	COSMO		EC-RISM		Exp.[a]
	post-SCF[a]	PTED	PTED	PTED*	
Acridin	6.15	6.03	6.02	5.84	4.73
Chinolin	9.68	9.79	9.70	9.56	6.7
5-Cyanchinolin	2.16	2.21	1.97	2.23	2.2
5-Chlorchinolin	10.30	10.44	10.50	10.39	5.9
5-Bromchinolin	10.47	10.61	11.00	10.89	6.7
5-Methoxychinolin	12.15	12.36	11.94	11.85	10.2
6-Methoxychinolin	8.07	7.99	7.94	7.89	6.6

[a] Entnommen aus Ref. [5]

Einfluss des Reaktionsfeldschemas und des Solvatationsmodells auf die Photobasizität

Sowohl der Wechsel von post-SCF auf PTED als auch der Wechsel von COSMO auf EC-RISM zeigen einen ähnlich geringen Einfluss auf die Photobasizität. Beide belaufen sich im Mittel auf ca. 0.1 pK_a-Einheiten. Die höchste Änderung zeigt sich bei beiden Betrachtungen für das 5-Methoxychinolin und beträgt 0.4 pK_a-Einheiten für den Wechsel des Solvatationsmodells bzw. 0.2 pK_a-Einheiten für den Wechsel des Reaktionsfeldschemas. 0.4 pK_a-Einheiten entsprechen 23 meV, welche unter die Genauigkeitsgrenze der verwendeten Methode fällt.

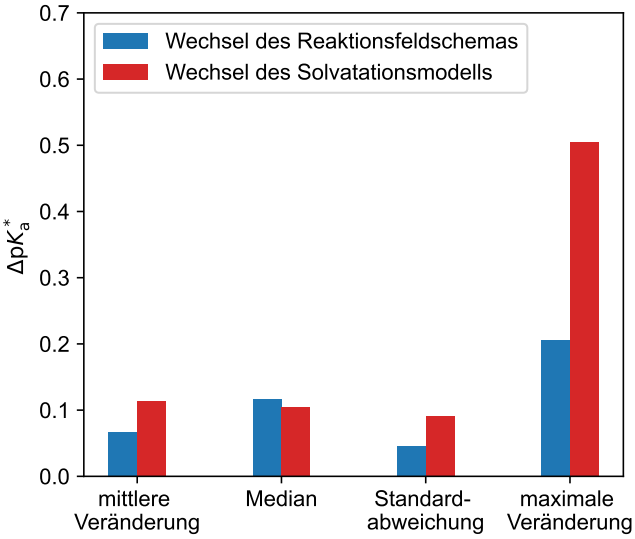


Abbildung 5.9: Graphische Darstellung von statisitischen Größen, die die Veränderung der Photobasizität beim Wechsel des Reaktionsfeldschemas von post-SCF zu PTED in COMSO und beim Wechsel des Solvatationsmodells von COSMO auf EC-RISM mit PTED in CC2 beschreiben. Gezeigt werden die mittlere Veränderung, der Median der Veränderung, die Standardabweichung der Veränderung sowie die maximale Veränderung.

