

Quantenchemische Untersuchungen von Umgebungseinflüssen bei offen- und geschlossenschaligen Systemen



Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Paul Schmid

aus München

Würzburg 2021

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Bereits veröffentlichte Teile dieser Doktorarbeit:

Schmid, P.; Fantuzzi, F.; Klopff, J.; Schröder, N. B.; Dewhurst, R. D.; Braunschweig, H.; Engel, V.; Engels, B. Twisting versus Delocalization in CAAC- and NHC-Stabilized Boron-Based Biradicals: The Roles of Sterics and Electronics. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5160.

Klein, P.; Barthels, F.; Johe, P.; Wagner, A.; Tenzer, S.; Distler, U.; Le, T. A.; Schmid, P.; Engel, V.; Engels, B.; Hellmich, U. A.; Opatz, T.; Schirmeister, T. Naphthoquinones as Covalent Reversible Inhibitors of Cysteine Proteases—Studies on Inhibition Mechanism and Kinetics. *Molecules* **2020**, *25*, 2064.

Weitere Veröffentlichungen, die nicht Teil dieser Doktorarbeit sind:

Saalfrank, C.; Fantuzzi, F.; Kupfer, T.; Ritschel, B.; Hammond, K.; Krummenacher, I.; Bertermann, R.; Wirthensohn, R.; Finze, M.; Schmid, P.; Engel, V.; Engels, B.; Braunschweig, H. cAAC-Stabilized 9,10-diboraanthracenes—Acenes with Open-Shell Singlet Biradical Ground States. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338.

Mellerup, S. K.; Cui, Y.; Fantuzzi, F.; Schmid, P.; Goettel, J. T.; Bélanger-Chabot, G.; Arrowsmith, M.; Krummenacher, I.; Ye, Q.; Engel, V.; Engels, B.; Braunschweig, H. Lewis-Base Stabilization of the Parent Al(I) Hydride under Ambient Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16954.

Geplante Veröffentlichung, die Teil dieser Doktorarbeit ist:

Hauschildt, S. J.; Wu, Z.; Uersfeld, D.; Schmid, P.; Götz, C.; Engel, V.; Engels, B.; Müllen, K.; Basché, T. Excitation Localization in a Trimeric Perylenediimide Macrocycle: Synthesis, Theory and Single Molecule Spectroscopy. *Manuscript in preparation*.

Danksagung

An dieser Stelle will ich mich bei allen folgenden Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Betreuern, Prof. Dr. Bernd Engels und Prof. Dr. Volker Engel, für die sehr angenehme Betreuung, die zahlreichen Gespräche auf wissenschaftlicher und persönlicher Ebene sowie für die stets große Hilfsbereitschaft bei den unterschiedlichsten Fragestellungen.

Des Weiteren möchte ich auch herzlich Prof. Dr. Holger Braunschweig für die gute Zusammenarbeit während der Promotionszeit danken.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen für die freundschaftliche Atmosphäre in den Arbeitsgruppen Engels und Engel bedanken.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, vor allem meinen Eltern, Daniela und Peter, für die liebevolle und bedingungslose Unterstützung während des Studiums, der Promotion und darüber hinaus.

Abkürzungsverzeichnis

ADC(2)	<i>second-order algebraic-diagrammatic construction</i>
AO	Atomorbital
AP	<i>approximate spin projection</i>
AZ	Angeregter Zustand
BS	<i>broken-symmetry</i>
CAAC	Cyclisches (Alkyl)(amino)carben
CASCI	<i>complete active-space configuration interaction</i>
CASPT2	<i>complete active-space second-order perturbation theory</i>
CASSCF	<i>complete active-space self-consistent field</i>
CC	<i>coupled cluster</i>
CC2	<i>second-order approximate coupled cluster singles and doubles</i>
CCD	<i>coupled cluster doubles</i>
CCSD	<i>coupled cluster singles and doubles</i>
CCSD(T)	<i>coupled cluster singles and doubles and perturbative triples</i>
CI	<i>configuration interaction</i>
CIS	<i>configuration interaction singles</i>
CISD	<i>configuration interaction singles and doubles</i>
C-PCM	<i>conductor-like PCM</i>
CSF	<i>configuration state function</i>
CT	<i>charge transfer</i>
DFT	<i>density functional theory</i>
DFTB	<i>density functional theory-based tight-binding</i>
DH	<i>double-hybrid</i>
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
DLPNO	<i>domain-based local pair natural orbital</i>
EET	<i>excitation energy transfer</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
GGA	<i>generalized gradient approximation</i>

HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HONO	<i>highest occupied natural orbital</i>
IC	<i>internal conversion</i>
IEF-PCM	<i>integral equation formalism PCM</i>
INDO	<i>intermediate neglect of differential overlap</i>
INDO/S	<i>intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i>
KS	Kohn-Sham
LDA	<i>local density approximation</i>
LM	Lösungsmittel
LSDA	<i>local spin-density approximation</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
LUNO	<i>lowest unoccupied natural orbital</i>
MAE	<i>mean average error</i>
MCSCF	<i>multiconfigurational self-consistent field</i>
MD	<i>molecular dynamics</i>
MM	<i>molecular mechanics</i>
MO	<i>molecular orbital</i>
MOF	<i>metal-organic framework</i>
MP	<i>Møller-Plesset perturbation theory</i>
MP2	<i>second-order Møller-Plesset perturbation theory</i>
MRCISD	<i>multireference configuration interaction singles and doubles</i>
MRPT	<i>multireference perturbation theory</i>
MS-CASPT2	<i>multistate CASPT2</i>
NEVPT2	<i>n-electron valence state second-order perturbation theory</i>
NGA	<i>nonseparable gradient approximation</i>
NHC	N-heterocyclisches Carben
NO	<i>natural orbital</i>
OLED	<i>organic light emitting diode</i>

ONIOM	<i>our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics</i>
ONIOM-EE	<i>ONIOM electronic embedding</i>
ONIOM-ME	<i>ONIOM mechanical embedding</i>
PBI	<i>3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid bisimide</i>
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
PC-NEVPT2	<i>partially contracted NEVPT2</i>
PMMA	<i>Polymethylmethacrylat</i>
QM	<i>quantum mechanics</i>
QM/MM	<i>hybrid quantum mechanics/molecular mechanics</i>
QM1/QM2	<i>hybrid quantum mechanics/quantum mechanics</i>
RASPT2	<i>restricted active-space second-order perturbation theory</i>
RASSCF	<i>restricted active-space self-consistent field</i>
RHF	<i>restricted HF</i>
RI	<i>resolution of the identity</i>
SCF	<i>self-consistent field</i>
SC-NEVPT2	<i>strongly contracted NEVPT2</i>
SCS	<i>spin-component-scaled</i>
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i>
TDA	<i>Tamm-Dancoff approximation</i>
TD-DFT	<i>time-dependent density functional theory</i>
TD-HF	<i>time-dependent Hartree-Fock</i>
UDFT	<i>unrestricted density functional theory</i>
UHF	<i>unrestricted Hartree-Fock</i>
UKS	<i>unrestricted Kohn-Sham</i>
ZINDO/S	<i>Zerner's intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy</i>

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	6
2.1	Quantenchemische Beschreibung des Grundzustands.....	6
2.1.1	Schrödingergleichung.....	6
2.1.2	Hartree-Fock.....	7
2.1.3	Post-HF-Methoden	11
2.1.4	Multireferenzmethoden.....	18
2.1.5	Dichtefunktionaltheorie	26
2.1.6	Semiempirische Methoden	37
2.2	Quantenchemische Beschreibung von angeregten Zuständen	38
2.3	Offenschalige Systeme	43
2.4	Lösungsmittelleffekte	56
2.4.1	Implizite Lösungsmittelmodelle	56
2.4.2	Explizite Lösungsmittelmodelle.....	60
2.4.3	Hybridmodelle	62
3	Ziel der Arbeit.....	66
4	Diborylalkene	68
4.1	Benchmark.....	76
4.1.1	CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl.....	77
4.1.2	CAAC_Full_CH ₃ _Cl	87
4.1.3	CAAC_Full_H_Cl.....	93
4.1.4	NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl.....	95
4.1.5	NHC_Full_CH ₃ _Cl.....	96
4.1.6	NHC_Full_H_Cl	97
4.1.7	Ergebnis des Benchmarks.....	98
4.2	CAAC-stabilisierte Systeme.....	101
4.2.1	Sterische Eigenschaften	101
4.2.2	Elektronische Eigenschaften	118
4.2.3	ONIOM-Methode	124
4.2.4	Lösungsmittelinfluss (C-PCM).....	127
4.3	NHC-stabilisierte Systeme	131
4.3.1	Sterische Eigenschaften	131

4.3.2	Elektronische Eigenschaften	143
4.3.3	Lösungsmiteleinfluss (C-PCM).....	149
5	Perylenbisimide.....	153
5.1	Dimer-Modellsysteme	158
5.1.1	T-förmige Anordnung.....	159
5.1.2	60°-Anordnung	161
5.2	Trimer	163
5.2.1	Geometrische Analyse des Grundzustands.....	163
5.2.2	Vergleich zwischen TD-DFT und Semiempirik für angeregte Zustände.....	166
5.2.3	Umgebungseinfluss auf angeregte Zustände.....	169
5.2.4	Temperatur- und Substituenteneinfluss auf angeregte Zustände.....	172
6	Azulen.....	179
6.1	Vertikale S-T-Energielücke im angeregten Zustand	181
6.2	Lösungsmiteleinfluss auf vertikale S-T-Lücke im angeregten Zustand	183
6.2.1	Implizites Lösungsmittelmodell (C-PCM)	183
6.2.2	Explizites Lösungsmittelmodell	188
6.3	Lösungsmiteleinfluss auf adiabatische S-T-Lücke im angeregten Zustand.....	195
7	Naphthoquinone.....	197
7.1	Reaktionsenergien im Vakuum.....	201
7.2	Reaktionsenergien im Wasser (C-PCM).....	203
8	Zusammenfassung	206
9	Summary	214
10	Literatur.....	221
11	Anhang.....	256
11.1	Diborylalkene.....	256
11.2	Perylenbisimide	279

1 Einleitung

Die Mehrheit aller quantenchemischen Berechnungen vernachlässigt Lösungsmiteleinflüsse, obwohl einerseits ein Lösungsmittel für die meisten chemischen Reaktionen und für eine Vielzahl der Analysemethoden benötigt wird und andererseits sich durch die Modifizierung der Umgebung die Eigenschaften von chemischen Systemen maßgeblich ändern können. So werden zum einen Anregungsspektren,¹⁻³ Emissionsspektren⁴⁻⁶ und Molekülschwingungen,^{7,8} zum anderen aber auch Stabilitäten,^{9,10} Strukturen,^{11,12} Reaktionskinetiken,¹³⁻¹⁵ chemische Gleichgewichte^{16,17} und Singulett-Triplett-Energielücken¹⁸ durch Umgebungseffekte beeinflusst, welche auf unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz beruhen. Dabei kann nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch im Allgemeinen die lokale Umgebung eine spürbare Wirkung auf die Eigenschaften eines Systems ausüben.^{19,20} Prinzipiell können insbesondere die Lösungsmittelleffekte so ein enormes Ausmaß annehmen, dass sogar verschiedene Reaktionen ablaufen und unterschiedliche Produkte entstehen können, wie z. B. bei der Reaktion eines Imidazothiazolderivats mit DMAD (Abbildung 1). Je nach Lösungsmittelpolarität findet hierbei entweder eine [4+2]-Diels-Alder-Reaktion oder eine 1,4-Cycloaddition statt.²¹

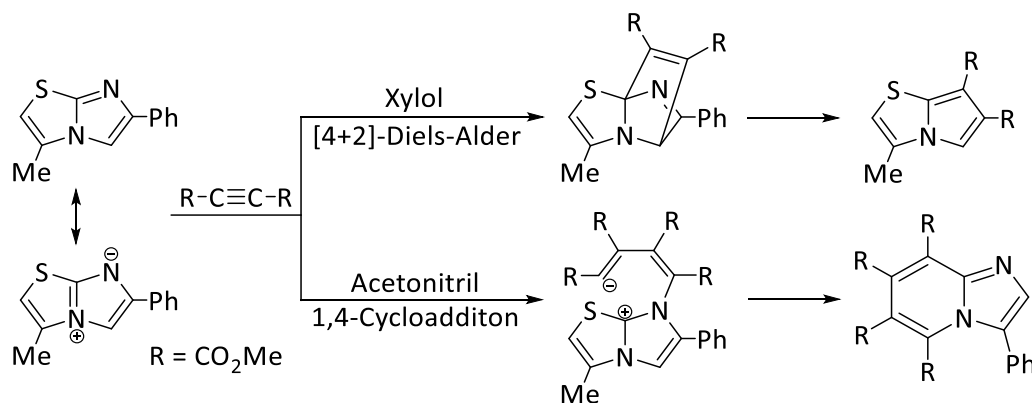


Abbildung 1: Reaktion von 3-Methyl-6-phenylimidazo[2,1-b]thiazol mit Dimethylacetylenedicarboxylat (DMAD) in einem aprotisch-apolaren (Xylol) und in einem aprotisch-dipolaren (Acetonitril) Lösungsmittel.²¹

Eine genaue Klassifizierung der Lösungsmittel ist aufgrund der verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum möglich. Nichtsdestotrotz lassen sich die Lösungsmittel nach bestimmten Merkmalen einteilen, wie z. B. nach ihren chemischen Bindungsarten. So kann man zwischen atomaren, molekularen und ionischen Flüssigkeiten unterscheiden, wobei aber auch Zwischenstellungen für Lösungsmittelgemische möglich sind.^{22,23} Zu den atomaren Flüssigkeiten zählen flüssige Metalle mit einem niedrigen Schmelzpunkt, wie Quecksilber oder

Natrium, die metallische Bindungen eingehen.²⁴ Die molekularen Flüssigkeiten basieren dagegen auf kovalenten Bindungen, zu denen die organischen Lösungsmittel gehören, welche in Abhängigkeit ihrer funktionellen Gruppen weiter in apolar-aprotische, dipolar-aprotische und protische Lösungsmittel unterteilt werden können (Abbildung 2).^{22,25}

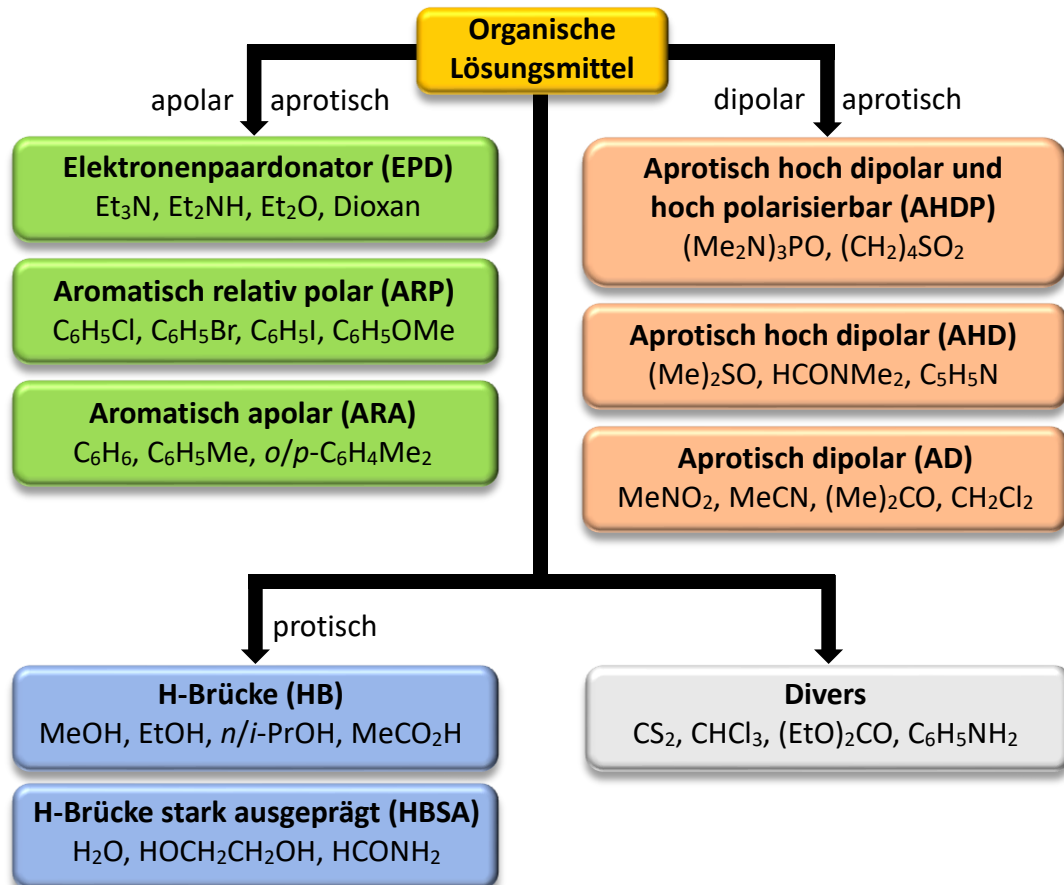


Abbildung 2: Klassifizierung von organischen Lösungsmitteln.^{22,25}

Als ionische Flüssigkeiten werden geschmolzene Salze (ionische Bindung) bezeichnet, die einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C aufweisen (Abbildung 3).²⁶⁻²⁸ Durch die enorme Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten zwischen den Kationen und Anionen können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten gezielt verändert werden.²⁹

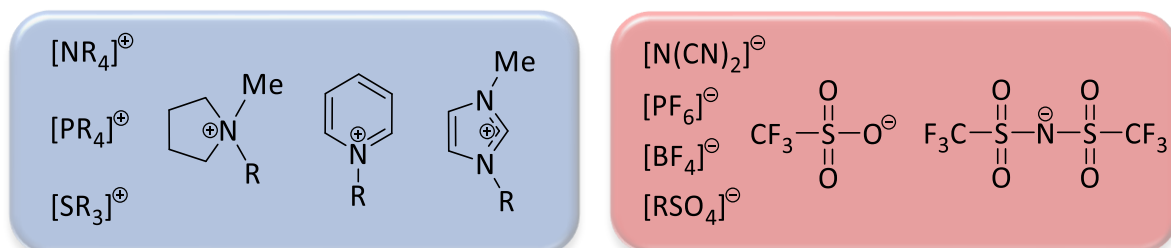


Abbildung 3: Häufig benutzte Kationen (blau) und Anionen (rot) in einer ionischen Flüssigkeit.²⁷

Im Allgemeinen besitzen die ionischen Flüssigkeiten eine hohe thermische Stabilität,^{30,31} einen niedrigen Dampfdruck^{32,33} und eine geringe Entflammbarkeit.^{34,35} So werden die ionischen Flüssigkeiten nicht nur als Lösungsmittel^{27,36,37} verwendet, sondern können auch als Katalysatoren³⁸⁻⁴¹ oder Elektrolyte⁴²⁻⁴⁴ eingesetzt werden. Innerhalb der letzten Jahrzehnte ist die Bedeutung von ionischen Flüssigkeiten stark gestiegen, so dass diese zum Teil die weit verbreiteten organischen Lösungsmittel ersetzen.⁴⁵ Darüber hinaus lassen sich die Lösungsmittel auch nach anderen Kriterien klassifizieren, wie beispielsweise nach ihrem Säure-Base-Verhalten oder nach physikalischen Parametern, wie nach ihrer Polarität oder ihrer Löslichkeit.²² Im Allgemeinen sind die intermolekularen und elektrostatischen (Ion-Ion) Wechselwirkungen⁴⁶ für die unterschiedlichen Lösungsmittelleffekte verantwortlich (Abbildung 4).²² Die H-Brückenbindungen und die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaardonatoren und den Elektronenpaarakzeptoren werden als sogenannte spezifische und gerichtete Kräfte bezeichnet, welche abgesättigt werden können und im Prinzip stöchiometrische Verbindungen bilden. Eine komplette Absättigung ist hingegen bei den unspezifischen intermolekularen Wechselwirkungen, wie z. B. bei den Dispersionskräften, nicht möglich. Welche und wie viele von diesen Kräften in einem System wirken, hängt im Wesentlichen von den individuellen molekularen und elektronischen Eigenschaften des Lösungsmittels und der gelösten Substanz ab.²²

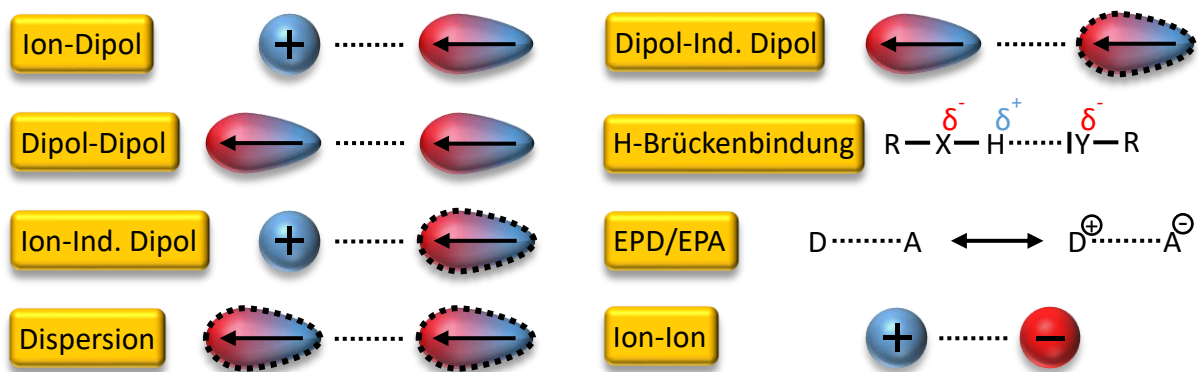


Abbildung 4: Schematische Darstellung der zwischenmolekularen und elektrostatischen (Ion-Ion) Wechselwirkungen (Ind. Dipol = Induzierter Dipol; EPD = Elektronenpaardonator; EPA = Elektronenpaarakzeptor).²²

Ein generelles Problem bei der Betrachtung von Umgebungseinflüssen stellt die sehr große Menge an Lösungsmittelmolekülen dar, die für eine präzise Simulation eines Lösungsmittels und seiner Effekte berücksichtigt werden müsste. Um den rechentechnischen Aufwand einer quantenchemischen Berechnung möglichst gering zu halten, wird der Lösungsmittelinfluss über verschiedene Modellsysteme (Abbildung 5) erfasst. Dabei werden die Wechselwirkungen

zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz nur vereinfacht dargestellt und näherungsweise beschrieben.⁴⁷

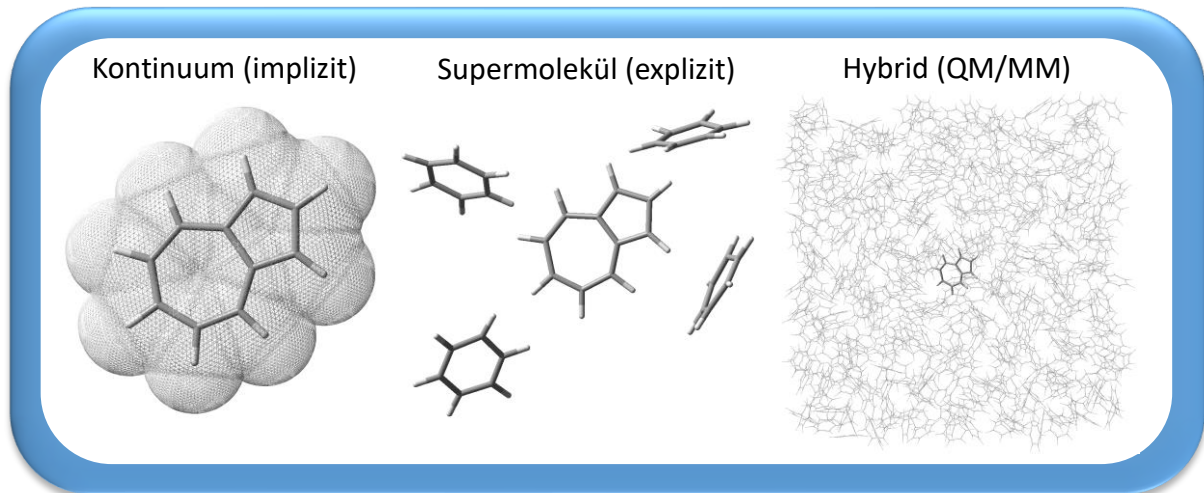


Abbildung 5: Verschiedene Näherungsmodelle zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten am Beispiel des Moleküls Azulen im Lösungsmittel Benzol.⁴⁷

Am weitesten verbreitet ist die Simulation der Lösungsmittel über ein Kontinuumsmodell. Es werden hierbei keine expliziten Lösungsmittelmoleküle betrachtet, sondern das implizite Lösungsmittel wird durch ein kontinuierliches und polarisierbares Medium dargestellt, welches die makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels definiert. Anstelle eines impliziten Lösungsmittelmodells können auch explizite Lösungsmittelmoleküle in Form eines Supermolekülmodells berücksichtigt werden. In diesem Modell ist zwar die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, welche den gelösten Stoff umgeben, relativ gering, aber dafür können alle Moleküle gleichwertig auf einem quantenchemischen Niveau behandelt werden.⁴⁷ Im Gegensatz zu den Kontinuumsmodellen ist auf diese Weise eine gute Beschreibung der ausgeprägten molekularen Wechselwirkungen^{48,49} zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz möglich. Jedoch werden die ebenfalls wichtigen weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen des Lösungsmittels nicht berücksichtigt, die hingegen wiederum von den Kontinuumsmodellen erfasst werden.⁴⁷ Für eine möglichst präzise Berechnung des Lösungsmiteleinflusses müssen so viele Lösungsmittelmoleküle betrachtet werden, dass auch die makroskopischen Eigenschaften miteinbezogen werden. Dies erfordert die Betrachtung von hunderten oder tausenden Lösungsmittelmolekülen, die aber wegen des immensen rechentechnischen Aufwands nicht auf dem gleichen hohen Niveau wie das gelöste Molekül berechnet werden können. Abhilfe schaffen hier die sogenannten Hybridverfahren, wie beispielsweise die QM/MM-Methode,^{50,51} bei welcher der wichtigste Teil des Systems

(gelöstes Molekül) mit einer quantenmechanischen (QM) Methode und der Rest (Lösungsmittel) über ein molekularmechanisches (MM) Kraftfeld berechnet wird. Eine Möglichkeit die Ergebnisse noch weiter zu verbessern, insbesondere für die Berechnung von angeregten Zuständen, ist die Verwendung eines QM1/QM2-Ansatzes (ONIOM),⁵² bei dem sowohl das gelöste Molekül als auch die Lösungsmittelmoleküle quantenmechanisch betrachtet werden.

Im Hinblick auf diese Arbeit sind im Besonderen die Lösungsmittel- und Umgebungseinflüsse auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von geschlossen- und offenschaligen (biradikalischen) Systemen von großem Interesse. Aus diesem Grund wurden verschiedene Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften ausgewählt, bei denen die Umgebungseffekte auf die elektronischen Grundzustände oder angeregten Zustände durch Kontinuums-, Supermolekül- oder Hybridmodelle quantenchemisch berechnet wurden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Quantenchemische Beschreibung des Grundzustands

2.1.1 Schrödingergleichung

Eine der wichtigsten Gleichungen in der Quantenmechanik ist die Schrödingergleichung. Die Lösung dieser Gleichung ergibt die Wellenfunktion Ψ , in der alle Informationen eines Systems enthalten sind. Für die Beschreibung von stationären und nichtrelativistischen Zuständen kann die Schrödingergleichung in der zeitunabhängigen Form verwendet werden:^{53,54}

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Im Hamiltonoperator \hat{H} sind die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und den Elektronen eines Systems enthalten. Die Positionen der Atomkerne und der Elektronen werden in einem Koordinatensystem durch die Vektoren R_A bzw. r_i festgelegt, woraus sich die Abstände zwischen zwei verschiedenen Elektronen $r_{ij} = |r_i - r_j|$, zwei verschiedenen Atomkernen $R_{AB} = |R_A - R_B|$ sowie zwischen einem Elektron und einem Atomkern $r_{iA} = |r_i - R_A|$ ableiten lassen. Des Weiteren hängt der Hamiltonoperator auch vom Massenverhältnis M_A von der Masse des Atomkerns A zur Masse eines Elektrons, von der Kernladungszahl Z_A des Atomkerns A sowie von den Laplace-Operatoren ∇_i^2 und ∇_A^2 ab. Der Hamiltonoperator setzt sich für ein System mit N Elektronen und M Atomkernen aus den folgenden fünf Termen bzw. Operatoren zusammen:⁵⁴

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} \quad (3)$$

Die ersten beiden Terme umfassen die kinetischen Energien der Elektronen (\hat{T}_e) und der Atomkerne (\hat{T}_K), während die weiteren drei Terme die potenziellen Energien der Elektron-Kern- (\hat{V}_{eK}), Elektron-Elektron- (\hat{V}_{ee}) und Kern-Kern-Wechselwirkungen (\hat{V}_{KK}) beschreiben. Im Vergleich zu den Elektronen weisen die Atomkerne eine erheblich größere Masse auf, weshalb die Bewegung der Atomkerne deutlich langsamer als die der Elektronen ist. Aufgrund des ausgeprägten Massenunterschieds kann im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die (molekulare) Wellenfunktion Ψ_{Mol} als Produkt der Kernwellenfunktion Ψ_K und der Elektronenwellenfunktion Ψ_e formuliert werden, wobei letztere die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung darstellt:⁵⁴

$$\Psi_{Mol}(r_i; R_A) = \Psi_K(R_A) \cdot \Psi_e(r_i; R_A) \quad (4)$$

$$\hat{H}_e \Psi_e(r_i; R_A) = E_e \Psi_e(r_i; R_A) \quad (5)$$

In der Elektronenwellenfunktion Ψ_e sind die Positionen der Atomkerne fixiert, wodurch diese keine kinetischen Energien mehr aufweisen ($\hat{T}_K = 0$) und die Kern-Kern-Wechselwirkungen einen konstanten Wert annehmen. Demzufolge setzt sich der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_e allein aus den Operatoren \hat{T}_e , \hat{V}_{eK} und \hat{V}_{ee} zusammen, während die elektronische Energie E_e nur noch parametrisch von den Positionen der Atomkerne abhängt:⁵⁴

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$$E_e = E_e(R_A) \quad (7)$$

Für die Bestimmung der totalen Energie E_{tot} werden die Energiebeiträge der Kern-Kern-Wechselwirkungen als Konstante hinzugefügt, wodurch man für verschiedene fixierte Kernanordnungen eine Potentialfläche erhält:⁵⁴

$$E_{tot} = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

2.1.2 Hartree-Fock

Eine einfache Möglichkeit, den Grundzustand eines Mehrelektronensystems zu beschreiben, ist die Verwendung einer Slaterdeterminante,⁵⁵ bei der die Wellenfunktion Ψ_0 in Form einer antisymmetrischen Linearkombination aufgebaut wird und das Pauli-Prinzip⁵⁶ erfüllt ist. Eine Slaterdeterminante für ein System mit N Elektronen und den Spinorbitalen χ_N setzt sich wie folgt zusammen:⁵⁷

$$\Psi_0(1, 2, \dots, N) = \left(\frac{1}{N!}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_N| \quad (9)$$

Das Ziel der Hartree-Fock-Methode (HF) ist es, unter Verwendung des Variationsprinzips und der SCF-Methode (*self-consistent field*), die bestmöglichen Spinorbitale für die Slaterdeterminante zu erhalten, für welche die elektronische Energie E_0 den niedrigsten Wert annimmt. Die Berechnung der elektronischen Energie erfolgt über mehrere Terme:^{54,58-60}

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (J_{ab} - K_{ab}) \quad (10)$$

Im ersten Term h_{aa} wird die kinetische Energie eines einzelnen Elektrons sowie dessen potenzielle Energie für die Wechselwirkungen mit den Atomkernen bestimmt. Die beiden anderen Terme sind sogenannte Zweielektronenterme, wobei J_{ab} die Coulomb- und K_{ab} die Austauschbeiträge umfasst:⁵⁴

$$h_{aa} = \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle = \left\langle \chi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \chi_a \right\rangle \quad (11)$$

$$J_{ab} = \langle \chi_a | \hat{J}_b | \chi_a \rangle = \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_a \chi_b \right\rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle \quad (12)$$

$$K_{ab} = \langle \chi_a | \hat{K}_b | \chi_a \rangle = \left\langle \chi_a \chi_b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b \chi_a \right\rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \quad (13)$$

Für die Minimierung der elektronischen Energie als Funktion der Spinorbitale unter Beibehaltung der Orthonormalität der Spinorbitale wird das Lagrange-Verfahren mit dem Lagrange-Multiplikator ε_{ba} angewandt:⁵⁴

$$\delta_{ab} = \langle \chi_a | \chi_b \rangle \quad (14)$$

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (15)$$

Im nächsten Schritt wird die 1. Variation der Lagrange-Gleichung δL gleich null gesetzt:⁵⁴

$$\delta L[\{\chi_a\}] = \delta E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0 \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \delta L[\{\chi_a\}] &= \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N (\langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \\ &\quad - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle + (\text{Komplex Konjugiert}) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Mithilfe der Definition des Coulomb- und Austauschoperators und unter Berücksichtigung, dass $\langle \delta \chi_a |$ willkürlich ist, kann die Gleichung (17) weiter umformuliert und der Ausdruck des Fock-Operators \hat{f} für die HF-Gleichung definiert werden:⁵⁴

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (18)$$

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle \quad (19)$$

Die Matrix des Lagrange-Multiplikators ε_{ba} ist hermitesch, weshalb diese durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden kann. Die erhaltenden Orbitale werden als kanonische Spinorbitale bezeichnet und stellen die Lösung der Eigenwertgleichung dar:⁵⁴

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (20)$$

Die Spinorbitale χ_a setzen sich aus den Raumorbitalen ϕ_a und dem Spin α oder β zusammen:⁵⁴

$$\chi_a(x_1) = \phi_a(r_1) \cdot \alpha(\omega_1) \quad (21)$$

$$\chi_a(x_1) = \phi_a(r_1) \cdot \beta(\omega_1) \quad (22)$$

Für die Berechnung von geschlossenschaligen Systemen wird über alle besetzten Orbitale summiert ($\frac{N}{2}$). Dabei sind die Beiträge des Austauschoperators, der ausschließlich parallele Spins berücksichtigt, nur noch halb so groß wie die des Coulomboperators, wodurch sich die Form des Fock-Operators ändert:⁵⁴

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{a=1}^{N/2} (2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)) \quad (23)$$

Die HF-Energie eines geschlossenschaligen Systems (*restricted* HF = RHF) ergibt sich dann wie folgt:⁵⁴

$$E_{RHF} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \sum_{b=1}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}) \quad (24)$$

Im Allgemeinen wird die HF-Gleichung nur für die Berechnung von Atomen numerisch gelöst. Um die Eigenwertgleichung für Moleküle zu lösen, werden die Molekülorbitale ϕ_a in der Basis bekannter Funktionen φ_μ (z. B. Atomorbitale (AO)) entwickelt:⁵⁴

$$\phi_a(r_1) = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu a} \varphi_{\mu}(r_1) \quad (25)$$

Je größer der Basissatz gewählt wird, desto genauer wird die Beschreibung der Molekülorbitale. Anstelle der Orbitale werden lediglich die MO-Koeffizienten $c_{\mu a}$ optimiert. Durch die Überführung der Fock-Gleichungen in die Schreibweise der Basissatzentwicklung werden die sogenannten Roothaan-Hall-Gleichungen^{61,62} erhalten, die aus der Fock-Matrix F , der Koeffizientenmatrix C , der Überlappmatrix S und der Matrix der Orbitalenergien ε bestehen:⁵⁴

$$FC = SC\varepsilon \quad (26)$$

Für die Erweiterung der HF-Gleichung auf offenschalige Systeme werden die Elektronen auf unterschiedliche Spinorbitale verteilt:⁵⁴

$$\chi_a(x_1) = \phi_a^{\alpha}(r_1) \cdot \alpha(\omega_1) \quad (27)$$

$$\chi_a(x_1) = \phi_a^{\beta}(r_1) \cdot \beta(\omega_1) \quad (28)$$

Da sich die Elektronen mit α - oder β -Spin in verschiedenen Spinorbitalen befinden, weisen sie somit auch unterschiedliche Energien auf. Nach Spinintegration der HF-Gleichung wird folgender Ausdruck erhalten:⁵⁴

$$\hat{f}^{\alpha}(1)\phi_a^{\alpha}(1) = \varepsilon_a^{\alpha}\phi_a^{\alpha}(1) \quad (29)$$

$$\hat{f}^{\beta}(1)\phi_a^{\beta}(1) = \varepsilon_a^{\beta}\phi_a^{\beta}(1) \quad (30)$$

Hierbei umfasst z. B. der Fock-Operator $\hat{f}^{\alpha}(1)$ die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen eines Elektrons mit α -Spin mit allen anderen Elektronen desselben Spins. Zusätzlich fließen noch die Coulombbeiträge zu den jeweiligen Elektronen mit einem β -Spin ein. Der Einelektronenterm $h(1)$ ist unabhängig vom Elektronenspin und nimmt die gleiche Form wie bei der RHF-Berechnung an:⁵⁴

$$\hat{f}^{\alpha}(1) = h(1) + \sum_a^{N^{\alpha}} [J_a^{\alpha}(1) - K_a^{\alpha}(1)] + \sum_a^{N^{\beta}} J_a^{\beta}(1) \quad (31)$$

$$\hat{f}^{\beta}(1) = h(1) + \sum_a^{N^{\beta}} [J_a^{\beta}(1) - K_a^{\beta}(1)] + \sum_a^{N^{\alpha}} J_a^{\alpha}(1) \quad (32)$$

Die HF-Energie eines offenschaligen Systems (*unrestricted* HF = UHF) kann mithilfe folgender Gleichung ermittelt werden:⁵⁴

$$E_{UHF} = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_b^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (33)$$

Die kinetische Energie eines Elektrons mit α - oder β -Spin und dessen Wechselwirkung zu den Atomkernen setzt sich zusammen aus:⁵⁴

$$h_{aa}^\alpha = \langle \phi_a^\alpha | h | \phi_a^\alpha \rangle \quad \text{und} \quad h_{aa}^\beta = \langle \phi_a^\beta | h | \phi_a^\beta \rangle \quad (34)$$

Für zwei Elektronen mit gleichen oder unterschiedlichen Spins sind die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen wie folgt definiert:⁵⁴

$$J_{ab}^{\alpha\alpha} = \langle \phi_a^\alpha \phi_b^\alpha | h | \phi_a^\alpha \phi_b^\alpha \rangle \quad \text{und} \quad J_{ab}^{\beta\beta} = \langle \phi_a^\beta \phi_b^\beta | h | \phi_a^\beta \phi_b^\beta \rangle \quad (35)$$

$$K_{ab}^{\alpha\alpha} = \langle \phi_a^\alpha \phi_b^\alpha | h | \phi_b^\alpha \phi_a^\alpha \rangle \quad \text{und} \quad K_{ab}^{\beta\beta} = \langle \phi_a^\beta \phi_b^\beta | h | \phi_b^\beta \phi_a^\beta \rangle \quad (36)$$

$$J_{ab}^{\alpha\beta} = \langle \phi_a^\alpha \phi_b^\beta | h | \phi_a^\alpha \phi_b^\beta \rangle \quad \text{und} \quad K_{ab}^{\alpha\beta} = \langle \phi_a^\alpha \phi_b^\beta | h | \phi_b^\alpha \phi_a^\beta \rangle \quad (37)$$

2.1.3 Post-HF-Methoden

Die quantenchemischen Berechnungen mit RHF führen in einigen Fällen zu qualitativ falschen Ergebnissen, wie beispielsweise bei der Dissoziation eines Wasserstoffmoleküls. Zwar beschreibt die UHF-Methode die Bindungsspaltung qualitativ richtig, jedoch werden auf diese Weise lediglich sehr unpräzise Energien erhalten. Das grundlegende Problem der HF-Methode besteht darin, dass die Korrelationsenergie der Elektronen nicht erfasst wird. Demzufolge kann selbst mit einem unendlich großen Basissatz die exakte Energie des Systems nicht ermittelt werden, was als HF-Limit bezeichnet wird. Die Korrelationsenergie E_C ergibt sich aus der Differenz der exakten Energie ε_0 und der HF-Energie E_0 und setzt sich aus dynamischen (E_{dyn}) und statischen (E_{stat}) Energiebeiträgen zusammen:^{54,63}

$$E_C = \varepsilon_0 - E_0 \quad (38)$$

$$E_C = E_{dyn} + E_{stat} \quad (39)$$

Die dynamische Korrelationsenergie resultiert aus den Wechselwirkungen der einzelnen Elektronen mit den jeweiligen anderen einzelnen Elektronen anstelle mit einem gemittelten Elektronenfeld, wie es bei der HF-Methode der Fall ist.⁶⁴ Demnach werden in Abhängigkeit der Elektronenabstände repulsive Kräfte oder attraktive Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt.^{64,65} Dagegen umfasst die statische Korrelation die Effekte, welche bei der Nahentartung von besetzten und unbesetzten HF-Orbitalen entstehen. Die statische Korrelation wird auch als nichtdynamische oder links-rechts-Korrelation⁶⁶ bezeichnet und tritt bei Systemen mit Multireferenzcharakter auf,⁶³ zu denen z. B. Übergangsmetallkomplexe, angeregte Zustände oder homopolare Bindungsspaltungen zählen.⁶⁷ Basierend auf dem HF-Verfahren ist es mithilfe der sogenannten Post-HF-Methoden möglich, die Korrelationsenergien zu erfassen. Im Gegensatz zu HF wird die elektronische Wellenfunktion durch mehrere Slaterdeterminanten beschrieben. Die Post-HF-Methoden sind analog zum HF-Verfahren reine *ab-initio*-Methoden, d. h. sie können systematisch verbessert werden und es werden keine empirischen Parameter verwendet.⁵⁴