Vergleich mit den experimentellen Daten

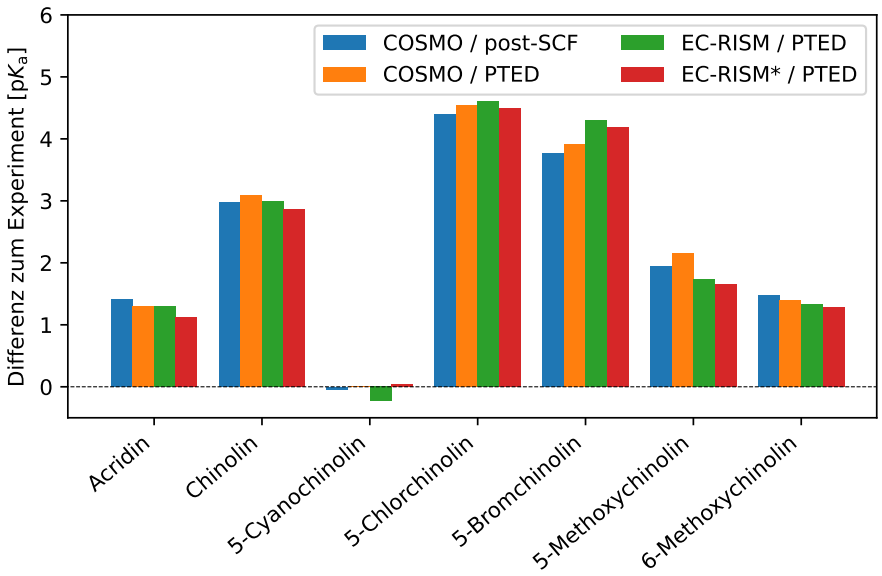


Abbildung 5.10: Differenz der berechneten ΔpK_a^* mit den experimentell bestimmten ΔpK_a^*.

Der direkte Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass es große Unterschiede in der Qualität der Beschreibung der Moleküle gibt. Besonders bemerkbar ist der Vergleich der Beschreibungen des 5-Cyanchinolins mit dem 5-Chlorchinolins. Während dort die Photobasizitätsänderung im Rahmen der Genauigkeit der Methode fast exakt übereinstimmt, weicht

das 5-Chlorchinolin im Mittel aller Rechungen um ca. 4.5 pK_a-Einheiten ab. Dieser Effekt der molekülspezifischen Qualitätsunterschiede ist dabei für jede Rechnung zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist der Unterschied im Solvatationsmodells oder im Reaktionsfeldschemas kaum bemerkbar. Bei den 5-Halogenchinolinen und besonders beim 5-Bromchinolin beschreiben die EC-RISM-Rechnungen den ΔpK_a^* schlechter als die COSMO-Rechnungen, wobei auch die COSMO-PTED-Rechnung eine schlechtere Beschreibung liefert als das COSMO-post-SCF-Rechnung. Dies deutet daraufhin, dass beim post-SCF eine glückliche Fehlerkompensation auftritt, die in den anderen Fällen nicht eintritt. Die Ergebnisse wurden in einem Korrelationsdiagramm aufgetragen, siehe Abbildung 5.11. Die Kenngrößen der linearen Regression sind in Tabelle 5.16 vermerkt.

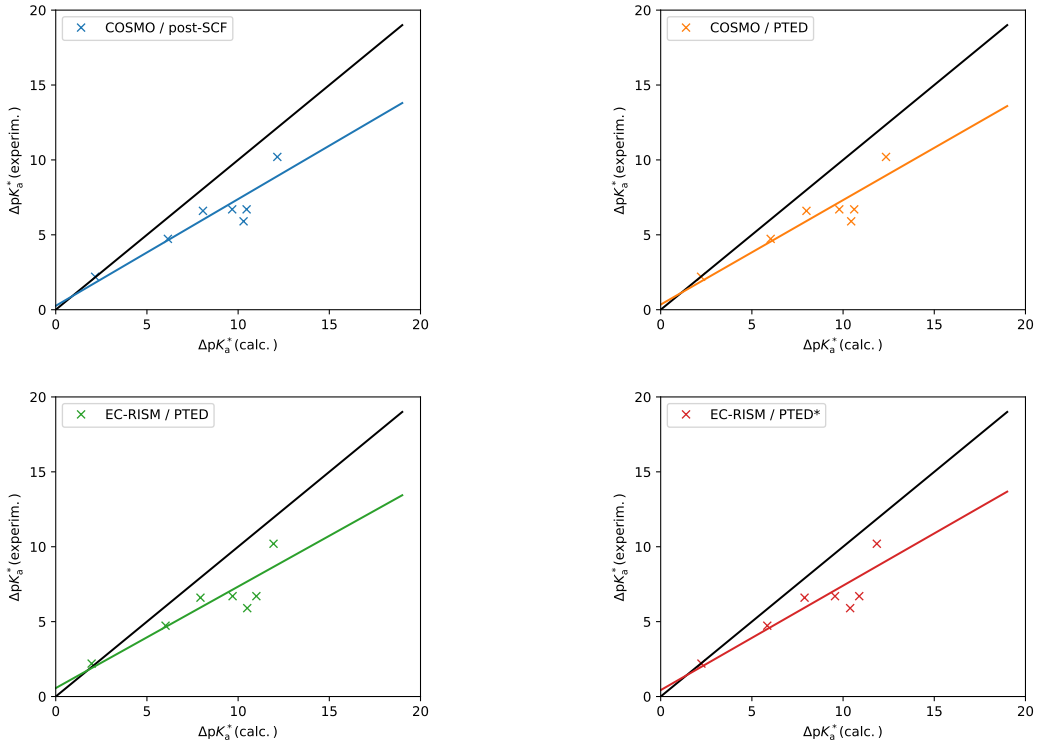


Abbildung 5.11: Die Korrelationsdiagramme der Methoden COSMO / post-SCF (blau), COSMO / PTED (orange), EC-RISM / PTED (grün), EC-RISM / PTED* (rot). Die schwarze Gerade ist die Ursprungsgerade entsprechend einer perfekten Korrelation. Die aus den Rechnungen erhaltenen Daten sind als Kreuze und die darausfolgende Regressionsgerade als Linie dargestellt.

Tabelle 5.16: Kenngrößen der Regressionsgeraden der verwendeten Methoden

Methode	Achsenabschnitt	Steigung	R^2
COSMO / post-SCF	0.26	0.71	0.87
COSMO / PTED	0.34	0.70	0.86
EC-RISM / PTED	0.56	0.68	0.83
EC-RISM / PTED*	0.43	0.70	0.84

Es zeigen sich zwischen den verwendeten Rechnungen kaum Unterschiede in der Steigung. Dies deutet darauf hin, dass die durch das EC-RISM beschriebenen Solvens-Solvat-Interaktionen bei den Photobasen eine nicht so starke Rolle spielen.