2.1.3.1 Configuration Interaction

Eine theoretisch relativ einfache Möglichkeit, die Korrelationsenergie zu berücksichtigen, ist die CI-Methode (*configuration interaction*).⁶⁸ Analog zu HF wird bei der CI-Methode das Variationsprinzip angewandt. Die exakte Wellenfunktion setzt sich aus der Linearkombination von mehreren Determinanten zusammen, wobei die RHF-Determinante durch ψ_0 und alle weiteren angeregten Slaterdeterminanten durch ψ_a^r (Einfachanregungen), ψ_{ab}^{rs} (Zweifachanregungen) usw. repräsentiert werden. In diesen angeregten Determinanten werden die virtuellen Orbitale durch Elektronen besetzt. Die *Full*-CI-Wellenfunktion umschließt alle möglichen Anregungen des Systems und besteht aus den folgenden Termen:⁵⁴

$$\Psi_{Full-CI} = c_0\psi_0 + \sum_{ar} c_a^r\psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}\psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}\psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (40)$$

$$|\Psi_{Full-CI}\rangle = c_0|\psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + \dots \quad (41)$$

Für eine vollständige Basis liefert *Full*-CI sowohl für den Grundzustand als auch für alle angeregten Zustände die exakten Energien. Aber selbst für sehr kleine Systeme ist die Anzahl der Determinanten bei einem *Full*-CI-Ansatz so immens groß, dass bloß ein begrenzter Anteil berechnet werden kann. Demnach wird normalerweise nur ein gewisser Beitrag der gesamten

Korrelationsenergie erfasst, weshalb die CI-Energie lediglich eine obere Grenze zu der exakten Energie darstellt. Für $2K$ Spinorbitale und N Elektronen beträgt die maximale Anzahl der möglichen Determinanten:⁵⁴

$$\binom{2K}{N} \quad (42)$$

Allerdings müssen für die Berechnung der Grundzustandswellenfunktion nicht alle Slaterdeterminanten berücksichtigt werden. Gemäß des Brillouin-Theorems findet keine Kopplung zwischen der HF-Grundzustandswellenfunktion und der einfach angeregten Determinante statt:⁵⁴

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_a^r \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} | S \rangle = 0 \quad (43)$$

Des Weiteren treten keine Kopplungen zwischen Zuständen auf, bei denen Dreifach-, Vierfachanregungen oder noch höhere Anregungen beteiligt sind:⁵⁴

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} | T \rangle = 0 \quad (44)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{abcd}^{rstu} \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} | Q \rangle = 0 \quad (45)$$

Durch das Einsetzen der CI-Wellenfunktion in die elektronische Schrödingergleichung erhält man für die Korrelationsenergie folgenden Ausdruck:⁵⁴

$$E_C = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} c_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (46)$$

Die Korrelationsenergie wird allein durch den Koeffizienten der Doppelanregungen c_{ab}^{rs} beeinflusst. Jedoch ist dieser Koeffizient neben den Doppelanregungen auch von anderen Anregungen abhängig. Wegen des hohen Rechenaufwands beschränkt sich in der Praxis die Anwendung der CI-Methode hauptsächlich auf CIS und CISD. Während die CIS-Methode nur Einfachanregungen berücksichtigt, werden in der CISD-Methode noch zusätzlich Zweifachanregungen miteinbezogen. Im Gegensatz zu CISD wird CIS ausschließlich zur Berechnung von angeregten Zuständen und nicht zur Berechnung des Grundzustands (Brillouin-Theorem) verwendet. Ein anderer genereller Nachteil der CI-Methode ist, abgesehen von CIS und *Full*-CI, die fehlende Größenkonsistenz, d. h. die Energie des gesamten Systems entspricht nicht der Energie der einzelnen Teilsysteme.⁵⁴

2.1.3.2 Coupled Cluster

Eine alternative Post-HF *ab-initio*-Methode, mit der die Korrelationsenergie ebenfalls ermittelt werden kann, stellt die CC-Methode^{69,70} (*coupled cluster*) dar. Im Gegensatz zu CI ist die CC-Methode zwar einerseits größenkonsistent, aber andererseits ist dafür das Variationsprinzip nicht gültig. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass sich die CC-Wellenfunktion nicht aus einem linearen, sondern aus einem exponentiellen Ansatz zusammensetzt:⁵⁷

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{C}}|\psi_0\rangle \quad (47)$$

$$e^{\hat{C}} = 1 + \hat{C} + \frac{1}{2!}\hat{C}^2 + \frac{1}{3!}\hat{C}^3 + \dots \quad (48)$$

Hierbei wird der Exponentialoperator $e^{\hat{C}}$ als Taylorreihe formuliert. Der Clusteroperator \hat{C} umfasst den Ein- (\hat{C}_1), den Zweielektronenanregungsoperator (\hat{C}_2) usw., wobei N die Elektronenanzahl des gesamten Systems repräsentiert:⁵⁷

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots + \hat{C}_N \quad (49)$$

Durch die Anwendung der Anregungsoperatoren auf die HF-Wellenfunktion ψ_0 entstehen angeregte Slaterdeterminanten und Anregungsamplituden:⁵⁷

$$\hat{C}_1|\psi_0\rangle = \sum_{a,r} t_a^r |\psi_a^r\rangle \quad (50)$$

$$\hat{C}_2|\psi_0\rangle = \sum_{a,b,r,s} t_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle \quad (51)$$

Das Einsetzen der Anregungsoperatoren in die Gleichung (48) ergibt folgenden Ausdruck:⁵⁷

$$e^{\hat{C}} = 1 + \hat{C}_1 + \left(\hat{C}_2 + \frac{1}{2}\hat{C}_1^2\right) + \left(\hat{C}_3 + \hat{C}_1\hat{C}_2 + \frac{1}{6}\hat{C}_1^3\right) + \dots \quad (52)$$

Bei Betrachtung dieser Gleichung wird ersichtlich, dass z. B. eine Doppelanregung auf zwei verschiedene Weisen erfolgen kann. So wird die Doppelanregung mit nur einem Anregungsoperator (\hat{C}_2) als *connected* und die mit zwei Anregungsoperatoren ($\hat{C}_1\hat{C}_1$) als *disconnected* bezeichnet. Hier zeigt sich der Unterschied zur CI-Methode, die Anregungen über mehrere Anregungsoperatoren (*disconnected*) nicht erfasst und daher nicht größenkonsistent ist. In der praktischen Anwendung der CC-Methode können wegen des

hohen rechentechnischen Anspruchs meistens bloß Doppelanregungen (CCD) oder Einfach- und Doppelanregungen (CCSD) berechnet werden. Die Energie für beispielsweise CCD lässt sich wie folgt ermitteln:⁵⁷

$$E_{CCD} = E_{HF} + \sum_{a,b,r,s} t_{ab}^{rs} \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{ab}^{rs} \rangle \quad (53)$$

Für die Berechnung von sehr kleinen Systemen kann auch die CCSD(T)-Methode verwendet werden, bei welcher die Dreifachanregungen über einen störungstheoretischen Ansatz erfasst werden. Die CCSD(T)-Methode erzeugt in der Regel sehr genaue Resultate und wird daher häufig in der Quantenchemie als der Goldstandard bezeichnet.^{71,72}

2.1.3.3 Møller-Plesset-Störungstheorie

Alternativ kann die Møller-Plesset-Störungstheorie⁷³ (MP) als eine weitere Post-HF-Methode zur Berechnung der Korrelationsenergie herangezogen werden. Zwar gilt analog zu CC das Variationsprinzip nicht, jedoch bietet der störungstheoretische Ansatz gegenüber CI den klaren Vorteil, dass die Berechnungen auf jeder Stufe größenkonsistent sind. Die MP-Störungstheorie stellt einen Spezialfall der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie dar, bei dem der Hamiltonoperator der Schrödingergleichung modifiziert wird.⁵⁴

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (54)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} setzt sich aus einem ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 und einer Störung \hat{V} zusammen, wobei der Ordnungsparameter λ die Größe der Störung bestimmt:⁵⁴

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (55)$$

Lediglich für den ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 sind die Eigenfunktionen und Eigenwerte bekannt:⁵⁴

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (56)$$

Die gestörten Eigenfunktionen und Eigenwerte werden in einer Taylorreihe des Ordnungsparameters λ^n beschrieben, wobei die jeweilige Ordnung der Störung durch n definiert wird.⁵⁴

$$|\Psi\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \dots + \lambda^n |\Psi_i^{(n)}\rangle \quad (57)$$

$$E = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots + \lambda^n E_i^{(n)} \quad (58)$$

Mithilfe der intermediären Normalisierung wird sichergestellt, dass für die Wellenfunktion $\Psi_i^{(0)}$ des ungestörten Hamiltonoperators gilt:⁵⁴

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi \rangle = 1 \quad (59)$$

$$\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(2)} \rangle + \dots = 1 \quad (60)$$

Durch das Einsetzen der Taylorreihen für die Eigenfunktionen (57) und Eigenwerte (58) in die Schrödingergleichung (54) können verschiedene Störungsgleichungen bestimmt werden, die sich entsprechend ihrer Störungsordnung sortieren lassen. Die Störungsgleichungen nullter bis dritter Ordnung sind wie folgt definiert:⁵⁴

$$\lambda^0: \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (61)$$

$$\lambda^1: \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (62)$$

$$\lambda^2: \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (63)$$

$$\lambda^3: \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(3)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(2)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (64)$$

Die Energiekorrekturen der jeweiligen Ordnungen lassen sich durch die Multiplikation der Störungsgleichungen mit $\langle \Psi_i^{(0)} |$ bestimmen:⁵⁴

$$E_i^{(0)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (65)$$

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (66)$$

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (67)$$

$$E_i^{(3)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(2)} \rangle \quad (68)$$

Im Gegensatz zu $\Psi_i^{(0)}$ sind die Wellenfunktionen der höheren Ordnungen nicht bekannt. Allerdings kann $\Psi_i^{(1)}$ als eine Linearkombination der Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators beschreiben werden:⁵⁴

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\psi_n\rangle \quad (69)$$

Die Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators sind orthonormal, so dass durch die Projektion mit $\langle\psi_n|$ gilt:⁵⁴

$$\langle\psi_n|\Psi_i^{(1)}\rangle = c_n^{(1)} \quad (70)$$

Im nächsten Schritt kann die Störungsgleichung erster Ordnung (62) umformuliert werden:⁵⁴

$$(E_i^{(0)} - \hat{H}_0) |\Psi_i^{(1)}\rangle = (\hat{V} - E_i^{(1)}) |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (71)$$

Durch das Einsetzen der Basis von Gleichung (69) in die Störungsgleichung erster Ordnung (71) und der anschließenden Projektion mit $\langle\psi_n|$ kann der Koeffizient der Basis bestimmt werden, mit dem sich die Energiekorrektur zweiter Ordnung über die Gleichung (67) ermitteln lässt:⁵⁴

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\psi_n\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (72)$$

Damit die Korrelationsenergie mit diesem Ansatz berechnet werden kann, muss als nächstes der ungestörte Hamiltonoperator definiert werden. Dieser setzt sich in der MP-Störungstheorie aus der Summe der Fock-Operatoren zusammen:⁵⁷

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i \quad (73)$$

Die Energie nullter Ordnung (MP0) ergibt sich folglich aus der Summe der Orbitalenergien:⁵⁷

$$E_{MP0} = E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (74)$$

Der Störungsoperator setzt sich aus der Differenz des exakten und des ungestörten Hamiltonoperators zusammen:⁵⁷

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (75)$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung errechnet sich aus der Differenz der HF-Energie und der Gesamtenergie der Orbitale. Demnach ist die finale MP1-Energie gleich der HF-Grundzustandsenergie:⁵⁷

$$E_0^{(1)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \hat{H} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle - \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \hat{H}_0 \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle = E_{HF} - E_0^{(0)} \quad (76)$$

$$E_{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{MP0} + E_0^{(1)} = E_{MP1} \quad (77)$$

Erst durch die zusätzliche Berücksichtigung der Energiekorrektur zweiter Ordnung im MP2-Verfahren findet eine erste Korrektur der HF-Grundzustandsenergie statt:⁵⁷

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{a,b \\ r,s}} \frac{(ab||rs)(rs||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (78)$$

Um eine noch präzisere Beschreibung des Grundzustands zu erreichen, kann die MP2-Methode mithilfe von einfachen Parametern modifiziert werden. Hierzu wird zuerst die MP2-Korrelationsenergie in antiparallele und parallele Spinkomponenten aufgeteilt:⁷⁴

$$E_{MP2-c} = E_S + E_T \quad (79)$$

Diese beiden Terme werden jeweils durch einen SCS-Faktor (*spin-component-scaled*) unterschiedlich stark gewichtet. Auf diese Weise wird die sogenannte SCS-MP2-Korrelationsenergie erhalten:⁷⁴

$$E_{SCS-MP2-c} = p_S E_S + p_T E_T = \frac{6}{5} E_S + \frac{1}{3} E_T \quad (80)$$

Hierbei verstärkt der Faktor $p_S = \frac{6}{5}$ die dynamischen Korrelationseffekte mit kurzer Reichweite, während der Faktor $p_T = \frac{1}{3}$ die nichtdynamischen und weitreichenden Korrelationseffekte abschwächt, da letztere im standardmäßigen MP2-Verfahren oftmals überschätzt werden.⁷⁴ In der Regel liefert SCS-MP2 im Vergleich zu MP2 eine bessere Beschreibung von Grundzustandsenergien,⁷⁴ Geometrien,⁷⁵ Standardbildungsenthalpien⁷⁶ und nichtkovalenten Wechselwirkungen.⁷⁷

2.1.4 Multireferenzmethoden

Die CI-, CC- und MP-Methode verwenden ausschließlich eine einzige HF-Determinante als Referenz und werden daher auch als *single-reference*-Methoden bezeichnet. Allerdings lassen

sich manche Systeme nur unzureichend mit einer einzigen HF-Determinante beschreiben. Dies ist im Besonderen dann der Fall, wenn die Systeme einen Multireferenzcharakter aufweisen, welcher durch eine kleine HOMO-LUMO-Energielücke bzw. durch eine große statische (nichtdynamische) Korrelationsenergie hervorgerufen wird.⁶³

Mithilfe der sogenannten MCSCF-Methode⁷⁸ (*multiconfigurational self-consistent field*) findet im Gegensatz zu CI eine Optimierung der kanonischen HF-Orbitale statt, was eine exaktere Beschreibung des Multireferenzcharakters und letztlich auch der Energien ermöglicht. Die MCSCF-Wellenfunktion entspricht der Form einer CI-Entwicklung, wobei aber neben den Koeffizienten der Determinante c_i zusätzlich die Koeffizienten der Atomorbitale innerhalb der Wellenfunktion $|\Psi_i\rangle$ optimiert werden:⁵⁴

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \quad (81)$$

Für den Fall, dass nur eine einzige Determinante betrachtet wird, sind die MCSCF- und die HF-Methode identisch. In der einfachsten Beschreibung eines Wasserstoffmoleküls setzt sich die MCSCF-Wellenfunktion bloß aus zwei Determinanten zusammen, die beide einen geschlossenschaligen Zustand repräsentieren:⁵⁴

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = c_A |\psi_A \bar{\psi}_A\rangle + c_B |\psi_B \bar{\psi}_B\rangle \quad (82)$$

Die Orbitale ψ_A und ψ_B sind orthonormal und werden durch eine Basis von Atomorbitalen dargestellt:⁵⁴

$$\psi_A = \sum_n C_{nA} \varphi_n \quad \psi_B = \sum_n C_{nB} \varphi_n \quad (83)$$

Um die MCSCF-Energie zu erhalten, wird $\langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle$ mit den folgenden Nebenbedingungen minimiert:⁵⁴

$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = 1 \quad \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1 \quad \langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0 \quad c_A^2 + c_B^2 = 1 \quad (84)$$

Auf diese Weise werden die bestmöglichen Werte für die Koeffizienten der Determinanten (c_A , c_B) und der Atomorbitale (C_{nA} , C_{nB}) erhalten. Für die Verwendung eines minimalen Basissatzes stimmt die MCSCF- mit der *Full-CI*-Wellenfunktion des Wasserstoffmoleküls überein ($\Psi_{MCSCF} = \Psi_{Full-CI}$). Anderenfalls unterscheiden sich die MCSCF- und *Full-CI*-

Wellenfunktionen und folglich auch ihre Energien, wobei sich die MCSCF-Energie oberhalb der *Full*-CI-Energie und unterhalb der CI-Energie befindet.⁵⁴

2.1.4.1 CASSCF/RASSCF

Die wohl bekannteste Variante von MCSCF ist die CASSCF-Methode⁷⁹⁻⁸¹ (*complete active-space self-consistent field*), bei der die Orbitale in drei Klassen unterteilt werden (Abbildung 6).⁸²

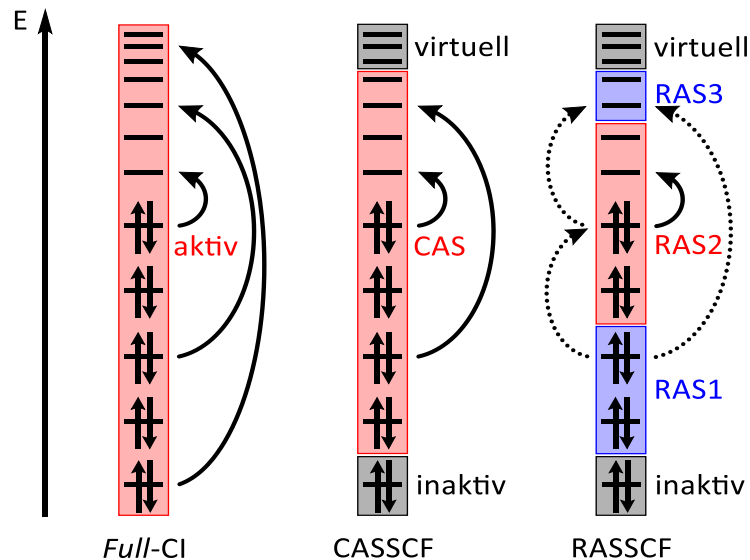


Abbildung 6: Vergleich des Formalismus einer *Full*-CI-, CASSCF- und RASSCF-Rechnung. Bei *Full*-CI werden alle erlaubten Anregungen berücksichtigt; bei CASSCF findet eine *Full*-CI-Rechnung innerhalb einer limitierten Anzahl von aktiven Orbitalen (CAS-Raum) statt, wobei die inaktiven Orbitale doppelt besetzt und die virtuellen Orbitale unbesetzt bleiben; bei RASSCF wird der aktive Raum in drei Unterräume aufgeteilt, wobei in RAS2 eine *Full*-CI-Rechnung durchgeführt wird, während die Anzahl der Anregungen zwischen den verschiedenen RAS-Räumen begrenzt wird.⁸²

Während bei *Full*-CI alle verfügbaren Anregungen für alle Orbitale eines Systems berechnet werden, beschränkt sich bei CASSCF die Berechnung aller möglichen Anregungen auf nur einen bestimmten Orbitalsatz. Diese Orbitale werden als aktiv bezeichnet und bilden den CAS-Raum, in welchem im Prinzip eine *Full*-CI-Rechnung durchgeführt wird. Der $CAS(N, M)$ -Raum wird durch die Anzahl der aktiven Elektronen N und der aktiven Orbitale M begrenzt. Energetisch unterhalb des CAS-Raumes befinden sich die stets doppelt besetzten (inaktiven) Orbitale und energetisch oberhalb des CAS-Raumes die stets unbesetzten (virtuellen) Orbitale. Eine CASSCF-Rechnung ist im Gegensatz zu einer *Full*-CI-Rechnung aufgrund der stark limitierten Anzahl von CSFs (*configuration state functions*) mit erheblich weniger Rechenaufwand verbunden, wobei dieser mit zunehmender Größe des CAS-Raumes stark ansteigt.⁸² Die Anzahl der CSFs (n_{CSF}) einer CASSCF-Rechnung für die Spinquantenzahl S

sowie N aktive Elektronen und M aktive Orbitale kann mithilfe der Weyl-Robinson-Formel ermittelt werden.⁸³⁻⁸⁵

$$n_{CSF} = \frac{2S + 1}{M + 1} \binom{M + 1}{\frac{N}{2} + S + 1} \binom{M + 1}{\frac{N}{2} - S} \quad (85)$$