6 Schlussfolgerungen und Ausblicke

Für die korrekte Beschreibung der Photoacidität ist die Berücksichtigung der Solvens-Solvat-Interaktion, wie sie in diesen Fällen in Form der Wasserstoffbrückenbindung auftritt, essentiell. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere die korrespondierenden Basen der Photosäuren eine große Abhängigkeit aufweisen, ob solche Interaktionen stärker berücksichtigt (EC-RISM) oder eher vernachlässigt (COSMO) werden. Da im Falle von COSMO wichtige Beiträge schlichtweg fehlen, konnte auch keine nennenswerte Verbesserung beim Wechsel auf ein vollkommeneres Reaktionsfeld verzeichnet werden. In den Fällen, in denen experimentelle Anregungsenergien bekannt sind, sind die COSMO-Energien der korrespondierenden Basen für die meisten Moleküle gegenüber dem Experiment rotverschoben. Eine solche Rotverschiebung weist darauf hin, dass gewisse Beiträge unterschätzt oder nicht berücksichtigt werden. Bei diesen Beiträgen handelt es sich eben unter anderem um die genannten Wasserstoffbrückenbindungen, die für die korrespondierende Base einen wichtigen Beitrag liefern, da sie starke Wasserstoffbrücken-Akzeptoren sind. Die Säureformen sind durch ihre Konjugation zum Aromaten schlechtere Wasserstoff-Akzeptoren und eher Wasserstoff-Donatoren. Deshalb ist ein solcher Effekt bei den Säuren nur in einem geringeren Maße zu beobachten. Wie auch in Tabelle 5.8 gezeigt gliedert sich der EC-RISM-Ansatz in seiner Beschreibung dem *Cluster-Continuum*-Ansatz an, welcher explizite Wasser-Moleküle berücksichtigt. Auch wenn das EC-RISM bezüglich des *Cluster-Continuum*-Ansatzes die Anregungsenergien sowohl für die korrespondierende Base als auch für die Säure überschätzt, verschiebt sich die Anregung durch Einsatz von EC-RISM anstelle von COSMO in die richtige Richtung und es konnte für jede der betrachteten korrespondierenden Basen eine Blauverschiebung erreicht werden.
Aus den Korrelationsdiagrammen konnte durch das EC-RISM eine Steigung nahe 1 erreicht werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass durch dieses Solvatationsmodell viele der hauptsächlichen Beiträge, die das Solvens auf die Photoacidität hat, richtig beschrieben werden. Im Vergleich dazu tritt bei den Photobasen keine solche Verbesserung auf. Dies hat damit zutun, dass der Stickstoff der Photobasen schon in dem π-System des Aromaten eingebunden ist und somit eine geringere Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besteht. Dadurch war es auch nicht zu erwarten, dass merkliche Verbesserungen durch das EC-RISM erhalten werden würden. Es wurden gegenteilig zur Photosäure sogar teilweise schlechtere Ergebnisse erzielt. Dies liegt vermutlich aber nicht daran, dass das EC-RISM dort größere Mängel aufweist, sondern eher daran, dass es im Fall des EC-RISMs nicht zu einer glücklichen Fehlerkompensationen kommt. Diese Hypothese wird unter anderem dadurch gestützt, dass das COSMO-PTED, welches eine vollkommenere Beschreibung liefert, in den meisten Fällen schlechter als das COSMO-post-SCF abschneidet. Generell kann für die Photobasen eine hohe Molekülspezifität beobachtet werden, welche Solvatationsmodell und Reaktionsfeldschema übergreifend war. Neben der Möglichkeit, dass das CC2 vielleicht nicht in der Lage ist, für diese Molekülklasse konstant gute Anregungsenergien zu berechnen, wäre es ebenfalls möglich, dass insbesondere bei den Photobasen die Emission eine bedeutendere Rolle in der Beschreibung der Photobasizität spielen könnte.

Eine Problematik der Beschreibung beläuft sich darauf, dass aus theoretischer Sicht lediglich vertikale Übergangsenergien berücksichtigt wurden. Dadurch ergibt sich neben der Ungenauigkeit der Methode ein systematischer Fehler, der sich – sofern er sich nicht negiert – durch die Rechungen zieht. Weiter sind die Vergleiche der theoretisch berechneten $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$-Werte nicht immer konsistent mit den experimentell bestimmten Werten. Experimentell wird die Photoacidität entweder durch 1) kinetische Messungen oder 2) eine Mittelung der Absorptions- und Emissionsbandenmaxima bestimmt. Im Fall, dass Werte aus kinetischen Messungen zum Vergleich genutzt worden sind, trägt der verwendete Förster-Zyklus aus den Rechnungen eine inherente Abweichung zur kinetischen Messung mit sich. Daher ist auch bei einer idealen Beschreibung eine Abweichung zum Experiment nicht auszuschließen. Experimentelle Absorptions- und Emissionsenergien werden über Bandenmaxima bestimmt. Bei einem Teil der Moleküle in diesem Testsatz ist der Unterschied in den Anregungsenergien relativ gering, sodass im gemessen Spektrum deutlich überlappen. Dies kann dazu führen, dass die Maxima nicht klar identifiziert werden können und/oder schlechter als sonst mit vertikalen Anregungsenergien übereinstimmen. Die Emissionsenergie kann sich aus theoretischer Sicht als problematisch erweisen, da je nach Lebenszeit des angeregten Zustands nicht immer davon ausgegangen werden kann, dass das Moleküls in der Lage ist völlig zu relaxieren. Somit ist die berechnete vertikale Emission aus der Potentialmulde nicht immer passend. Durch Berücksichtigung vertikaler Emissionen kann trotzdem meist eine Verbesserung der berechneten Photoacidität bzw. -basizität von bis zu 2 $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Einheiten erreicht werden.[45] In diesem Kontext könnte die größte Fehlerquelle der EC-RISM-Rechnung darinliegen, dass nur Absorptionen berücksichtigt wurden. Der durchschnittliche Fehler der EC-RISM-Rechung lag bei $-2.48\,\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Einheiten, welche evenutell durch fehlende Emissionsbeiträge verursacht sein könnten. Dies wäre insbesondere bei den Cumarinen interessant, da bei ihnen im Rahmen dieser Arbeit schon gezeigt werden konnte, dass eine Verbesserung im $\Delta \mathrm{p}K_\mathrm{a}^*$ für zumindest CC2-COSMO-PTED-Rechnungen erhalten wurde. Für die restlichen Moleküle führten die Emissionen zu einer stärkeren Überschätzung der Photoacidität. Im Falle des Phenol-/Phenolat-Systems zeigt auch das Experiment, dass Emissionsbeiträge die Acidität erhöhen.[3] Dies bedeutet, dass nicht in allen Fällen eine Verbesserung zu erwarten ist. Die Geometrieoptimierung wurde für die Emission mit ADC(2) durchgeführt, welches sich bei einigen niedrigen Zuständen, in die optimiert worden ist, als nicht ideal erweisen könnte, denn ADC(2) hat teilweise Probleme, niedrig gelegene Anregungen korrekt zu beschreiben[46]. Es besteht die Option, die Geometrieoptimierung mit einer anderen Methode zu wiederholen. In TURBOMOLE war die einzige weitere Option für eine Geometrieopimierung in Lösung in COSMO das CC2-PTED. Wie aus der Literatur bekannt können PTED Rechungen Probeleme in Geometrieoptimierungen zu verursachen[12], sodass diese Daten zum Zeitpunkt der Arbeit noch nicht präsentabel waren.
Ein weiterer Zweig, der ausgehend dieser Arbeit verfolgt werden könnte, ist die Berechnung von Emissionsenergien mit EC-RISM. Aufgrund der Skepsis gegenüber den COSMO-post-SCF-ADC(2)-optimierten Strukturen wurden die EC-RISM-Emissionen im Rahmen dieser Arbeit nicht berechnet. Diese Option bietet sich sowohl für die Photosäuren als auch für die Photobasen an. Ein weiterer Ausblick wären Rechnungen ausgehend von mit EC-RISM-optimierten Strukturen. Durch eine EC-RISM-Optimierung können Wasserstoffbrückenbindungen auch auf die Struktur wirken, wodurch sich zum Beispiel die OH-Bindungen der Photosäuren verlängern sollten. Dies führt, wie in der Cluster-Continuum-Rechnung zu sehen war, zu einer geringen niedrigeren Übergangsenergie, sodass eventuell auch eine bessere Beschreibung der Säureformen erreicht werden könnte.

Anhang

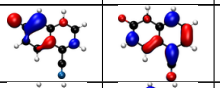
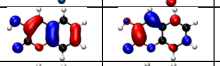
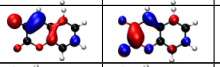
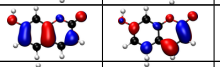
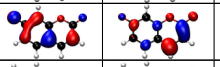
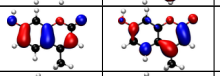
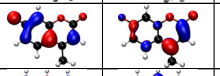
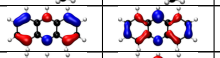
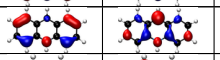
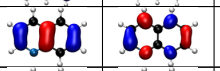
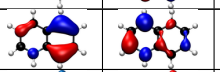
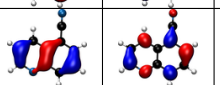
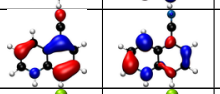
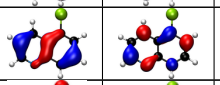
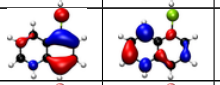
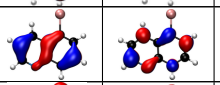
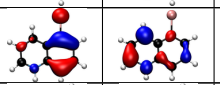
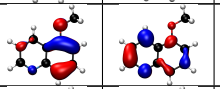
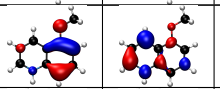
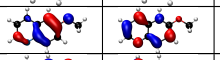
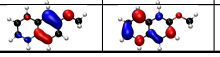
A.1 NTOs der Photosäuren und Photobasen