Um den rechentechnischen Aufwand einer CASSCF-Rechnung zu minimieren, kann die RASSCF-Methode^{86,87} (*restricted active-space self-consistent field*) angewandt werden. Im Gegensatz zu CASSCF wird der aktive Raum in die drei Unterräume RAS1, RAS2 und RAS3 aufgeteilt. Ausschließlich im RAS2-Raum wird (analog zum aktiven Raum bei CASSCF) eine *Full-CI*-Rechnung durchgeführt. Die Orbitale liegen in RAS1 doppelt besetzt und in RAS3 unbesetzt vor. Dabei wird die Anzahl der Anregungen zwischen den RAS-Räumen begrenzt, indem die maximale Anzahl der Elektronenlöcher für RAS1 und die maximale Anzahl der Elektronen für RAS3 festgelegt werden. Im Vergleich zu einer CASSCF-Rechnung werden demnach bei RASSCF weniger Konfigurationen miteinbezogen, wodurch die Rechenzeit abnimmt bzw. es möglich ist, bei gleicher Rechenzeit einen größeren aktiven Raum zu betrachten. Bei der richtigen Wahl des aktiven Raumes einer CASSCF- oder RASSCF-Rechnung werden praktisch alle statischen Korrelationseffekte erfasst. Jedoch werden die dynamischen Korrelationseffekte in diesen Ansätzen nicht berücksichtigt, so dass in vielen Fällen die CASSCF- und RASSCF-Energien zu unpräzise sind.⁸²

2.1.4.2 MRCI

Eine Möglichkeit neben der statischen auch die dynamische Korrelation zu erfassen, ist die Verwendung der MRCI-Methode⁸⁸ (*multireference configuration interaction*). Als Referenz dienen z. B. die CSFs aus der MCSCF-Wellenfunktion. Ausgehend von diesen CSFs werden durch Elektronenanregungen aus besetzten Orbitalen in unbesetzte Orbitale neue CSFs gebildet, welche durch Linearkombination die neue MRCI-Wellenfunktion ergeben.^{57,85,89} Die MRCI-Methode liefert im Allgemeinen sehr exakte Energien sowohl für den Grundzustand als auch für die angeregten Zustände. Allerdings ist der Rechenaufwand erheblich, so dass zum einen nur sehr kleine Systeme berechnet werden können und zum anderen meistens bloß Einfach- und Doppelanregungen (MRCISD) berücksichtigt werden. Darüber hinaus führt die abgebrochene CI-Entwicklung dazu, dass MRCISD analog zu CISD nicht größenkonsistent ist.⁹⁰ Durch Verwendung eines internen Kontraktionsschemas ist die Berechnung von etwas größeren Systemen mit fast gleicher Genauigkeit möglich.⁹¹⁻⁹³ Ein weiteres Problem von MRCI

ist die geringe Basissatzkonvergenz, welche sich aber durch die MRCI-F12-Methode bei unerheblich längerer Rechenzeit deutlich verbessern lässt.⁹⁴

2.1.4.3 CASPT2

Alternativ zu MRCI kann auch die Genauigkeit der CASSCF-Energien erhöht werden, wenn im Anschluss einer CASSCF-Rechnung die dynamische Korrelation mittels eines störungstheoretischen Ansatzes zweiter Ordnung erfasst wird. Jedoch erzielten die ersten entwickelten Methoden keine oder nur eine minimale Verbesserung der Energien.^{95,96} Als eine der zuverlässigsten und exaktesten Methoden für die Beschreibung von dynamischen Korrelationseffekten gilt die CASPT2-Methode⁹⁷⁻⁹⁹ (*complete active-space second-order perturbation theory*). Hierbei wird eine CASSCF-Wellenfunktion als nullte Ordnung Wellenfunktion $|0\rangle$ verwendet und in einem Konfigurationsraum mit den vier Unterräumen V_0, V_K, V_{SD} und $V_{TQ\dots}$ entwickelt. Der eindimensionale Raum der Referenzfunktion $|0\rangle$ wird als V_0 bezeichnet und der zu V_0 orthogonale Komplementärraum als V_K . Die Einfach- und Doppelanregungen werden im Raum V_{SD} und alle höheren Anregungen im Raum $V_{TQ\dots}$ erfasst. Lediglich die Funktionen des Raumes V_{SD} können mit der Referenzfunktion über den Hamiltonoperator interagieren. Demzufolge erhält man die Funktionen des Raumes V_{SD} durch die Anwendung von spingemittelten Anregungsoperatoren auf die CASSCF-Wellenfunktion:⁹⁷

$$\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}|\Psi_{CASSCF}\rangle = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}|0\rangle \quad (86)$$

Auf diese Weise entstehen interne, semiinterne und externe Funktionen. Für die Definition des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 sollen mehrere Anforderungen gelten. So soll \hat{H}_0 im Falle einer geschlossenschaligen Referenzfunktion äquivalent zum MP-Hamiltonoperator sein. Darüber hinaus soll auch die Störungsentwicklung schnell konvergieren. Der ungestörte Hamiltonoperators \hat{H}_0 lässt sich wie folgt definieren, wobei der jeweilige Projektionsoperator als $\hat{P}_0, \hat{P}_K, \hat{P}_{SD}$ oder $\hat{P}_{TQ\dots}$ und die Summe der Einelektronenoperatoren als \hat{F} bezeichnet wird:⁹⁷

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0\hat{F}\hat{P}_0 + \hat{P}_K\hat{F}\hat{P}_K + \hat{P}_{SD}\hat{F}\hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ\dots}\hat{F}\hat{P}_{TQ\dots} \quad (87)$$

Ausschließlich die Funktionen des Raumes V_{SD} werden für die Wellenfunktion erster Ordnung und für die Energieberechnung zweiter Ordnung berücksichtigt. Da aber die Dimensionen der

zu berechneten Matrix noch zu groß sind, werden für die Berechnung von \hat{F} einzig die Diagonalterme miteinbezogen:⁹⁷

$$\hat{F} = \sum_p \varepsilon_p \hat{E}_{pp} \quad (88)$$

Alle Nichtdiagonalterme gehören zu den Störungstermen und besitzen den Wert null, wodurch sich die Matrixberechnung vereinfacht. Schließlich werden der Operator $\hat{F}_{pq\gamma}$ und der spingemittelte Erwartungswert f_{pq} mit der Dichtematrix D_{rs} eingeführt, wobei sich die Energiedifferenzen aus den Diagonalelementen des Erwartungswertes f_{pq} ergeben:⁹⁷

$$\hat{F}_{pq\gamma} = \hat{a}_{p\gamma} [\hat{H}, \hat{a}_{q\gamma}^\dagger] - \hat{a}_{p\gamma}^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_{q\gamma}] \quad (89)$$

$$f_{pq} = \frac{1}{2} \sum_\gamma \langle 0 | \hat{F}_{pq\gamma} | 0 \rangle = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} \left[(pq|rs) - \frac{1}{2} (pr|qs) \right] \quad (90)$$

Die CASPT2-Methode ist bei weitem nicht so rechenintensiv wie MRCI und liefert trotzdem in der Regel gute Resultate. CASPT2 wird häufig für die Berechnung von mono-¹⁰⁰ und biradikalischen¹⁰¹ Systemen, Verbindungen mit schweren Elementen¹⁰²⁻¹⁰⁴ oder angeregten Zuständen¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ verwendet. Allerdings sollte für die Berechnung von Systemen, bei denen Valenz-Rydberg-Mischungen oder vermiedene Kreuzungen auftreten, zur Erhaltung von akkuraten Ergebnissen die *multistate*-Variante (MS-CASPT2) benutzt werden.^{108,109} Außerdem kann der störungstheoretische Ansatz auch zur Erfassung von dynamischen Korrelationseffekten nach einer RASSCF-Rechnung angewandt werden (RASPT2).¹¹⁰ Für die Systeme, bei denen ein großer aktiver Raum für die korrekte Beschreibung erforderlich ist, erbringt RASPT2 etwas bessere Resultate als CASPT2.^{111,112} In einigen Fällen können noch bessere Ergebnisse durch die Verwendung eines störungstheoretischen Ansatzes dritter Ordnung (CASPT3) erzielt werden.^{113,114}

Zu den Nachteilen von CASPT2 und vielen anderen Multireferenz-Störungstheorie-Methoden (MRPT) zählt, dass diese nicht größenkonsistent sind und zusätzlich sogenannte *intruder states* auftreten können, die zu fehlerhaften Berechnungen führen.^{85,115} Als *intruder states* werden im Allgemeinen angeregte Zwischenzustände bezeichnet, deren Energien nullter Ordnung $E_n^{(0)}$ mit den Energien nullter Ordnung der Referenzzustände $E_i^{(0)}$ quasientartet sind, d. h.: $E_i^{(0)} \approx E_n^{(0)}$ (siehe Gleichung (72)).¹¹⁶ *Intruder states* können vor allem bei den

Berechnungen von angeregten Zuständen, aber auch bei Grundzustandsberechnungen auftreten.¹¹⁶⁻¹²⁰ Mithilfe von verschiedenen Techniken kann das Auftreten dieser Zustände verhindert werden. In den meisten Fällen wird hierbei ein realer oder imaginärer *shift*-Operator Δ verwendet, der die Energien der Referenzzustände $E_i^{(0)}$ oder Zwischenzustände $E_n^{(0)}$ modifiziert, was zu einer Veränderung der Energiekorrektur zweiter Ordnung führt:¹¹⁶

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \psi_n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)} + \Delta} \quad (91)$$

Jedoch können diese Verschiebungstechniken wiederum andere Probleme verursachen. So werden unter Umständen wichtige dynamische Korrelationsbeiträge nicht erfasst, wodurch die Qualität und Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigt werden. Des Weiteren hängen die Formen der Potentialkurven sowie die spektroskopischen Parameter, wie beispielsweise Bindungslängen, Dissoziationsenergien und Anregungsenergien, stark von der Größe des *shift*-Parameters ab.¹¹⁶

2.1.4.4 NEVPT2

Eine störungstheoretische Methode, bei der keine *intruder states* entstehen, ist NEVPT2 (*n-electron valence state second-order perturbation theory*).¹²¹⁻¹²³ Die NEVPT2-Methode basiert auf einer CAS-CI-Wellenfunktion nullter Ordnung $\Psi_m^{(0)}$, wobei \hat{P}_{CAS} den Projektionsoperator auf den CAS-Raum S darstellt:¹²³

$$\hat{P}_{CAS} \hat{H} \hat{P}_{CAS} |\Psi_m^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (92)$$

$$\hat{P}_{CAS} = \sum_{M \in S} |M\rangle \langle M| \quad (93)$$

Die Determinanten $|M\rangle$ werden durch Spinorbitale aufgebaut, welche wiederum aus orthonormalen Raumorbitalen (aus der Lösung von CASSCF-Rechnungen) und einem Spinfaktor α oder β beschrieben werden. Diese Raumorbitale werden in vollbesetzte Kernorbitale (i, j), in aktive Orbitale (a, b) mit verschiedenen Besetzungszahlen (0-2) und in leere virtuelle Orbitale (r, s) unterteilt. Die gestörte Wellenfunktion wird als $\Psi_{l,\mu}^{(k)}$ bezeichnet und gehört dem jeweiligen CAS-CI-Raum $S_l^{(k)}$ an. Dabei stellt k die Anzahl der Elektronen

(Werte zwischen -2 und +2) dar, die dem aktiven Raum hinzugefügt oder entfernt werden, während μ die Anzahl der Störungsfunktionen angibt. Das Besetzungsmuster der inaktiven Orbitale wird mit l bezeichnet. Je nach Anzahl der Störungsfunktionen des Raumes $S_l^{(k)}$ kann zwischen mehreren NEVPT2-Variationen unterschieden werden. Wird der Raum $S_l^{(k)}$ nicht eingeschränkt, spricht man von dem *totally uncontracted*-Fall. Dagegen bezeichnet die Auswahl von exakt einer Störungsfunktion die *strongly contracted*-Variante (SC-NEVPT2). Der dazwischenliegende Fall entspricht dem *partially contracted*-Ansatz (PC-NEVPT2). Bei SC-NEVPT2 sind acht verschiedene Anregungsmuster möglich, so dass $S_l^{(k)}$ in acht unterschiedliche Typen klassifiziert werden kann, wobei die Störungsfunktion $\Psi_l^{(k)}$ wie folgt definiert ist:¹²³

$$|\Psi_l^{(k)}\rangle = \hat{P}_{S_l^{(k)}} \hat{H} |\Psi_m^{(0)}\rangle = \hat{V}_l^{(k)} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (94)$$

Eine wichtige Voraussetzung für SC-NEVPT2 ist, dass die Störungsfunktionen $\Psi_l^{(k)}$ nicht nur orthogonal, sondern auch normalisiert vorliegen:¹²³

$$N_l^{(k)} = \langle \Psi_l^{(k)} | \Psi_l^{(k)} \rangle = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V}_l^{(k)+} \hat{V}_l^{(k)} | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (95)$$

Als \hat{H}_0 wird der Hamiltonoperator nullter Ordnung in derjenigen Form verwendet, welche von Dyall vorgeschlagen wurde:¹²³

$$\hat{H}^D = \hat{H}_i + \hat{H}_v \quad (96)$$

Der Dyall-Hamiltonoperator setzt sich aus einem diagonalen Einelektronenoperator \hat{H}_i und einem im aktiven Raum begrenzten Zweielektronenoperator \hat{H}_v zusammen und gewährleistet, dass keine *intruder states* auftreten können. Die jeweiligen Orbitalenergien werden mit ε_i und ε_r bezeichnet. Durch die Einführung der Konstante C ist \hat{H}^D zum vollständigen Hamiltonoperator innerhalb des aktiven Raums äquivalent:^{123,124}

$$\hat{H}_i = \sum_i^{Kern} \varepsilon_i E_{ii} + \sum_r^{virt} \varepsilon_r E_{rr} + C \quad (97)$$

$$C = 2 \sum_i^{Kern} h_{ii} + \sum_{ij}^{Kern} (2\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) - 2 \sum_i^{Kern} \varepsilon_i \quad (98)$$

$$\hat{H}_v = \sum_{ab}^{aktiv} h_{ab}^{eff} E_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abcd}^{aktiv} \langle ab|cd \rangle (E_{ac} E_{bd} - \delta_{bc} E_{ad}) \quad (99)$$

$$h_{ab}^{eff} = h_{ab} + \sum_i^{Kern} (2\langle ai|bi \rangle - \langle ai|ib \rangle) \quad (100)$$

Die Energien $E_l^{(k)}$ für die Störungsfunktionen $\Psi_l^{(k)}$ lassen sich mithilfe des Dyall-Hamiltonoperators bestimmen:¹²³

$$E_l^{(k)} = \frac{1}{N_l^{(k)}} \langle \Psi_l^{(k)} | \hat{H}^D | \Psi_l^{(k)} \rangle \quad (101)$$

$$E_l^{(k)} = E_m^{(0)} + \frac{1}{N_l^{(k)}} \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V}_l^{(k)} + [\hat{H}^D, \hat{V}_l^{(k)}] | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad (102)$$

Obwohl SC-NEVPT2 einzig und allein auf einer gestörten Wellenfunktion basiert und PC-NEVPT2 hingegen mehrere Störungsfunktionen verwendet, sind die Ergebnisse beider Varianten auf einem sehr ähnlichen Niveau.^{123,125} Analog zu CASPT2 kann NEVPT2 auch zur Berechnung von angeregten Zuständen und Grundzuständen benutzt werden und generiert dabei in der Regel vergleichbare Energien.¹²⁶ Im Gegensatz zur standardmäßigen CASPT2-Methode bietet NEVPT2 die Vorteile, dass es größenkonsistent ist und keine *intruder states* auftreten können, weshalb der Einsatz von *shift*-Techniken nicht notwendig ist. Neben NEVPT2 stellt ebenfalls NEVPT3 eine genaue Multireferenzmethode dar, die in manchen Fällen sogar noch bessere Resultate erzeugt.¹²⁷⁻¹²⁹ Aufgrund des hohen Rechenaufwands wird NEVPT2 häufig mit der RI-Methode (*resolution of the identity*) kombiniert, wodurch die Zweielektronenintegrale angenähert werden und somit die Berechnung von etwas größeren Molekülen möglich ist.¹³⁰ Noch umfangreichere Systeme können mit NEVPT2 durch die Anwendung der DLPNO-Näherung (*domain-based local pair natural orbital*) berechnet werden. Auf diese Weise können bis zu 99.9 % der Korrelationsenergien erfasst werden, obwohl der Rechenaufwand vergleichsweise gering ist und nur mit der Größe des Systems (näherungsweise) linear skaliert.¹³¹

2.1.5 Dichtefunktionaltheorie

Alternativ zu den auf HF basierenden Methoden kann die quantenmechanische Beschreibung von Systemen auch mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) erfolgen. Die DFT-Methoden beruhen auf der Elektronendichte bzw. genauer gesagt auf der Wahrscheinlichkeitsdichte

$\rho(\vec{r})$, aus welcher sich durch Integration über den ganzen Raum die Elektronenanzahl N ermitteln lässt:¹³²

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (103)$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (104)$$

Im Gegensatz zur Wellenfunktion ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r})$ eine Observable, welche bloß von drei Raumkoordinaten abhängig ist. Die Wahrscheinlichkeitsdichte beträgt null für $\vec{r} \rightarrow \infty$ und besitzt aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zu den positiv geladenen Kernladungen an den Kernpositionen R_A ein Maximum. Allerdings zeigt der Dichtegradient wegen der Singularität des Terms $\frac{Z_A}{r_{iA}}$ für $r_{iA} \rightarrow 0$ im Hamiltonoperator (siehe Gleichung (2)) an diesen Stellen Unstetigkeiten bzw. sogenannte Spitzen (*cusps*), mittels derer sich die Kernpositionen R_A eindeutig ermitteln lassen. Darüber hinaus kann anhand der mittleren Wahrscheinlichkeitsdichte $\bar{\rho}(\vec{r})$ die Kernladungszahl Z_A bestimmt werden:¹³²

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (105)$$

Schon bereits vor fast 100 Jahren versuchten Thomas¹³³ und Fermi,¹³⁴ ein Vielelektronensystem durch die Elektronendichte anstatt durch eine Wellenfunktion zu beschreiben. Das nach ihnen benannte Thomas-Fermi-Modell gilt als Vorläufer der modernen Dichtefunktionaltheorie. Basierend auf dem homogenen Elektronengas mit konstanter Elektronendichte wurde in diesem statistischen Elektronenmodell die kinetische Energie T_{TF} näherungsweise berechnet. Die Thomas-Fermi-Energie ergibt sich aus der Summe von drei Termen, wobei der erste Term der Ausdruck für die kinetische Energie T_{TF} ist und die anderen beiden Energiebeiträge die Kern-Elektron- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen repräsentieren, welche klassisch betrachtet werden:¹³²

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (106)$$

Zwar beruht die Energieberechnung der Thomas-Fermi-Gleichung komplett auf der Elektronendichte, jedoch sind die Ergebnisse sehr unpräzise. Darüber hinaus ist keine Beschreibung von chemischen Bindungen möglich. Das liegt zum einen daran, dass die

kinetischen Energiebeiträge T_{TF} stark angenähert sind und zum anderen, dass die Korrelations- und Austauscheffekte nicht erfasst werden.¹³² Auch die Einführung des Elektronenaustauschfunktionals¹³⁵ im Thomas-Fermi-Dirac-Modell erbrachte lediglich nur mäßige Verbesserungen.¹³²

2.1.5.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Mithilfe des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems¹³⁶ und seines Beweises durch *reductio ad absurdum* konnte im Jahr 1964 gezeigt werden, dass zwei verschiedene externe Potentiale keine identische Elektronendichte des Grundzustands aufweisen können. Demzufolge enthält die Elektronendichte alle relevanten Informationen, um einen eindeutigen Hamiltonoperator zu bestimmen, wodurch alle Systemeigenschaften festgelegt sind und somit berechnet werden können:¹³²

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \{N, R_A, Z_A\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (107)$$

Die Grundzustandsenergie E_0 ist somit ein Funktional der Grundzustandselektronendichte und ergibt sich aus der Summe der kinetischen Energien (T) und der Energien aus den Elektron-Elektron- (E_{ee}) und Elektron-Kern-Wechselwirkungen (E_{eK}):¹³²

$$E_0 = E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eK}[\rho_0] \quad (108)$$

Die Elektron-Kern-Energien (E_{eK}) repräsentieren das externe Potential und sind von den Eigenschaften des zugrunde liegenden Systems (N, R_A, Z_A) abhängig. Dagegen sind die Energien T und E_{ee} systemunspezifisch und ergeben als Summe das universelle Hohenberg-Kohn-Funktional F_{HK} , dessen exakte Form allerdings nicht bekannt ist:¹³²

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (109)$$

Anderenfalls wäre es sonst möglich, die exakte Lösung der Schrödingergleichung für sowohl kleine als auch riesige Verbindungen bestimmen zu können. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (E_{ee}) setzen sich aus mehreren Beiträgen zusammen, wobei der klassische Coulombterm J exakt beschrieben werden kann. Die anderen Beiträge sind nichtklassisch (E_{nkl}) und umfassen alle unbekanntes Beiträge, d. h. die Selbstwechselwirkungseffekte und die Austausch- und Coulombkorrelation:¹³²

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{nkl}[\rho_0] + J[\rho_0] \quad (110)$$