Tabelle A.1: NTOs der Photosäuren und Photobasen

Verbindung	Zustand 1				Zustand 2			
	NTO 1		NTO 2		NTO 1		NTO 2	
	occ.	vir.	occ.	vir.	occ.	vir.	occ.	vir.
Phenol								
Phenolat								
2-Cyanophenol								
2-Cyanophenolat								
3-Cyanophenol								
3-Cyanophenolat								
4-Cyanophenol								
4-Cyanophenolat								
1-Naphthol								
1-Naphtholat								
5-Cyano-1-naphthol								
5-Cyano-1-naphtholat								
5-*tert*-Butyl-1-naphthol								
5-*tert*-Butyl-1-naphtholat								
2-Naphthol								
2-Naphtholat								
5-Cyano-2-naphthol								

fortgesetzt auf der nächsten Seite

Tabelle A.1 – Fortgesetzt von der vorherigen Seite

Verbindung	Zustand 1				Zustand 2			
	NTO 1		NTO 2		NTO 1		NTO 1	
	occ.	vir.	occ.	vir.	occ.	vir.	occ.	vir.
5-Cyano-2-naphtholat								
3-Hydroxycumarin								
3-Oxycumarin								
7-Hydroxycumarin								
7-Oxycumarin								
7-Hydroxy-4-methyl-cumarin								
7-Oxy-4-methyl-cumarin								
Acridin								
Acridinium								
Chinolin								
Chinolinium								
5-Cyanochinolin								
5-Cyanochinolinium								
5-Chlorchinolin								
5-Chlorchinolinium								
5-Bromchinolin								
5-Bromchinolinium								
5-Methoxychinolin								
5-Methoxychinolinium								
6-Methoxychinolin								
6-Methoxychinolinium								

Der Zustand 1 war stets der niedrigste Zustand (S_1). Der Zustand 2 war in den meisten Fällen der S_2-Zustand. Für wenige Moleküle war es aber auch erst der S_3- oder sogar der S_4-Zustand.

A.2 Emissionsenergien der Photosäuren

Tabelle A.2: Emissionsenergien der Photosäuren in eV

Verbindung	**Übergang**	**COSMO-PTED**	
		ADC(2)	**CC2**
Phenol	L_b	-4.54	-4.56
Phenolat	L_b	-3.24	-3.36
2-Cyanophenol	L_b	-4.08	-4.13
2-Cyanophenolat	L_b	-2.96	-3.14
3-Cyanophenol	L_b	-4.05	-4.09
3-Cyanophenolat	L_b	-2.19	-2.38
4-Cyanophenol	L_b	-4.52	-4.55
4-Cyanophenolat	L_b	-2.86	-3.03
1-Naphthol	L_a	-3.52	-3.57
1-Naphtholat	L_a	-2.45	-2.56
5-Cyano-1-naphthol	L_a	-2.76	-2.86
5-Cyano-1-naphtholat	L_a	-1.72	-1.88
5-*tert*-Butyl-1-naphthol	L_a	-3.44	-3.48
5-tertbutyl-1-naphthol	L_a	-2.52	-2.64
2-Naphthol	L_b	-3.72	-3.75
2-Naphtholat	L_b	-2.60	-2.73
5-Cyano-2-naphthol	L_a	-3.26	-3.32
5-Cyano-2-naphtholat	L_a	-1.95	-2.11
3-Hydroxycumarin	L_a	-3.12	-3.38
3-Hydroxycumarin	L_a	-2.23	-2.52
7-Hydroxycumarin	L_a	-3.16	-3.39
7-Hydroxycumarinat	L_a	-2.60	-2.86
7-Hydroxy-4-methylcumarin	L_a	-2.79	-3.08
7-Hydroxy-4-methylcumarinat	L_a	-2.53	-2.80

Literatur

[1] T. Förster, *Angewandte Physikalische Chemie* **1950**, *54*, 42–46.

[2] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1949**, *36*, 186–187.

[3] E. Pines in *Patai's Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.

[4] E. Pines, D. Pines in *Hydrogen-Transfer Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**, Kap. 12, S. 377–415.

[5] A. Ghiami-Shomami, C. Hättig, *Journal of Computational Chemistry* **2023**, *44*, 1941–1955.

[6] E. Pines, D. Huppert, N. Agmon, *Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 5620–5630.

[7] N. Agmon, E. Pines, D. Huppert, *Journal of Chemical Physics* **1988**, *88*, 5631–5638.

[8] E. Pines, D. Huppert, *Journal of American Chemical Society* **1989**, *111*, 4096–4097.

[9] N. Sülzner, Master Thesis, „Time-Resolved Fluorescence Studies on Emission and Proton-Transfer Dynamics of a Super-Photoacid in Acetone-Water Mixtures“, Ruhr-Universtität Bochum, **2018**.

[10] J. R. Platt, *The Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 484–495.

[11] J. Platt in *Systematics of the Electronic Spectra of Conjugated Molecules: A Soruce Book*, John Wiley & Sons, **1964**.

[12] S. K. Khani, A. M. Khah, C. Hättig, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2020**, *16*, 4554–4564.

[13] B. Lunkenheimer, A. Köhn, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 977–994.

[14] A. Klamt, G. Schüürmann, *Journal of Chemical Society Perkin Transactions 2* **1993**, 799–805.

[15] J. Jackson in *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, **1975**.

[16] P. Tomasi, B. Mennuci, R. Cammi, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999–3094.

[17] A. Klamt, *WIREs Computational Molecular Science* **2018**, *8*, 1338–1349.

[18] A. Klamt, C. Moya, J. Palomar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *1*, 4220–4225.

[19] M. Cossi, N. Rega, S. G., V. Barone, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 669–681.

[20] H. Sato, *Journal of Physical Chemsitry* **2013**, *15*, 7450–1765.

[21] E. Ratkova, D. S. Palmer, M. V. Federov, *Chemical Review* **2015**, *115*, 6312–6356.

[22] A. Ganyescz, M. Kállay, *Journal of Physical Chemistry A* **2022**, *126*, 2417–2429.

[23] T. Morita, K. Hiroike, *Progress of Theoretical Physics* **1960**, *23*, 385–387.

[24] A. Kovalenko, F. Hirata, *Journal of Physical Chemsitry* **1999**, *110*, 10095–10112.

[25] T. Kloss, J. Heil, S. M. Kast, *Journal of Physical Chemsitry* **2008**, *112*, 4337–4343.

[26] C. J. Cramer, S. Corni, B. Mennuci, J. Tomasi, *Chemical Review* **1999**, *99*, 2161 –2200.

[27] R. S. Treß, PhD Thesis, „Implementation of the Frozen Density Embedding method in combination with Pair Natural Orbitals“, Ruhr-Universtität Bochum, **2018**.

[28] O. Tapia, O. Goscinski, *Molecular Physics* **1975**, *6*, 1653–1661.

[29] F. del Valle, J. Tomasi, *Chemical Physics* **1991**, *150*, 139–150.