Zwar sind die Funktionale $T[\rho_0]$ und $E_{nkl}[\rho_0]$ unbekannt, jedoch wird seit vielen Jahrzehnten versucht, neue Ausdrücke zu entwickeln, um die beiden Funktionale möglichst präzise beschreiben zu können.¹³² Neben dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem ($E_0 = E_0[\rho_0]$) ist gleichermaßen das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem¹³⁶ für die Dichtefunktionaltheorie von großer Bedeutung. Dieses sagt aus, dass die Elektronendichte mit der niedrigsten Energie die Elektronendichte des Grundzustands ρ_0 ist, d. h. das Variationsprinzip gilt und jede andere Elektronendichte $\tilde{\rho}$ würde zu einer höheren Energie als die des Grundzustands führen:¹³²

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eK}[\tilde{\rho}] \quad (111)$$

2.1.5.2 Kohn-Sham-Ansatz

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme beweisen zwar, dass die Grundzustandsenergie eindeutig aus der Grundzustandselektronendichte bestimmt werden kann, allerdings geben sie keine Auskunft über den Aufbau der Funktionale.¹³² Doch für dieses Problem haben Kohn und Sham im Jahr 1965 eine Lösung gefunden, was einen Durchbruch in der Dichtefunktionaltheorie darstellte.¹³⁷ Die unzureichenden Resultate der früheren DFT-Methoden (z. B. Thomas-Fermi-Modell) konnten sie auf die unpräzise Bestimmung der kinetischen Energie zurückführen. Für eine deutlich exaktere Berechnung der kinetischen Energie schlugen sie vor, diese analog zur HF-Methode auf der Grundlage von Orbitalen (Einelektronenfunktionen) eines nichtwechselwirkenden Systems zu beschreiben. Damit keine Verwechslungen mit den HF-Orbitalen auftreten, werden diese Orbitale als Kohn-Sham-Orbitale φ_i (KS) bezeichnet. Die zugehörige kinetische Energie T_{KS} stellt aber nur eine Näherung der tatsächlichen kinetischen Energie T dar:¹³²

$$T_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (112)$$

Die genaue Wellenfunktion des nichtwechselwirkenden Systems wird durch eine Slaterdeterminante repräsentiert. Der zugehörige Hamiltonoperator \hat{H}_{KS} beinhaltet das sogenannte effektive, lokale Potential V_{KS} , welches auf die nichtwechselwirkenden Elektronen wirkt:¹³²

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{KS}(\vec{r}_i) \quad (113)$$

Die KS-Eigenwertgleichung umfasst den Einelektronenoperator \hat{f}_{KS} , mit dessen Hilfe man die Orbitalenergien ε_i des Systems berechnen kann:¹³²

$$\hat{f}_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (114)$$

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad (115)$$

Das Potential V_{KS} wird dabei so angepasst, dass die Elektronendichte des nichtwechselwirkenden Systems ρ_{KS} mit der Grundzustandselektronendichte ρ_0 übereinstimmt:¹³²

$$\rho_{KS}(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (116)$$

Dem KS-Ansatz zufolge ist neben T_{KS} die sogenannte Austauschkorrelationsenergie E_{XC} ein weiterer wichtiger Bestandteil des Funktionals F_{KS} :¹³²

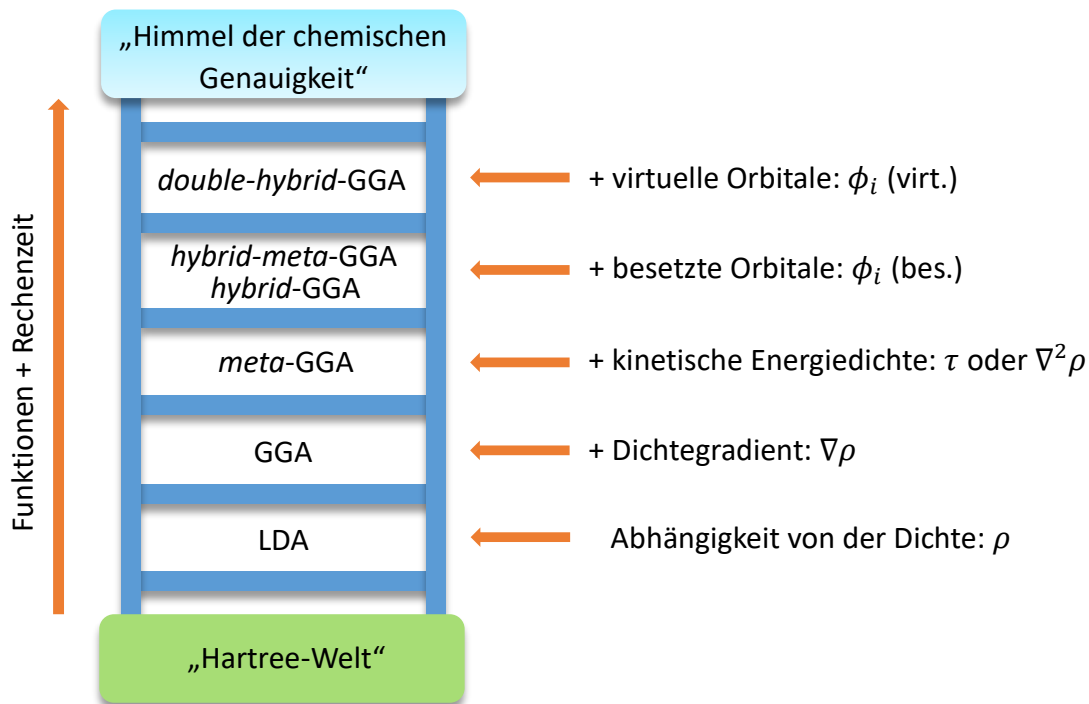
$$F_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_{XC}[\rho] + J[\rho] \quad (117)$$

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_{KS}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (118)$$

In E_{XC} sind im Prinzip alle unbekanntenen Energiebeiträge enthalten, die sich nicht präzise berechnen lassen. Es umschließt neben der Austausch- und Coulombkorrelation und der Korrektur der Selbstwechselwirkungseffekte noch zusätzlich die restlichen kinetischen Energiebeiträge, welche in $T_{KS}[\rho]$ nicht berücksichtigt werden. Die exakte Energie eines Systems lässt sich theoretisch wie folgt ermitteln:¹³²

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + E_{XC}[\rho] + J[\rho] + E_{eK}[\rho] \quad (119)$$

Bei genauer Kenntnis von E_{XC} wäre demnach die Berechnung der exakten Energie eines Systems durch den KS-Ansatz möglich. Da aber die Form von E_{XC} unbekannt ist, wird seitdem versucht, durch die Entwicklung neuer Näherungen eine immer bessere Beschreibung des Funktionals zu erzielen. Im Gegensatz zu den wellenfunktionsbasierten Methoden ist aber eine systematische Verbesserung der DFT-Funktionale nicht möglich.¹³² Nichtsdestotrotz lässt sich E_{XC} hierarchisch gemäß der Jakobsleiter der Dichtefunktionaltheorie gliedern (Abbildung 7). Dabei nimmt mit jeder aufsteigenden Stufe die Anzahl der Funktionen und somit die Komplexität von E_{XC} zu.¹³⁸⁻¹⁴⁰

Abbildung 7: Hierarchische Gliederung der Funktionale in der DFT-Jakobsleiter.¹³⁸⁻¹⁴⁰

2.1.5.3 LDA/LSDA

Die unterste Stufe der Jakobsleiter (Abbildung 7) repräsentiert die Klasse der LDA-Methoden (*local density approximation*), welche auf dem uniformen Elektronengasmodell (UEG) basieren. Es wird angenommen, dass die Elektronenanzahl N und das Gasvolumen V einen unendlichen Wert aufweisen, während die Elektronendichte ($\rho = \frac{N}{V}$) eine endliche und konstante Größe ist. Das uniforme Elektronengasmodell liefert zwar eine gute Beschreibung für Metalle, jedoch werden für molekulare Verbindungen, die eine stark unterschiedliche Verteilung der Elektronendichte zeigen, nur schlechte Ergebnisse erzielt. Das Funktional E_{XC} hängt von der Austauschkorrelationsenergie ε_{XC} eines Elektrons im uniformen Elektronengasmodell mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r})$ ab, wobei sich ε_{XC} aus der Summe der Austausch- (ε_X) und Korrelationsbeiträge (ε_C) zusammensetzt:¹³²

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (120)$$

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (121)$$

Mithilfe des Slater-Austauschs aus dem uniformen Elektronengasmodell kann die Austauschenergie E_X^{LDA} ermittelt werden:¹³²

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (122)$$

Für die Berechnung des Korrelationsanteils E_C^{LDA} werden Korrelationsfunktionen eingesetzt, die auf der Interpolation von Monte-Carlo-Simulationen beruhen. Zu den bekanntesten Korrelationsfunktionalen zählen VWN3¹⁴¹ (VWN5)¹⁴¹ von Vosko, Wilk und Nusair sowie PW92¹⁴² von Perdew und Wang. In der Regel werden die Austausch- und Korrelationsfunktionale miteinander kombiniert, wobei als erstes der Austauschanteil E_X und als zweites der Korrelationsanteil E_C angegeben wird. So wird beispielsweise die häufig benutzte Kombination, bestehend aus dem Slater-Austausch S und dem Korrelationsfunktional VWN3, als SVWN3^{136,137,141,143} bezeichnet. Für die Berechnung von offenschaligen Systemen wird LSDA (*local spin-density approximation*) anstelle von LDA verwendet.¹³²

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad (123)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \quad (124)$$

Hierbei setzt sich die gesamte Elektronendichte aus der Summe der einzelnen Spindichten zusammen, was zugleich dem allgemeinen Formalismus der *unrestricted*-Variante der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (UKS-DFT) entspricht. Die lokale Dichtenäherung erzeugt oftmals bessere Ergebnisse als die HF-Methode. So werden unter anderem Geometrien und harmonische Frequenzen relativ präzise beschrieben, wobei im Gegenzug aber LDA z. B. bei der Berechnung von Bindungsenergien einige Schwächen zeigt.¹³²

2.1.5.4 GGA

In der Regel ist die Genauigkeit von LDA für die Berechnung von Molekülen nicht ausreichend, weshalb diese Methode vorwiegend nur noch in der Festkörperphysik angewandt wird. Eine Verbesserung zu LDA/LSDA stellen die GGA-Funktionale (*generalized gradient approximation*) dar, welche neben der Elektronendichte noch zusätzlich den Gradienten der Elektronendichte berücksichtigen, wodurch die Inhomogenität der Elektronendichte erfasst werden kann.¹³²

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \nabla\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (125)$$

Im Prinzip stellt die Berücksichtigung der Gradienten eine Korrektur von LDA dar. Demnach geschieht die Berechnung der Austauschbeiträge E_X^{GGA} wie folgt:¹³²

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F_x(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (126)$$

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (127)$$

Die Funktion $F_x(s_{\sigma})$ hängt dabei vom reduzierten Dichtegradienten s_{σ} des Spins σ ab, welcher die lokale Inhomogenität angibt. Je nach System können die Werte für s_{σ} stark variieren. Für große Gradienten nimmt s_{σ} ebenfalls große Werte an, wobei aber z. B. für das uniforme Elektronengasmodell aufgrund der konstanten Elektronendichte $s_{\sigma} = 0$ gilt.¹³² Ein bekanntes Beispiel eines GGA-Funktional für die Austauschbeiträge wurde im Jahr 1986 durch Perdew und Wang (PW86)¹⁴⁴ entwickelt, welches keine empirischen Parameter enthält:¹³²

$$F_X^{PW86} = \left(1 + 1.296 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \right)^6 \right)^{\frac{1}{15}} \quad (128)$$

Ein weiterer wichtiger Ausdruck für die Funktion $F(s_{\sigma})$ wurde im Jahr 1988 von Becke (B88)¹⁴⁵ formuliert, wobei β ein empirischer Parameter mit dem Wert 0.0042 a.u. ist, welcher an die Austauschenergien der sechs Edelgase von Helium bis Radon angepasst wurde:¹³²

$$F_X^{B88} = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} \quad (129)$$

Die Berechnung der Korrelationsbeiträge ist in der Regel mit den GGA-Funktionalen noch komplizierter.¹³² Nichtsdestotrotz wurden einige wichtige Korrelationsfunktionale entwickelt, wie beispielsweise das bekannte LYP-Funktional¹⁴⁶ von Lee, Yang und Parr, welches Parameter enthält, die auf den experimentellen Daten des Heliums basieren.¹³² Bekannte GGAs sind z. B. BLYP (B88+LYP),^{145,146} BP86 (B88+P86),^{145,147} HCTH (HCTH407)¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ oder SOGGA11.¹⁵¹

2.1.5.5 Meta-GGA/NGA

Eine theoretische Verbesserung von GGA kann durch die *meta*-GGA-Funktionale (*meta-generalized gradient approximation*) erzielt werden. Im Gegensatz zu den GGAs

umschließen die *meta*-GGAs noch zusätzlich die kinetischen Energiedichten der besetzten KS-Orbitale:^{152,153}

$$\tau_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{bes} |\nabla \varphi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (130)$$

$$E_{XC}^{mGGA}[\rho_{\sigma}, \tau_{\sigma}] = \int f(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}, \tau_{\sigma}) d\vec{r} \quad (131)$$

Die *meta*-NGA-Funktionale (*meta-nonseparable gradient approximation*) unterscheiden sich von den *meta*-GGAs durch eine zusätzliche Variable, welche jedoch rein von der Dichte abhängig ist, weshalb beide Näherungen fast identisch sind und sich qualitativ auf etwa einem Niveau befinden:¹⁵⁴

$$v_{\sigma} = \frac{\omega \rho_{\sigma}^{\frac{1}{3}}}{1 + \omega \rho_{\sigma}^{\frac{1}{3}}} \quad (132)$$

Zu der Gruppe der bekannten *meta*-NGAs gehören beispielsweise MN12L¹⁵⁵ und MN15L,¹⁵⁶ während τ -HCTH¹⁵⁷ und M06L¹⁵⁸ den *meta*-GGAs zugeordnet werden.

2.1.5.6 Hybrid-GGA und hybrid-meta-GGA

Im Gegensatz zur HF-Methode wird der Elektronenaustausch bei DFT nicht exakt beschrieben. Die ersten Funktionale, die den kompletten HF-Austausch berücksichtigten (z. B. HFLYP), führten aber zu unpräzisen Energieberechnungen. Stattdessen konnten signifikant bessere Resultate erzielt werden, als nur ein gewisser Anteil des DFT-Austauschs durch den exakten HF-Austausch ersetzt wurde. Die verwendeten DFT-Funktionale basieren in der Regel auf GGA- oder *meta*-GGA-Funktionalen und werden durch die Beimischung von HF-Austausch mit dem Parameter c_X als sogenannte (globale) Hybridfunktionale bezeichnet:¹⁵⁴

$$E_{XC}^{ghyb} = c_X E_X^{HF} + (1 - c_X) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (133)$$

Als erstes globales Hybridfunktional wurde B3PW91 im Jahr 1993 durch Becke entwickelt. Die Werte für die Parameter $c_X = 0.20$, $a_X = 0.72$ und $a_C = 0.81$ beruhen auf experimentellen Daten:¹⁵⁴

$$E_{XC}^{B3PW91} = c_X E_X^{HF} + (1 - c_X - a_X) E_X^S + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{PW92} + a_C E_C^{PW91} \quad (134)$$

Der Austausch der Korrelationsfunktionale PW92 durch VWN1RPA und PW91 durch LYP ergibt das wohl bekannteste Hybridfunktional B3LYP.^{146,154,159} Während B3LYP vergleichsweise wenig HF-Beimischung einbezieht (20 %), ist es bei PBE0^{160,161} (25 %) und vor allem bei SOGGA11X¹⁶² (40.15 %) ersichtlich mehr. Ein interessantes Hybridfunktional stellt APF dar, welches sich zu 41.1 % aus dem B3PW91- und zu 58.9 % aus dem PBE1PBE (= PBE0)-Hybridfunktional zusammensetzt und demnach einen HF-Austausch von 23 % berücksichtigt. Das APFD-Funktional beinhaltet noch zusätzlich eine empirische Dispersionskorrektur.¹⁶³ Des Weiteren sind auch viele *hybrid-meta*-GGAs entwickelt worden, die stark unterschiedliche HF-Beimischungen aufweisen, wie z. B. TPSSH¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ (10 %), τ -HCTHhyb¹⁵⁷ (15 %), M06¹⁶⁷ (27 %), B1B95¹⁶⁸ (28 %), BMK¹⁶⁹ (42 %) und M062X¹⁶⁷ (54 %).

2.1.5.7 Range-separated hybrid-GGA/NGA

Bei den gewöhnlichen DFT-Funktionalen treten sogenannte Selbstwechselwirkungsfehler auf, die fälschlicherweise durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit sich selbst auftreten. Dadurch zeigen die Austauschkorrelationspotentiale bei weitreichenden Wechselwirkungen ein falsches asymptotisches Verhalten. Um dieses Problem (größtenteils) zu beheben, muss für große zwischenelektronische Abstände der Anteil des DFT-Austauschs durch den HF-Austausch ersetzt werden (*range-separation*). Der Coulomboperator $\frac{1}{r_{12}}$ setzt sich hierbei aus zwei Termen zusammen, die jeweils auf einer Errorfunktion mit dem Parameter ω basieren:^{154,170}

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (135)$$

Der erste Beitrag erfasst die kurzreichenden (*short-range* = SR) und der Zweite die weitreichenden (*long-range* = LR) Wechselwirkungen, wobei der zwischenelektronische Abstand durch r_{12} definiert ist.¹⁷⁰ Für so einen Ansatz besitzt das Austauschkorrelationsfunktional die folgende allgemeine Form:¹⁵⁴

$$E_{XC}^{RSH} = c_{X,SR} E_{X,SR}^{EHF} + c_{X,LR} E_{X,LR}^{EHF} + (1 - c_{X,SR}) E_{X,SR}^{DFT} + (1 - c_{X,LR}) E_{X,LR}^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (136)$$

Durch die Skalierungsfaktoren $c_{X,SR}$ und $c_{X,LR}$ können die Anteile des HF- und DFT-Austauschs variiert werden. So wird oftmals für $c_{X,SR}$ ein Wert ungleich null gewählt, um den HF-Austausch $E_{X,SR}^{EHF}$ bei kurzreichenden Wechselwirkungen einfließen zu lassen. Der Wert für $c_{X,LR}$ wird gewöhnlich auf eins gesetzt, damit der Selbstwechselwirkungsfehler der

DFT-Funktionale für weitreichende Wechselwirkungen unterdrückt wird.¹⁵⁴ In Abhängigkeit der spezifischen DFT-Funktionale und der jeweiligen Abstände (kurzreichende Wechselwirkung - weitreichende Wechselwirkung) variieren die HF-Austauschbeimischungen der *range-separated hybrid*-GGA/NGA-Funktionale, wie beispielsweise für ω B97¹⁷¹ (0-100 %), ω B97X¹⁷¹ (15.77-100 %), ω B97XD¹⁷² (22.2-100 %), CAM-B3LYP¹⁷³ (19-65 %), LC- ω HPBE^{170,174,175} (0-100 %) und MN12SX¹⁷⁶ (25-0 %, NGA).

2.1.5.8 Double-hybrid

Auf der fünften Stufe der Jakobsleiter (Abbildung 7) befinden sich die DH-Funktionale (*double-hybrid*). Das erste DH-Funktional B2PLYP¹⁷⁷ wurde von Grimme entwickelt. Hierbei wird ein Teil der DFT-Korrelation durch einen Korrelationsbeitrag ersetzt, welcher durch einen störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung (PT2) berechnet wird:¹⁷⁸

$$E_{XC}^{DH} = a_X E_X^{HF} + (1 - a_X) E_X^{DFT} + (1 - a_C) E_C^{DFT} + a_C E_C^{PT2} \quad (137)$$

Der Anteil des PT2-Korrelationsanteils wird durch den Parameter a_C bestimmt, während der Parameter a_X den Anteil des exakten HF-Austauschs repräsentiert.¹⁷⁸ Zwar generieren die DH-Funktionale oftmals sehr genaue Resultate, jedoch ist der erforderliche Rechenaufwand enorm.