[30] B. Mennucci, R. Cammi in *Continuum Solvation Models in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.

[31] B. Mennucci, C. Cappelli, C. A. Guido, R. Cammi, J. Tomasi, *Journal of Physical Chemistry* **2009**, *13*, 3009–3020.

[32] S. Canuto, K. Coutinho, M. C. Zerner, *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 7293–7299.

[33] TURBOMOLE V7-8-279-g992554ea48 2024, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from
`https://www.turbomole.org`.

[34] T. Schwabe, K. Sneskov, J. M. Haugaard Olsen, J. Kongsted, O. Christiansen, C. Hättig, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 3274–3283.

[35] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5835.

[36] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

[37] *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152.

[38] D. Rappoport, F. Furche, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 134105.

[39] A. Hellweg, D. Rappoport, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1010–1017.

[40] K. Sneskov, O. Christiansen, *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 566–584.

[41] S. G. Schulman, W. R. Vincent, W. J. M. Underberg, *Journal of Physical Chemsitry* **1981**, *85*, 4068–4071.

[42] J. L. Rosenberg, I. Brin, *Journal of Physical Chemsitry* **1972**, *76*, 3558–3562.

[43] B. Magnes, N. V. Strashnikova, E. Pines, *Israel Journal of Chemistry* **1999**, *39*, 361–373.

[44] V. Traven, T. Vorobjeva, N. J. Chibisova, E. A. Carberry, *Candadian Journal of Chemistry* **1997**, *75*, 365–376.

[45] N. Sülzner, C. Hättig, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25*, 11130–11144.

[46] N. Sülzner, C. Hättig, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2024**, *20*, 2462–2474.

Danksagung

Mit der Abgabe dieser Arbeit möchte ich hiermit der gesamten Hättig-Gruppe dafür danken, dass sie mich in ihrer Gruppe so fürsorglich willkommen geheißen haben. Im Folgenden möchte ich den Mitgliedern auch namentlich danken.
Ich danke **Prof. Christof Hättig**, welcher mir mit seiner strukturierten Art einen sehr methodischen Leitfaden für die Arbeit gab. Die Zwischengespräche mit Ihnen, in denen wir die Ergebnisse diskutiert hatten, waren eine große Hilfestellung beim Einordnnen und Schreiben dieser Arbeit. Als ich in der Gruppe beigetreten bin, durfte ich zu **Bastian Schnieder** ins Büro ziehen. Es ergab sich insgesamt eine ziemlich nette Atmosphäre im Büro und dafür möchte ich auch danken. Auf der Arbeit von **Julia Haberhauer** stützte sich die Hälfte der Rechnungen. Sie war diejenige, die das EC-RISM in TUBROMOLE integriert hatte, sodass ohne sie die Arbeit gar nicht erst möglich gewesen wäre. Ich bedanke mich vielmals für die Offenheit und Hilfe bei den Rechnungen, vorallem als es noch Startschwierigkeiten mit der Rechnung gab. Auch für die Hilfe beim Schreiben möchte mich bedanken. Insbesondere gilt aber der Dank an **Dr. Niklas Sülzner**, welcher mich von meiner ersten Rechnung bis zum Ende begleitet hat und sich nicht gescheut hat, mir jede Kleinigkeit zu erklären. Für letzteres bin ich äußerst dankbar, weil sicherlich nicht jeder die Geduld geschweige denn die Ausdauer gehabt hätte, jede meiner Zwischenfragen auf die Art und Weise zu klären, wie er es tat. Ich hatte immer das Gefühl, dass ich, egal auf welches Problem ich auch gestoßen bin, in ihm immer eine direkte Ansprechperson hatte. Auch auf regelmäßigen Kaffee-Pausen konnte man sich gut unterhalten, was mich glücklich stimmte.
Für die nervigen Fragen möchte ich mich entschuldigen, für die aufschlussreichen Antworten möchte ich mich bedanken.