2.1.5.9 Dispersion

Ein Problem vieler DFT-Näherungen besteht darin, dass nichtlokale weitreichende Elektronenkorrelationseffekte in Form von Dispersion nicht erfasst werden können. Allerdings gibt es die Möglichkeit, die fehlenden Dispersionsenergien E_{Disp} über Korrekturterme zu berücksichtigen, welche auf empirischen Daten beruhen:¹⁷⁹

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{Disp} \quad (138)$$

Die Dispersionskorrekturen lassen sich mit einer Vielzahl von verschiedenen DFT-Funktionalen kombinieren. Zu den bekanntesten Beispielen zählt der im Jahr 2004 entwickelte Dispersionskorrekturterm von Grimme, welcher in Kombination mit einer DFT-Methode als DFT-D1 gekennzeichnet wird:¹⁷⁹

$$E_{Disp} = -s_6 \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} f_{Dmp}(R_{AB}) \quad (139)$$

Hierbei gibt s_6 einen globalen Skalierungsparameter, M die Atomanzahl, C_6^{AB} den Dispersionskoeffizienten und R_{AB} den Atomabstand von zwei verschiedenen Atomen (A, B) an. Damit keine Probleme für kurze Atomabstände R_{AB} auftreten, wird ein sogenannter Dämpfungsfaktor f_{Dmp} mit dem Parameter α verwendet, wobei R_0 als Summe der van-der-Waals-Radien definiert ist:¹⁷⁹

$$f_{Dmp}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha\left(\frac{R_{AB}}{R_0} - 1\right)}} \quad (140)$$

Des Weiteren wurden die Dispersionskorrekturen in der Vergangenheit mehrmals überarbeitet, wie beispielsweise bei DFT-D2,¹⁸⁰ DFT-D3¹⁸¹ und DFT-D3(BJ),¹⁸² um eine immer bessere Beschreibung der Dispersionswechselwirkungen zu erzielen.

2.1.6 Semiempirische Methoden

Neben den *ab-initio*- und DFT-Methoden können für die quantenchemischen Systemberechnungen auch semiempirische Methoden benutzt werden. Diese basieren zwar auf HF oder DFT, aber benötigen erheblich weniger Rechenaufwand, indem viele elektronische Integrale vernachlässigt oder nur angenähert werden.¹⁸³ Dabei wird versucht, die durch diese starke Vereinfachung entstehenden Fehler mithilfe von empirischen Parametern zu kompensieren, welche im Vorfeld an experimentelle oder theoretische Daten angepasst wurden.¹⁸⁴ In den semiempirischen Methoden werden in der Regel nur die Valenzelektronen bei einem lediglich minimalen Basissatz quantenmechanisch betrachtet. Es wurden viele verschiedene Näherungsmethoden entwickelt, die bestimmte Integrale einer HF-Rechnung vernachlässigen.¹⁸⁵ Hierzu zählen z. B. ZDO (*zero-differential overlap*),¹⁸⁶ CNDO (*complete neglect of differential overlap*),^{187,188} INDO (*intermediate neglect of differential overlap*)¹⁸⁹ und NDDO (*neglect of differential-diatomic overlap*).^{187,190} Eine Verbesserung des letzteren Modells stellt MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*)^{191,192} dar, welches die Grundlage für viele bekannte semiempirische Methoden, wie AM1,¹⁹³ PM3,^{194,195} PM6¹⁹⁶ und PM7¹⁹⁷ ist. Alternativ zu den wellenfunktionsbasierten Methoden gibt es auch die semiempirische DFT-Methode DFTB (*density functional theory-based tight-binding*), die durch Integralnäherungen ein Vielfaches schneller als gewöhnliche DFT-Funktionale ist.¹⁸⁵ Die DFTB-Methode basiert auf einer Taylorreihe der gesamten KS-DFT-Energie.¹³⁷ Es wird angenommen, dass die Referenzelektronendichte ρ_0 durch eine Dichteschwankung ($\rho = \rho_0 + \delta\rho$) gestört ist. Das Austauschkorrelationsfunktional setzt sich aus einer Taylorreihe zusammen:^{185,198}

$$E[\rho] = E^0[\rho_0] + E^1[\rho_0, \delta\rho] + E^2[\rho_0, (\delta\rho)^2] + E^3[\rho_0, (\delta\rho)^3] + \dots \quad (141)$$

In Abhängigkeit der höchsten Ordnung der Dichteschwankung $\delta\rho$, welche in den Berechnungen berücksichtigt wird, kann zwischen DFTB1^{199,200} (= DFTB), DFTB2²⁰¹ (= SCC-DFTB) und DFTB3²⁰²⁻²⁰⁵ unterschieden werden.¹⁹⁸

2.2 Quantenchemische Beschreibung von angeregten Zuständen

Der Grundzustand bezeichnet den Zustand eines Systems mit der geringstmöglichen Energie. Jedoch kann durch eine Energiezufuhr das System in einen angeregten Zustand überführt werden, wodurch ein kurzlebiger offenschaliger Zustand entsteht, welcher im Gegensatz zum Grundzustand nicht ausreichend durch eine einzige elektronische Konfiguration beschrieben wird.²⁰⁶ Trotz der eindeutig anspruchsvolleren mathematischen Herleitung sind heutzutage viele verschiedene quantenchemische Methoden zur Berechnung von angeregten Zuständen verfügbar. Aufgrund des hohen Rechenaufwands ist die quantenchemische Berechnung von großen Systemen nur mit semiempirischen Methoden möglich. Allerdings ist die Mehrzahl dieser Methoden für die Beschreibung des Grundzustands optimiert worden. Die am weitesten verbreitete semiempirische Methode für die Berechnung von angeregten Zuständen ist die ZINDO/S-Methode (*Zerner's intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy*),²⁰⁷⁻²⁰⁹ die häufig nur als INDO/S bezeichnet wird und auf der INDO-Näherung beruht. Die Fockmatrizen $F_{\mu\mu}$, $F_{\mu\nu}$ und $F_{\mu\lambda}$ werden für ein geschlossenschaliges System wie folgt definiert, wobei μ und ν die AOs von Atom A und λ die AOs von Atom B repräsentieren ($A \neq B$):²¹⁰

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{B \neq A} V_{\mu\mu,B} + \sum_{\nu \in A} P_{\nu\nu} \left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} h_{\mu\nu} \right) + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \in B} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (142)$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (3h_{\mu\nu} - \gamma_{\mu\nu}) \quad (143)$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} P_{\mu\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (144)$$

Besteht das System ausschließlich aus Hauptgruppenelementen, umfassen diese drei Indizes einzig s- und p-Atomorbitale. Für das Atom A sind die Einelektronenenergien durch $U_{\mu\mu}$, die Dichtematrix durch $P_{\mu\nu}$ und die Coulomb- und Austauschintegrale durch $\gamma_{\mu\nu}$ bzw. $h_{\mu\nu}$ gegeben. Des Weiteren werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Elektronen von Atom A und dem Atomkern von B durch $V_{\mu\mu,B}$ und das Resonanzintegral durch $\beta_{\mu\lambda}$

berücksichtigt. Für die Beschreibung von angeregten Zuständen wurde die INDO-Näherung durch viele empirische Parameter modifiziert, woraus die INDO/S-Methode entstanden ist.²¹⁰ Durch die Vernachlässigung von vielen Zweielektronenintegralen und die Verwendung eines minimalen Basissatzes können mit INDO/S die angeregten Zustände von Systemen mit hunderten Atomen berechnet werden.²¹¹ Trotz der erheblichen Vereinfachungen werden in vielen Fällen immer noch gute Resultate erzielt.²¹²⁻²¹⁵ Aufgrund der Tatsache, dass INDO/S nur für eine relativ geringe Anzahl von einfach angeregten Zuständen optimiert worden ist, werden die besten Resultate bei energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen erreicht. Da auch keine diffusen Funktionen hinzugezogen wurden, sollten zudem keine Rydberg-Zustände berechnet werden. Eine Optimierung von angeregten Zuständen ist nicht durchführbar, weshalb INDO/S hauptsächlich für die Berechnung von vertikalen angeregten Zuständen verwendet wird.²¹⁰ Basierend auf der INDO/S-Näherung wurde durch Modifizierungen und Neuparametrisierungen die INDO/X-Methode entwickelt, welche verbesserte Anregungsenergien und Oszillatorstärken liefert.²¹⁶ Die INDO/S-Methode ist im Wesentlichen nur für die Berechnung von angeregten Zuständen entwickelt worden. Eine gute Alternative stellen die semiempirischen OMx-Methoden (*orthogonalization-corrected models*)^{217,218} dar, die auf der MDNO-Näherung beruhen und nicht einzig für die angeregten Zustände, sondern auch für die Grundzustände gute Ergebnisse generieren.^{184,219,220} Zwar sind die *ab-initio*-Methoden in der Regel deutlich exakter als die semiempirischen Methoden, aber im Gegenzug beschränkt sich dafür ihre Anwendung lediglich auf kleine Systeme. Die wellenfunktionsbasierten Methoden, die höhere Zustände durch angeregte Slaterdeterminanten miteinbeziehen, können für die Berechnung von elektronischen Anregungen eingesetzt werden. Hierzu zählen in erster Linie die Multireferenzmethoden CASSCF (2.1.4.1), MRCI (2.1.4.2), CASPT2 (2.1.4.3) und NEVPT2 (2.1.4.4), aber auch die *single-reference*-Methoden CI (2.1.3.1) und CC (2.1.3.2). Für die Berechnung von angeregten Zuständen wird oftmals die CC2-Methode benutzt, die eine Näherung zur CCSD-Methode darstellt, weil die Zweifachanregungen nur über einen störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung erfasst werden. Somit ist die CC2-Methode um den Faktor 10 schneller als CCSD und liefert Anregungsenergien und Oszillatorstärken auf MP2-Niveau.^{221,222} Analog zur CC2-Methode verwendet ebenfalls die Polarisationspropagatormethode ADC(2) (*second-order algebraic diagrammatic construction*)²²³⁻²²⁵ einen störungstheoretischen Ansatz und erzeugt in der Regel vergleichbar gute Resultate.^{226,227} Die Grundlage des

ADC-Ansatzes ist die Greensche Funktion eines Vielteilchensystems, mit deren Hilfe inhomogene Differentialgleichungen gelöst werden können.^{228,229} Die Ein- und Zweielektronenpropagatoren bestimmen die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron bzw. zwei korrelierte Elektronen innerhalb eines definierten Zeitabschnittes von einem bestimmten Ort zum anderen bewegen. Demnach geben die Polarisationspropagatoren die zeitliche Entwicklung der Polarisation wieder. Ausgehend von der zeitabhängigen Wellenfunktion des Grundzustands wird die zeitabhängige Dichteschwankung propagiert, welche durch die Wellenfunktion der angeregten Zustände Ψ_n beschrieben wird. Der Polarisationspropagator umfasst somit die Informationen über die angeregten Zustände Ψ_n und ist definiert durch:^{223,230}

$$\Pi_{pq,rs}(\omega) = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | c_q^\dagger c_p | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | c_r^\dagger c_s | \Psi_0 \rangle}{\omega + E_0^N - E_n^N} + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | c_r^\dagger c_s | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | c_q^\dagger c_p | \Psi_0 \rangle}{-\omega + E_0^N - E_n^N} \quad (145)$$

Die Operatoren c_q^\dagger und c_p erzeugen oder annihilieren ein Elektron in den jeweiligen elektronischen Zustand, welcher in der Regel durch kanonische HF-Orbitale repräsentiert wird. Die vertikalen Anregungsenergien sind durch ω gegeben.^{223,230} In analoger Weise zu MP2 kann sowohl die ADC(2)- als auch die CC2-Methode mit dem SCS-Faktor nach Grimme (2.1.3.3) optimiert werden, was zu verbesserten Resultaten bei identischer Rechenzeit führt.²³¹ Ebenso die Berücksichtigung der Dreifachanregungen bei CC3²³² oder ADC(3)²³³ führt in vielen Fällen zu präziseren Anregungsenergien, jedoch nimmt der erforderliche Rechenaufwand bei diesen Methoden erheblich zu.^{221,234} Weitere bekannte *ab-initio single-reference*-Methoden für die Berechnung von angeregten Zuständen sind TD-HF (*time-dependent Hartree-Fock*) und CIS, die nicht nur ausschließlich in der Quantenchemie, sondern ebenfalls auch in der Kernphysik eingesetzt werden. In der Literatur wird daher häufig TD-HF als RPA (*random phase approximation*) und CIS als TDA (*Tamm-Dancoff approximation*) bezeichnet.²²² Allerdings generieren die beiden Methoden im Vergleich zu den moderneren TD-DFT-Methoden (*time-dependent density functional theory*) trotz ähnlicher Rechenzeit zum Teil erheblich ungenauere Ergebnisse.²³⁵ Die gewöhnlichen KS-DFT-Methoden basieren auf den beiden Hohenberg-Kohn-Theoremen (2.1.5.1) und ermöglichen daher lediglich eine zeitunabhängige Beschreibung von Systemen, wie z. B. die Berechnung von Grundzuständen. Das Runge-Gross-Theorem aus dem Jahr 1984 stellt das zeitabhängige Gegenstück zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem dar und ist folglich die Grundlage für den zeitabhängigen

KS-Formalismus von TD-DFT. Dieses Theorem zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der zeitabhängigen Elektronendichte $\rho(r, t)$ und einem zeitabhängigen externen Potential $V(r, t)$, wobei aber noch zusätzlich eine zeitabhängige Funktion $C(t)$ berücksichtigt werden muss. Demnach ist die zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(r, t)$ ein Funktional der Elektronendichte:²²²

$$\Psi(r, t) = \Psi[\rho(t)](t)e^{-i\alpha(t)} \quad \text{mit} \quad \frac{d}{dt}\alpha(t) = C(t) \quad (146)$$

Für die Berechnung von zeitabhängigen Prozessen wird die zeitabhängige Schrödingergleichung verwendet. Der Hamiltonoperator enthält neben den ortsabhängigen Operatoren der kinetischen Energie $\hat{T}(r)$, der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen \hat{V}_{ee} und der Elektron-Kern-Wechselwirkungen \hat{V}_{eK} auch ein zeitabhängiges externes Potential $\hat{V}(t)$:²²²

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r, t) = \hat{H}(r, t)\Psi(r, t) \quad (147)$$

$$\hat{H}(r, t) = \hat{T}(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{eK}(r) + \hat{V}(t) \quad (148)$$

Analog zum zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem muss ebenfalls für TD-DFT das Variationsprinzip gültig sein. Für den Fall, dass $\Psi(r, t)$ die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (147) mit der Anfangsbedingung $\Psi(r, t_0) = \Psi_0(t)$ ist, stellt die Wellenfunktion einen kritischen Punkt des quantenmechanischen Wirkungsintegrals A dar:²²²

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi[\rho](r, t) \left| i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(r, t) \right| \Psi[\rho](r, t) \right\rangle \quad (149)$$

Mithilfe der Eulergleichung ist so die Bestimmung der exakten zeitabhängigen Elektronendichte $\rho(r, t)$ des Systems möglich:²²²

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = 0 \quad (150)$$

In Anlehnung an den zeitunabhängigen KS-Ansatz wird auch für den zeitabhängigen Fall ein nichtwechselwirkendes Referenzsystem mit dem externen Einteilchenpotential $v_S(r, t)$ eingeführt. Die Elektronendichte des realen wechselwirkenden Systems ρ wird so gewählt, dass sie gleich der Elektronendichte des nichtwechselwirkenden Systems ρ_S ist, welches durch eine Slaterdeterminante von einfach besetzten Orbitalen $\phi_i(r, t)$ dargestellt wird:²²²

$$\rho(r, t) = \rho_S(r, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r, t)|^2 \quad (151)$$

Die Orbitale ergeben sich aus der Lösung der zeitabhängigen Einteilchenschrodingergleichung:²²²

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(r, t) \right) \phi_i(r, t) \quad (152)$$

Basierend auf dem zeitabhängigen KS-Ansatz erfolgt die Bestimmung der Anregungsenergien überwiegend mittels der sogenannten *linear-response*-TD-DFT-Theorie. Hierbei wird eine kleine zeitabhängige Störung angewandt, wodurch sich die Orbitale der Slaterdeterminante minimal ändern (lineare Antwort). Die Anregungsenergien ω sind aus der Lösung der nichthermiteschen Eigenwertgleichung zugänglich:²²²

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (153)$$

Die Form dieser Matrixgleichung gilt nicht nur für TD-DFT, sondern auch für TD-HF. Jedoch unterscheiden sich die Definitionen der jeweiligen Matrixelemente:^{222,236}

$$\begin{aligned} \text{TD-DFT: } A_{ia,jb} &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) + (ia|f_{XC}|jb) \\ \text{TD-DFT: } B_{ia,jb} &= (ia|bj) + (ia|f_{XC}|bj) \end{aligned} \quad (154)$$

$$\begin{aligned} \text{TD-HF: } A_{ia,jb} &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) - (ib|ja) \\ \text{TD-HF: } B_{ia,jb} &= (ia|bj) - (ij|ba) \end{aligned} \quad (155)$$

Die besetzten Orbitale werden mit den Indizes i und j und die virtuellen Orbitale mit a und b bezeichnet. Wie in den Gleichungen (154) und (155) zu sehen ist, unterscheiden sich die Matrixelemente von TD-DFT und TD-HF lediglich in den letzten Termen. Für TD-HF handelt es sich hierbei um die lineare Antwort des HF-Austauschs und für TD-DFT um die des Austauschkorrelationspotentials. Analog zur wellenfunktionsbasierten Methode TD-HF kann auch für TD-DFT die Tamm-Dancoff-Näherung verwendet werden, bei der die Matrixelemente B nicht berücksichtigt werden ($B = 0$), was eine enorme Vereinfachung der Eigenwertgleichung (153) bewirkt. Mittels dieser Näherung wird TD-HF zur CIS-Methode überführt, während für TD-DFT die TD-DFT/TDA-Methode erhalten wird.²²² Des Weiteren wird sie oftmals für die Berechnung von angeregten Triplettzuständen mit TD-DFT angewendet.

Der Grund hierfür ist die Triplettinstabilität der Grundzustandswellenfunktion, was zu einer Unterschätzung der Anregungsenergien der Triplettzustände führt. Durch die Tamm-Dancoff-Näherung können diese Instabilitätsprobleme behoben und die Anregungsenergien für die Triplettzustände verbessert werden.^{237,238} Ein weiteres großes Problem von TD-DFT stellt die schlechte Beschreibung von Rydberg- und CT-Zuständen dar, was auf das falsche $\frac{1}{R}$ -Verhalten für große Entfernungen des Kern-Elektron-Abstands (R) zurückzuführen ist.²³⁹ Eine Lösung dieses Problem kann mithilfe von *range-separated*-Hybridfunktionalen (2.1.5.7) erreicht werden, indem die weitreichenden Wechselwirkungen des Coulomboperators mit exaktem HF-Austausch berechnet werden, wodurch die Anregungsenergien korrigiert werden.²⁴⁰

2.3 Offenschalige Systeme

Im Allgemeinen sind offenschalige Systeme sehr reaktive Spezies.^{241,242} Jedoch konnten innerhalb der letzten Jahrzehnte durch chemische Synthesefortschritte, wie durch die Verwendung von bestimmten Liganden oder Substituenten, immer mehr langlebige radikalische Systeme hergestellt werden.²⁴³ Je nachdem wie viele ungepaarte Elektronen ein System im Grundzustand umschließt, werden die Systeme als Monoradikale (häufig auch nur als Radikale), Biradikale (= Diradikale)²⁴⁴ usw. bezeichnet. Zusätzlich weisen elektronisch angeregte Verbindungen einen temporären offenschaligen Zustand auf. Die Spinquantenzahl jedes Elektrons beträgt $S = 0.5$, wobei die magnetische Spinquantenzahl die Werte $m_s = \pm 0.5$ annehmen kann. Die monoradikalischen Verbindungen besitzen eine Spinmultiplizität $(2S + 1)$ von zwei und zeigen demnach immer einen Dublettgrundzustand. Befinden sich allerdings zwei ungepaarte Elektronen in einem System, so liegt in Abhängigkeit der Austauschwechselwirkungen J und der Entfernung r zwischen beiden Elektronen entweder ein Disbiradikal oder ein Biradikal vor. In einem Disbiradikal sind beide Radikale voneinander weit entfernt (Abbildung 8), so dass zwischen ihnen keine Wechselwirkungen ($J = 0$) stattfinden können und demnach zwei Dubletts resultieren. Bei räumlicher Nähe beider ungepaarter Elektronen sind die Wechselwirkungen ausreichend groß ($J \neq 0$), weshalb ein biradikalisches System entsteht, welches im Grundzustand entweder eine offenschalige Singulettkonfiguration S (Spinmultiplizität von eins) oder eine Triplettkonfiguration T (Spinmultiplizität von drei) besitzt.^{242,245}

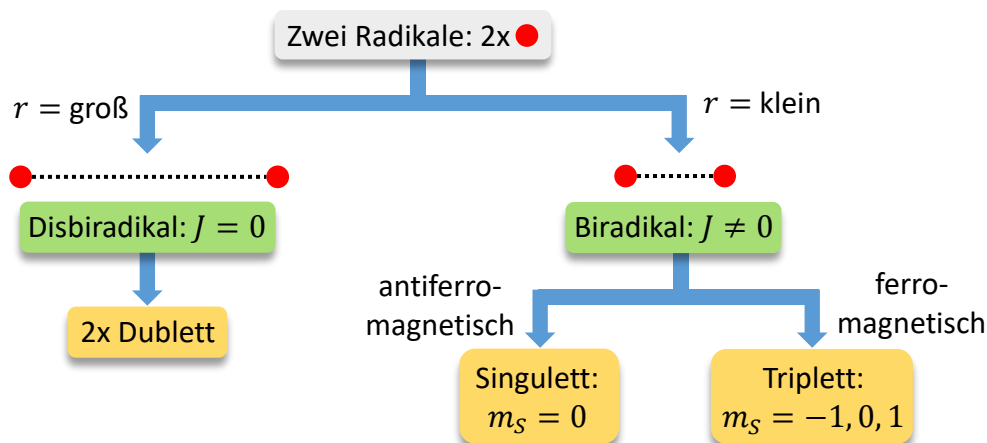


Abbildung 8: Entstehung eines Disbiradikals und Biradikals (offenschaliges Singulett oder Triplett) in Abhängigkeit der Austauschwechselwirkungen J und der Entfernung r beider Radikale.^{242,245}

Die Austauschwechselwirkungen J können mittels Elektronenspinresonanz (ESR) ermittelt werden. So zeigen beispielsweise zwei voneinander isolierte Nitroxidradikalgruppen (R_2N-O^*) in einem Disbiradikal drei Signale im ESR-Spektrum und somit die gleiche Hyperfeinkopplung wie ein Monoradikal. Befinden sich dagegen beide Radikale nahe beieinander, handelt es sich hierbei um eine biradikalische Spezies (Triplett) und es werden fünf Signale im ESR-Spektrum detektiert. Im Gegensatz zum Triplettzustand ist eine offenschalige Singulettkonfiguration wegen $m_s = 0$ ESR-inaktiv.²⁴² Des Weiteren weisen die offenschaligen Singulettzustände eine antiferromagnetische Kopplung und negative Austauschwechselwirkungen J auf, während die Triplettzustände eine ferromagnetische Kopplung und positive Werte für J zeigen.²⁴⁶ Mithilfe von J kann auch die Singulett-Triplett-Energielücke ($\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J$) bestimmt werden.²⁴² In Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften eines biradikalischen Systems wird entweder ein offenschaliger Singulett- oder Triplettgrundzustand bevorzugt. Bei der Aufteilung von zwei Elektronen auf zwei orthogonale Raumorbitale ϕ_1 und ϕ_2 sind insgesamt sechs verschiedene Besetzungsmuster möglich, aus denen sechs unterschiedliche Determinanten ψ_1 bis ψ_6 formuliert werden können (Abbildung 9).^{247,248}

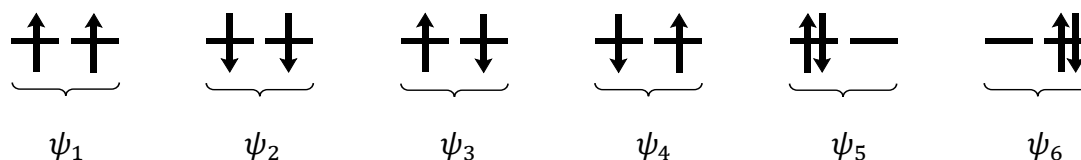


Abbildung 9: Darstellung von sechs verschiedenen Besetzungsmustern und Determinanten ψ_1 bis ψ_6 für die Besetzung von zwei Elektronen in zwei orthogonalen Raumorbitalen ϕ_1 und ϕ_2 .^{247,248}

Die Determinanten ψ_3 und ψ_4 werden linear kombiniert, um die korrekten Eigenfunktionen zum \hat{S}^2 -Operator zu erhalten. Außerdem bildet man zusätzlich eine Linearkombination von ψ_5 und ψ_6 , da diese für entartete Orbitale energiegleich sind.^{247,248}

$$\begin{aligned}
 \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_3 - \psi_4] & \Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_3 + \psi_4] \\
 \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_5 - \psi_6] & \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_5 + \psi_6]
 \end{aligned} \tag{156}$$

Die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 und die linear kombinierten Wellenfunktionen Ψ_3 bis Ψ_6 lassen sich nun in einen Spin- und Raumteil separieren. Während für die Triplettdeterminanten ψ_1 , ψ_2 und Ψ_4 die Spinanteile symmetrisch und die Raumanteile antisymmetrisch sind, ist es für die Singulett determinanten Ψ_3 , Ψ_5 und Ψ_6 genau umgekehrt.^{247,248}

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha(1)\alpha(2)[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)] & m_S &= +1 \\
 \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2)[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)] & m_S &= -1 \\
 \Psi_4 &= \frac{1}{2}([\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \cdot [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]) & m_S &= 0 \\
 \Psi_3 &= \frac{1}{2}([\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \cdot [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]) & m_S &= 0 \\
 \Psi_5 &= \frac{1}{2}([\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \cdot [\phi_1(r_1)\phi_1(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_2(r_2)]) & m_S &= 0 \\
 \Psi_6 &= \frac{1}{2}([\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \cdot [\phi_1(r_1)\phi_1(r_2) + \phi_2(r_1)\phi_2(r_2)]) & m_S &= 0
 \end{aligned} \tag{157}$$

Die Tripletzustände ψ_1 , ψ_2 und Ψ_4 besitzen zwar alle dieselben Energien, aber weisen gleichzeitig unterschiedliche magnetische Spinquantenzahlen ($m_S = +1, -1, 0$) auf, weshalb diese untereinander nicht wechselwirken können. Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplungen finden auch keine Wechselwirkungen zu den Singulettzuständen statt. Da die einzelnen Tripletzustände nicht mit anderen Zuständen wechselwirken, ist deren Energiebestimmung über die Anwendung der Slater-Condon-Regeln verhältnismäßig einfach durchführbar. Zwischen dem Tripletzustand Ψ_4 mit $m_S = 0$ und den Singulettzuständen finden zwar gleichermaßen keine Wechselwirkungen statt, jedoch ist die Betrachtung von Ψ_4 im Hinblick auf die Fragestellung wichtig, unter welchen Voraussetzungen ein Singulett- oder Tripletgrundzustand begünstigt wird. Im Gegensatz zu den Tripletzuständen sind Wechselwirkungen unter den Singulettzuständen Ψ_3 , Ψ_5 und Ψ_6 möglich. Diese Zustände

können auch anhand von zwei orthogonalen lokalisierten (A, B) oder delokalisierten Orbitalen (a, b) beschrieben werden (Abbildung 10).^{247,248}

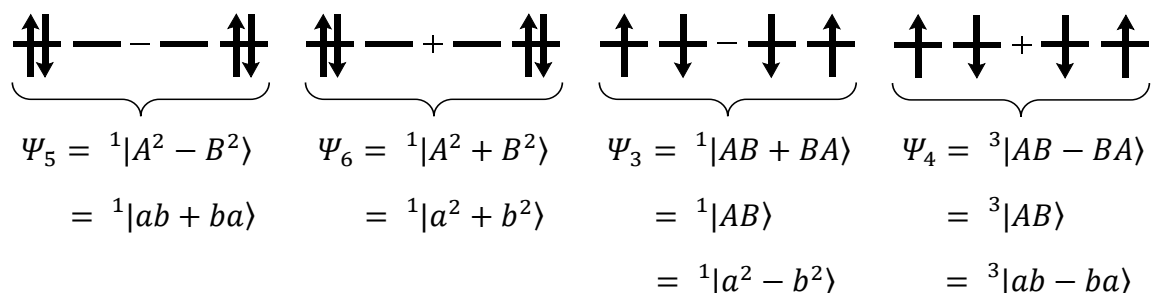


Abbildung 10: Determinanten Ψ_5, Ψ_6, Ψ_3 und Ψ_4 in der Schreibweise für lokalisierte (A, B) und delokalisierte (a, b) Orbitale.^{247,248}

Zwischen den lokalisierten und delokalisierten Orbitalen gilt folgender Zusammenhang, mit denen sie sich ineinander umwandeln lassen:²⁴⁷

$$a = \frac{A - B}{\sqrt{2}} \qquad b = \frac{A + B}{\sqrt{2}} \qquad (158)$$

Am Beispiel eines senkrecht verdrehten Ethenmoleküls können die lokalisierten und delokalisierten Orbitale anschaulich dargestellt werden (Abbildung 11).²⁴⁷

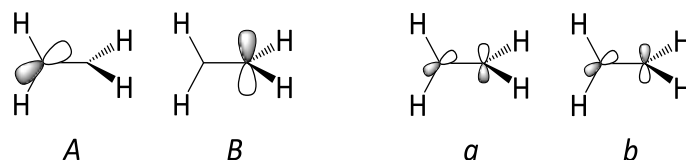


Abbildung 11: Lokalisierte (A, B) und delokalisierte (a, b) Orbitale im senkrecht verdrehten Ethen.

Die Wechselwirkungen zwischen diesen verschiedenen Singulettzuständen lassen sich in der Matrixschreibweise angeben. Die Tabelle 1 zeigt die Matrixelemente für die Verwendung von lokalisierten Orbitalen A und B .²⁴⁷

Tabelle 1: Wechselwirkungen zwischen zwei Elektronen in zwei senkrecht zueinander stehenden lokalisierten Orbitalen A und B .²⁴⁷

Matrix	${}^1 A^2 - B^2\rangle$	${}^1 A^2 + B^2\rangle$	${}^1 AB\rangle$	${}^3 AB\rangle$
${}^1 A^2 - B^2\rangle$	$E(T) + 2K'_{AB}$	δ_{AB}	$\gamma_{\bar{A}B}$	0
${}^1 A^2 + B^2\rangle$	δ_{AB}	$E(T) + 2K'_{AB} + 2K_{AB}$	γ_{AB}	0
${}^1 AB\rangle$	$\gamma_{\bar{A}B}$	γ_{AB}	$E(T) + 2K_{AB}$	0
${}^3 AB\rangle$	0	0	0	$E(T)$

Alle vorkommenden Größen aus der Tabelle 1 sind zur besseren Übersicht in der Tabelle 2 definiert.²⁴⁷

Tabelle 2: Definition der Größen aus Tabelle 1.²⁴⁷

Integrale mit einem Elektron:	
$S_{AB} = \langle A(1) B(1) \rangle = 0$	$h_{AB} = \langle A(1) h(1) B(1) \rangle$
Integrale mit zwei Elektronen:	
$J_{AB} = \left\langle A(1)B(2) \left \frac{e^2}{r_{12}} \right A(1)B(2) \right\rangle$	$K_{AB} = \left\langle A(1)A(2) \left \frac{e^2}{r_{12}} \right B(1)B(2) \right\rangle$
$(AA AB) = \left\langle A(1)A(2) \left \frac{e^2}{r_{12}} \right A(1)B(2) \right\rangle$	
Weitere Größen:	
$\gamma_{AB} = 2h_{AB} + (AA AB)^* + (BB BA)$	$\gamma_{\bar{A}B} = (AA AB)^* - (BB BA)$
$\delta_{AB} = h_{AA} - h_{BB} + \frac{(J_{AA} - J_{BB})}{2}$	$K'_{AB} = \frac{J_{AA} + J_{BB} - J_{AB}}{2}$
$E_0 = h_{AA} + h_{BB} + \frac{J_{AA} + J_{BB}}{4} + \frac{J_{AB}}{2}$	$E(T) = E_0 - K'_{AB} - K_{AB}$

Da die Orbitale A und B zueinander senkrecht stehen, findet keine Orbitalüberlappung statt ($S_{AB} = 0$). Die Abstoßung zwischen den Ladungsdichten von zwei Elektronen gibt das Coulombintegral J_{AB} an, während die Abstoßung zwischen den Überlappungsdichten von zwei Elektronen das Austauschintegral K_{AB} anzeigt. Sowohl J_{AB} als auch K_{AB} nehmen für die Betrachtung von reellen Orbitalen keine negativen Werte an. Das Austauschintegral K_{AB} weist nur in den Fällen große Werte auf, wenn die beiden Orbitale A und B und demnach die beiden Elektronen in räumlicher Nähe sind. Nichtsdestotrotz besitzen K_{AB} und J_{AB} aufgrund der großen räumlichen Distanz der lokalisierten Orbitale deutlich kleinere Werte als K_{ab} und J_{ab} für die entsprechenden delokalisierten Orbitale. Anhand der Störungsparameter γ_{AB} , $\gamma_{\bar{A}B}$ und δ_{AB} kann festgestellt werden, inwieweit sich das System von einem perfekten Biradikal unterscheidet. Dabei geben die Störungsparameter Auskunft über die Wechselwirkung (γ_{AB}), Lokalisation ($\gamma_{\bar{A}B}$) und Elektronegativität (δ_{AB}) zwischen den Orbitalen A und B . Für ein perfektes biradikalisches System finden keine Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen A und B statt, d. h. die Orbitalenergien sind identisch. Demnach sind die Werte für die Störungsparameter $\gamma_{AB} = \gamma_{\bar{A}B} = \delta_{AB} = 0$, wodurch die Außerdiagonalelemente der Matrix in der Tabelle 1 wegfallen. Zusätzlich gilt für das Einelektronenintegral $h_{AA} = h_{BB}$ und für das Coulombintegral $J_{AA} = J_{BB}$. Da $K_{AB} (= K'_{ab})$ und $K'_{AB} (= K_{ab})$ keine negativen Größen sind, zeigt für ein perfektes Biradikal der Triplettzustand $^3|AB\rangle$ die geringste und der Singulettzustand $^1|A^2 + B^2\rangle$ die größte Energie, während die energetische Abfolge von $^1|AB\rangle$ und $^1|A^2 - B^2\rangle$ vom Größenverhältnis von K'_{AB} und K_{AB} abhängt, welches durch die Wahl der Orbitale A und B festgelegt wird:²⁴⁷

$$\begin{array}{llll}
 S_2: & {}^1|A^2 + B^2\rangle & \text{mit} & E(T) + 2K'_{AB} + 2K_{AB} \\
 S_0/S_1: & {}^1|A^2 - B^2\rangle & \text{mit} & E(T) + 2K'_{AB} \\
 S_0/S_1: & {}^1|AB\rangle & \text{mit} & E(T) + 2K_{AB} \\
 T: & {}^3|AB\rangle & \text{mit} & E(T)
 \end{array} \tag{159}$$

Sind die Orbitale vollständig lokalisiert, ist $K'_{AB} \geq K_{AB}$, weshalb gilt, dass normalerweise der S_0 -Zustand durch ${}^1|AB\rangle$ und der S_1 -Zustand durch ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ beschrieben wird. Disbiradikale, die sich praktisch wie zwei getrennte radikalische Systeme verhalten, zeigen keinen Austausch ($K_{AB} = 0$), so dass die beiden Zustände ${}^3|AB\rangle$ und ${}^1|AB\rangle$ ebenso wie die beiden anderen Zustände ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ und ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ dieselben Energien aufweisen. Für axiale Biradikale gilt $K'_{AB} = K_{AB}$, was zu einer Entartung der Zustände ${}^1|AB\rangle$ und ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ führt.²⁴⁷ Erheblich komplizierter werden die Beziehungen zwischen den einzelnen Zuständen für den Fall, dass ein Biradikaloid vorliegt. Als ein Biradikaloid werden biradikalische Verbindungen bezeichnet, bei denen eine starke Kopplung zwischen beiden Radikalzentren stattfindet.²⁴⁹ Das bedeutet, dass die Orbitale entweder untereinander wechselwirken ($\gamma_{AB} \neq 0$) oder unterschiedliche Energien ($\delta_{AB} \neq 0$) aufweisen, wobei aber auch das Eintreten beider Fälle möglich ist. Darüber hinaus gilt im Allgemeinen für die Biradikaloiden die Vereinfachung $\gamma_{\bar{A}B} = \gamma_{\bar{a}b} = 0$. Mit zunehmender Störung verändern sich die Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale (NO) n_1 und n_2 , ausgehend von einem perfekten Biradikal ($n_1 = n_2 = 1$), gegenläufig, bis im Grenzfall der geschlossenschalige Zustand ($n_1 = 2; n_2 = 0$) erreicht wird. Die Biradikaloiden lassen sich in mehrere Klassen unterteilen und nehmen in Abhängigkeit ihrer Symmetrie verschiedene Werte für die Störungsparameter an:²⁴⁷

$$\begin{array}{llll}
 \text{Homosymmetrisches Biradikaloid:} & \delta_{AB} = \gamma_{ab} = 0 & \gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0 & \\
 \text{Heterosymmetrisches Biradikaloid:} & \delta_{AB} = \gamma_{ab} \neq 0 & \gamma_{AB} = \delta_{ab} = 0 & \\
 \text{Nichtsymmetrisches Biradikaloid:} & \delta_{AB} = \gamma_{ab} \neq 0 & \gamma_{AB} = \delta_{ab} \neq 0 & \\
 \text{Perfektes Biradikal:} & \delta_{AB} = \gamma_{ab} = 0 & \gamma_{AB} = \delta_{ab} = 0 &
 \end{array} \tag{160}$$

Dabei kommt es zu einer Mischung von zwei Zuständen, wenn der entsprechende Störungsparameter δ_{AB} oder γ_{AB} nicht null ist. Die positive und die negative Linearkombination repräsentieren verschiedene Singulettzustände, welche unterschiedliche

Energien aufweisen. Für das homosymmetrische Biradikaloid wird die Mischung von ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ und ${}^1|AB\rangle$ durch den Parameter α festgelegt ($\alpha = \frac{1}{2} \arctan \frac{\gamma}{K'}$):²⁴⁷

$$\begin{aligned}
 S_2: \quad & \cos \alpha \, {}^1|A^2 + B^2\rangle + \sin \alpha \, {}^1|AB\rangle & E(T) + K' + 2K + \sqrt{K'^2 + \gamma^2} \\
 S_1: \quad & {}^1|A^2 - B^2\rangle & E(T) + 2K' \\
 S_0: \quad & -\sin \alpha \, {}^1|A^2 + B^2\rangle + \cos \alpha \, {}^1|AB\rangle & E(T) + K' + 2K - \sqrt{K'^2 + \gamma^2}
 \end{aligned} \tag{161}$$

Durch die Zunahme des Störungsfaktors γ kommt es zu einem Energieanstieg des S_2 -Zustands, während die Energie des S_0 -Zustands immer weiter abnimmt, bis bei $|\gamma| = 2\sqrt{K(K + K')}$ der S_0 - und T-Zustand energetisch auf demselben Niveau sind. Bei weiterer Vergrößerung der $|\gamma|$ -Werte ist der S_0 -Zustand stabiler als das Triplett und stellt somit den Grundzustand des homosymmetrischen Biradikaloids dar. Beim heterosymmetrischen Biradikaloid erfolgt die Linearkombination der Zustände ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ und ${}^1|A^2 - B^2\rangle$, wobei deren Mischung durch den Parameter β bestimmt wird ($\beta = \frac{1}{2} \arctan \frac{\delta}{K}$):²⁴⁷

$$\begin{aligned}
 S_2: \quad & \cos \beta \, {}^1|A^2 + B^2\rangle + \sin \beta \, {}^1|A^2 - B^2\rangle & E(T) + 2K' + K + \sqrt{K^2 + \delta^2} \\
 S_0/S_1: \quad & -\sin \beta \, {}^1|A^2 + B^2\rangle + \cos \beta \, {}^1|A^2 - B^2\rangle & E(T) + 2K' + K - \sqrt{K^2 + \delta^2} \\
 S_0/S_1: \quad & {}^1|AB\rangle & E(T) + 2K
 \end{aligned} \tag{162}$$

In Abhängigkeit der relativen Werte von K , K' und δ wird der S_0 -Zustand entweder durch die negative Linearkombination aus ${}^1|A^2 + B^2\rangle$ und ${}^1|A^2 - B^2\rangle$ oder durch ${}^1|AB\rangle$ repräsentiert. Für $|\delta| > 2\sqrt{K'(K' + K)}$ befindet sich der S_0 -Zustand energetisch unterhalb des Triplettzustands. Für ein nichtsymmetrisches Biradikaloid müssen beide Störungsparameter δ und γ gleichzeitig berücksichtigt werden, wodurch die energetische Reihenfolge der gemischten Singulettzustände deutlich komplizierter zu ermitteln ist. Daher wird zur Vereinfachung der Fall eines axialen nichtsymmetrischen Biradikaloids ($K' = K$) angenommen. Die Parameter α und β sind definiert durch:²⁴⁷

$$\alpha = \arctan \frac{\gamma}{\delta} \qquad \beta = \frac{1}{2} \arctan \frac{\sqrt{\delta^2 + \gamma^2}}{K} \tag{163}$$

Der Aufbau der Zustandsfunktionen der jeweiligen Singulettzustände kann durch eine Matrix dargestellt werden:²⁴⁷

$$\begin{pmatrix} S_2 \\ S_1 \\ S_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \sin \beta & \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \\ \cos \alpha \cos \beta & -\sin \beta & \sin \alpha \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} {}^1|A^2 - B^2\rangle \\ {}^1|A^2 + B^2\rangle \\ {}^1|AB\rangle \end{pmatrix} \quad (164)$$

Durch die Berücksichtigung der beiden Störungsparameter δ und γ liegen die Zustände S_0 und S_1 nicht entartet vor:²⁴⁷

$$\begin{aligned} S_2: & E(T) + 3K + \sqrt{K^2 + \delta^2 + \gamma^2} \\ S_1: & E(T) + 2K \\ S_0: & E(T) + 3K - \sqrt{K^2 + \delta^2 + \gamma^2} \end{aligned} \quad (165)$$

Beim Übergang von einem perfekten Biradikal zu einem geschlossenschaligen Molekül nimmt die Störung des Systems immer weiter zu, während der biradikalische Charakter des Systems gleichzeitig abnimmt. Der Biradikalcharakter y kann einen Wert zwischen null (geschlossenschaliger Zustand) und eins (perfektes Biradikal) annehmen. Ein anschauliches Beispiel für die Zunahme des Biradikalcharakters stellt die homolytische Bindungsdissoziation von H_2 dar. Ausgehend vom gebundenen geschlossenschaligen Zustand ($y = 0$) nimmt mit länger werdendem Bindungsabstand die Energielücke zwischen HOMO und LUMO ab, so dass das LUMO immer stärker besetzt wird ($0 < y < 1$), bis bei ausreichender Entfernung beider Atome ein getrenntes biradikalisches System vorliegt ($y = 1$).²⁵⁰ Die homolytische Bindungsspaltung kann jedoch nicht korrekt durch die *spin-restricted*-Methoden (RHF oder RKS-DFT) berechnet werden, da diese nicht in der Lage sind zwei räumlich getrennte Radikale in unterschiedlichen Molekülorbitalen zu beschreiben. Als Folge findet eine deutliche Überschätzung der Dissoziationsenergien statt. Eine qualitativ richtige Beschreibung der homolytischen Bindungsspaltung liefern hingegen die entsprechenden *spin-unrestricted*-Methoden UHF und UKS-DFT. Allerdings findet im Grenzfall eine Spinpolarisation statt, d. h. die α -Spindichte ist an einem H-Atom und die β -Spindichte an einem anderen H-Atom lokalisiert. Des Weiteren sind die Wellenfunktionen beider *unrestricted*-Methoden im Gegensatz zu den *restricted*-Methoden keine Eigenfunktionen des Spinoperators \hat{S}^2 .¹³² Anhand der Größe des Erwartungswertes $\langle \hat{S}^2 \rangle$ kann eine Aussage über das Ausmaß der Spinkontamination getroffen werden. Eine Spinkontamination findet statt, wenn der Erwartungswert von $\langle \hat{S}^2 \rangle$ nicht mehr mit den Spinzuständen übereinstimmt:²⁵¹

$$\langle \hat{S}^2 \rangle > S(S + 1) \quad (166)$$

Die Berechnung des $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wertes für UHF und UKS erfolgt mittels folgender Gleichung, wobei N^α bzw. N^β die Elektronenanzahl und $S_{i\bar{j}}$ die Überlappung der HF- oder KS-Orbitale mit α - bzw. β -Spin angibt:²⁵¹⁻²⁵³

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S + 1) + N^\beta - \sum_{i\bar{j}}^{bes} |S_{i\bar{j}}|^2 \quad (167)$$

$$S = \frac{N^\alpha - N^\beta}{2} \quad S_{i\bar{j}} = \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle \quad (168)$$

Die Spinkontamination C ist eine nichtnegative Zahl ($C \geq 0$) und setzt sich zusammen aus:²⁵²

$$C = \langle \hat{S}^2 \rangle - S(S + 1) = N^\beta - \sum_{i\bar{j}}^{bes} |S_{i\bar{j}}|^2 \quad (169)$$

Für den Fall, dass keine Spinkontamination auftritt, wird bei einem Singulett der Erwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$, bei einem Dublett $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.75$ und bei einem Triplett $\langle \hat{S}^2 \rangle = 2$ erhalten. Weichen dagegen die $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte ab, ist dies auf eine spinkontaminierte Wellenfunktionen zurückzuführen. Die Bedeutung und Auswirkung der Spinkontamination unterscheidet sich aber zwischen UHF und UKS. Bei der HF-Methode wird die Wellenfunktion durch eine Slaterdeterminante angenähert, weshalb mit zunehmender Spinkontamination die Qualität der Ergebnisse stark beeinträchtigt werden können.¹³² Die Slaterdeterminante des allgemeinen KS-Ansatzes entspricht nicht der wahren Wellenfunktion, sondern lediglich der Wellenfunktion des nichtwechselwirkenden Systems. Das bedeutet, dass sich zwar der $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert für UHF und UKS mit derselben Gleichung (167) ermitteln lässt, sich aber $\langle \hat{S}^2 \rangle_{UHF}$ auf das gesamte System bezieht und $\langle \hat{S}^2 \rangle_{UKS}$ allein auf das wechselwirkungsfreie System.²⁵² Darüber hinaus ist der genaue Zusammenhang zwischen $\langle \hat{S}^2 \rangle_{UKS}$ und dem tatsächlichen $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert für einen UKS-Ansatz nicht vollkommen geklärt, da die Bestimmung des $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wertes des wechselwirkenden Systems aufgrund der unbekanntenen Wellenfunktion nicht möglich ist.²⁵⁴ Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden, dass im Allgemeinen die Spinkontamination bei UKS deutlich geringer als bei UHF ist.^{252,255-257} Des Weiteren gibt es ferner die Auffassung, dass eine korrekte KS-Determinante für ein offenschaliges Systems immer spinkontaminiert sein muss, da sie nicht der echten Wellenfunktion entspricht.²⁵⁶ Die Beschreibung von offenschaligen Singulettzuständen mit Methoden, welche nur auf einer

einigen Determinante basieren (z. B. HF oder KS-DFT), erfolgt im Allgemeinen mittels der BS-Näherung (*broken-symmetry*).²⁵⁸⁻²⁶¹ Die beiden BS-HOMOs mit α -Spin (ϕ_H^{BS}) und β -Spin ($\bar{\phi}_H^{BS}$) setzen sich aus einer Mischung der symmetrieadaptierten Molekülorbitale des HOMOs ϕ_H und des LUMOs ϕ_L zusammen:^{250,262}

$$\phi_H^{BS} = \cos \theta \phi_H + \sin \theta \phi_L \quad (170)$$

$$\bar{\phi}_H^{BS} = \cos \theta \phi_H - \sin \theta \phi_L \quad (171)$$

Die Zusammensetzung des BS-Orbitals wird durch den Mischungsparameter θ bestimmt, welcher verschiedene Werte zwischen 0 und $\frac{\pi}{4}$ aufweisen kann. Für die Randbedingungen $\theta = 0$ und $\theta = \frac{\pi}{4}$ nehmen ϕ_H^{BS} und $\bar{\phi}_H^{BS}$ folgende Formen an:^{250,262}

$$\theta = 0: \quad \phi_H^{BS} = \bar{\phi}_H^{BS} = \phi_H \quad (172)$$

$$\theta = \frac{\pi}{4}: \quad \phi_H^{BS} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_H + \phi_L) \equiv a \quad (173)$$

$$\theta = \frac{\pi}{4}: \quad \bar{\phi}_H^{BS} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_H - \phi_L) \equiv b \quad (174)$$

Die magnetischen Orbitale a und b werden auch als lokalisierte natürliche Orbitale (LNO) bezeichnet und entsprechen fast der Form der jeweiligen Atomorbitale φ_A und φ_B . Je nach Größe des Mischungsparameters θ variiert demnach die Form der BS-Orbitale zwischen den Grenzfällen eines Molekülorbitals ($\theta = 0$) oder Atomorbitals ($\theta = \frac{\pi}{4}$). Die BS-Wellenfunktion Ψ_{BS} wird mithilfe von symmetrieadaptierten Determinanten aufgebaut, wobei der Singulettgrundzustand durch $|\psi_G\rangle$, der doppelt angeregte Singulettzustand durch $|\psi_D\rangle$ und der Triplettzustand durch $|\psi_T\rangle$ repräsentiert wird:^{250,262}

$$|\Psi_{BS}^{Sing}\rangle = \cos^2 \theta |\psi_G\rangle + \sin^2 \theta |\psi_D\rangle - \sqrt{2} \cos \theta \sin \theta |\psi_T\rangle \quad (175)$$

$$|\psi_G\rangle = |\phi_H \bar{\phi}_H\rangle \quad |\psi_D\rangle = |\phi_L \bar{\phi}_L\rangle \quad |\psi_T\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_H \bar{\phi}_L\rangle - |\phi_L \bar{\phi}_H\rangle) \quad (176)$$

Für $\theta = 0$ fallen die Terme mit den Determinanten ψ_T und ψ_D weg, d. h. die BS-Wellenfunktion ist äquivalent zur spinadaptierten Wellenfunktion des Singulettgrundzustands, was der Beschreibung eines geschlossenschaligen Systems entspricht. Anderenfalls ($0 < \theta \leq \frac{\pi}{4}$) entsteht durch die Berücksichtigung der beiden anderen Determinanten ψ_T und ψ_D eine spinpolarisierte BS-Wellenfunktion mit einer „gebrochenen“

Symmetrie, d. h. Ψ_{BS} ist bezüglich des Elektronenaustauschs weder symmetrisch noch antisymmetrisch.^{250,262} Die Spinpolarisation der Wellenfunktion führt außerdem dazu, dass der Erwartungswert eines offenschaligen Singulettzustands $\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{Sing}$ nicht null ist. Die Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten Spins werden durch den Heisenberg-Hamiltonoperator \hat{H}_H beschrieben, wobei sich der gesamte Spinoperator \hat{S} durch die Summe der beiden verschiedenen Spinoperatoren \hat{S}_a und \hat{S}_b bildet und das effektive Austauschintegral der beiden Spins mit J_{ab} bezeichnet wird:²⁶²

$$\hat{H}_H = -2J_{ab}\hat{S}_a\hat{S}_b = -2J_{ab}(-\hat{S}^2 + \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2) \quad (177)$$

Mittels des Heisenberg-Hamiltonoperators \hat{H}_H können die Singulettenergie E_H^{Sing} und die Triplettenenergie E_H^{Trip} ermittelt werden:²⁶²

$$E_H^{Sing} = J_{ab}(-\langle \hat{S}^2 \rangle^{Sing} + \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{Sing} + \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{Sing}) \quad (178)$$

$$E_H^{Trip} = J_{ab}(-\langle \hat{S}^2 \rangle^{Trip} + \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{Trip} + \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{Trip}) \quad (179)$$

Die Energiedifferenz zwischen E_H^{Sing} und E_H^{Trip} innerhalb des Heisenberg-Hamiltonoperators ist genauso groß wie die Energiedifferenz zwischen E_{BS}^{Sing} und E^{Trip} . Durch die Annahme, dass die Spindichte des BS-Singulettzustands in etwa der Spindichte des Tripletzustands entspricht ($\langle \hat{S}_a^2 \rangle^{Sing} \cong \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{Trip}$ oder $\langle \hat{S}_b^2 \rangle^{Sing} \cong \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{Trip}$), gilt für das effektive Austauschintegral J_{ab} :²⁶²

$$J_{ab} = \frac{E_H^{Sing} - E_H^{Trip}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{Trip} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{Sing}} = \frac{E_{BS}^{Sing} - E^{Trip}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{Trip} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}^{Sing}} \quad (180)$$

Für den Fall, dass das Resultat exakt ist und keine Spinkontamination sowohl in den Singulett- ($\langle \hat{S}^2 \rangle_{Exakt}^{Sing} = 0$) als auch in Tripletzuständen ($\langle \hat{S}^2 \rangle_{Exakt}^{Trip} = 2$) stattfindet, ergibt sich aus der Differenz der exakten Singulett- und Triplettenenergie der zweifache Wert des effektiven Austauschintegrals J_{ab} :²⁶²

$$E_{Exakt}^{Sing} - E_{Exakt}^{Trip} = 2J_{ab} \quad (181)$$

Im Allgemeinen weist der Tripletzustand nur eine sehr kleine Spinkontamination auf, so dass diese vernachlässigt werden kann. Dagegen ist die Spinkontamination für den BS-Singulettzustand deutlich größer, weshalb diese berücksichtigt werden muss:²⁶²

$$E_{BS}^{Sing} - E^{Trip} = 2J_{ab} - J_{ab}\langle\hat{S}^2\rangle_{BS}^{Sing} \quad (182)$$

Die Anwendung von Gleichung (180) beschränkt sich nicht allein auf den Singulett- und Triplettzustand, sondern kann ebenfalls für andere Spindimere mit einem niedrigen Spin (LS) und einem hohen Spin (HS) angewandt werden. Mit dieser sogenannten Yamaguchi-Gleichung werden durch die AP-Methode (*approximate spin projection*) spinprojizierte Werte für J_{ab} ermittelt, mit denen die Spinkontamination näherungsweise eliminiert werden kann.²⁶²

$$J_{ab} = \frac{E_{BS}^{LS} - E^{HS}}{\langle\hat{S}^2\rangle^{HS} - \langle\hat{S}^2\rangle_{BS}^{LS}} \quad (183)$$

Die spinprojizierte Energie des LS-Zustands (z. B. Singulett) für eine vernachlässigbare Spinkontamination des HS-Zustands (z. B. Triplett) kann auf folgende Weise berechnet werden:²⁶³

$$E_{AP}^{LS} = \alpha E_{BS}^{LS} - \beta E^{HS} \quad (184)$$

$$\alpha = \frac{\langle\hat{S}^2\rangle^{HS}}{\langle\hat{S}^2\rangle^{HS} - \langle\hat{S}^2\rangle_{BS}^{LS}} \quad \beta = \frac{\langle\hat{S}^2\rangle_{BS}^{LS}}{\langle\hat{S}^2\rangle^{HS} - \langle\hat{S}^2\rangle_{BS}^{LS}} \quad (185)$$

Ausgehend von der BS-Wellenfunktion (Gleichung (175)) kann außerdem eine Methode zur Berechnung des Biradikalcharakters eines Systems entwickelt werden. Aus der Orbitalüberlappung T der beiden BS-HOMOs kann die Besetzungszahl n eines natürlichen Orbitals (NO) bestimmt werden.²⁶²

$$T = \langle\phi_H^{BS}|\bar{\phi}_H^{BS}\rangle = \cos^2\theta - \sin^2\theta = \cos 2\theta = n - 1 \quad (186)$$

Als nächstes wird aus der BS-Wellenfunktion durch Spinprojektion der Triplettbeitrag entfernt. Die spinprojizierte Wellenfunktion für einen UHF-Ansatz hat die Form:²⁶²

$$|\Psi_{PUHF}^{Sing}\rangle = \left(\frac{2}{1+T^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1+T}{2}|\phi_H\bar{\phi}_H\rangle - \frac{1-T}{2}|\phi_L\bar{\phi}_L\rangle\right] \quad (187)$$

Die Grundlage für die Berechnung des Biradikalcharakters erfolgt anhand der Gewichtung W_D des Terms des doppelt angeregten Singulettzustands:²⁶²

$$W_D = \left[\left(\frac{2}{1+T^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1-T}{2}\right)\right]^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{2T}{1+T^2}\right) \quad (188)$$

Der Biradikalcharakter y errechnet sich aus der doppelten Gewichtung von W_D und kann direkt aus der Besetzungszahl n des jeweiligen natürlichen Orbitals ermittelt werden:^{262,264,265}

$$y = 2W_D = 1 - \frac{2T}{1 + T^2} = \frac{n^2 - 4n + 4}{n^2 - 2n + 2} \quad (189)$$

Die Definition des Biradikalcharakters y_i kann noch weiter ausgeweitet werden, so dass verschiedene natürliche Orbitale n_{HONO-i} und n_{LUNO+i} betrachtet werden können:^{264,266}

$$y_i = 1 - \frac{2T_i}{1 + T_i^2} \quad \text{mit} \quad T_i = \frac{n_{HONO-i} - n_{LUNO+i}}{2} \quad (190)$$

Der Erwartungswert des Spinoperators für den offenschaligen Singulettzustand im BS-Ansatz $\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}$ entspricht aber aufgrund der Spinkontamination nicht dem exakten Wert:²⁶²

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS} = \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exakt}} + N^\beta - \sum_{ij}^{bes} T_{ij} \cong 1 - T = 2 - n \quad (191)$$

Für ein perfektes offenschaliges Singulettssystem beträgt der $\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}$ -Wert eins und ist im Gegensatz zum Triplet ($\langle \hat{S}^2 \rangle^{Trip} = 2$) und zum geschlossenschaligen Singulett ($\langle \hat{S}^2 \rangle^{Sing} = 0$) keine Eigenfunktion des \hat{S}^2 -Operators. Die Spinkontamination kann mithilfe der Spinprojektionsmethode nach Yamaguchi (Gleichung (183) bzw. (184)) oder anderer Techniken entfernt werden,^{267,268} was in vielen Fällen gute Ergebnisse generiert.^{263,269-271} Nichtsdestotrotz gibt es aber durchaus Beispiele, bei denen durch die Entfernung der Spinkontamination keine zufriedenstellenden Resultate erzielt werden.²⁷² Daher empfiehlt es sich für eine möglichst genaue Beschreibung von offenschaligen Systemen, die Multireferenzmethoden MRCI (2.1.4.2), CASPT2 (2.1.4.3) oder NEVPT2 (2.1.4.4) zu verwenden, welche sowohl die statischen als auch die dynamischen Korrelationseffekte präzise berücksichtigen und dabei keine Spinkontaminationen zeigen.^{273,274} Des Weiteren wurden noch weitere Methoden entwickelt, wie CASDFT,²⁷⁵⁻²⁷⁸ MRCC²⁷⁹⁻²⁸¹ oder DDCI,²⁸²⁻²⁸⁴ die ebenfalls für die Beschreibung von Multireferenzsystemen geeignet sind. Ein großer Nachteil der Multireferenzmethoden ist im Allgemeinen der hohe Rechenanspruch, weshalb nur kleine Systeme berechnet werden können. Daher stellt der BS-Ansatz, insbesondere in Kombination mit DFT-Funktionalen, heutzutage immer noch eine beliebte Methode dar, um große offenschalige Singulettssysteme zu beschreiben.

2.4 Lösungsmittelleffekte

2.4.1 Implizite Lösungsmittelmodelle

Die Verwendung von expliziten Lösungsmittelmolekülen für die Berechnung von Lösungsmittelleffekten bewirkt eine starke Zunahme des Rechenaufwands. Eine kostengünstige Alternative stellen die impliziten Lösungsmittelmodelle dar,²⁸⁵ wobei es viele verschiedene Modellvariationen gibt.²⁸⁶⁻²⁸⁹ In diesen Modellen werden keine expliziten Lösungsmittelmoleküle betrachtet, sondern das implizite Lösungsmittel wird in der Regel durch ein kontinuierliches und polarisierbares Medium dargestellt, welches die makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels abbildet.⁴⁷ Der wichtigste Parameter ist die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, wobei aber auch zusätzlich weitere Parameter wie der Brechungsindex, die Oberflächenspannung, die Acidität und Basizität miteinbezogen werden können.^{47,290} Die gelöste Substanz befindet sich in einer Kavität, welche durch das Kontinuum umschlossen wird. Die durch die Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Kontinuum entstehende freie Solvatationsenergie ΔG_{Solv} setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:^{47,291}

$$\Delta G_{Solv} = \Delta G_{Kav} + \Delta G_{Disp-Rep} + \Delta G_{Elek} \quad (192)$$

Zuerst wird die freie Energie (ΔG_{Kav}) berücksichtigt, die für den Aufbau einer Kavität in einem Lösungsmittel aufgebracht werden muss. Durch die Bildung des Hohlraumes findet eine Oberflächenvergrößerung statt, die folglich eine Energiezunahme bewirkt. Ein weiterer Beitrag ($\Delta G_{Disp-Rep}$) beruht auf der Dispersions- und Repulsionsenergie und führt zu einer Energieabsenkung, ebenso wie die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen (ΔG_{Elek}), die durch die Polarisation zwischen dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz entstehen. In vielen impliziten Lösungsmittelmodellen werden aber anstatt aller drei Beiträge ausschließlich nur der elektrostatische Beitrag ΔG_{Elek} berücksichtigt.⁴⁷ Das liegt daran, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen, insbesondere für polare Lösungsmittel, den wichtigsten Bestandteil der Lösungsmittelleffekte darstellen.²⁹² Schon bereits im Jahr 1920 hatte Born eine Gleichung zur Berechnung von ΔG_{Elek} für die Solvatisierung eines Ions in einer kugelförmigen Kavität eines dielektrischen Mediums formuliert, wobei q die Ionenladung, a den Radius der Kavität und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Kontinuums angibt:²⁹³⁻²⁹⁵

$$\Delta G_{Elek} = -\frac{q^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (193)$$

Durch die Arbeiten von Kirkwood²⁹⁶ und Onsager²⁹⁷ in den 1930er Jahren kann auch ΔG_{Elek} für die Solvatisierung eines ungeladenen Teilchens mit dem Dipolmoment μ in einer Kavität ermittelt werden:⁴⁷

$$\Delta G_{Elek} = -\frac{\mu^2}{a^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) \quad (194)$$

Diese Näherungen wurden immer weiterentwickelt, so dass beispielsweise nicht nur die Berechnung der freien Solvationsenergie für ellipsoide Kavitäten möglich war,²⁹⁸ sondern es wurde auch der klassische Ansatz in einen quantenmechanischen Ansatz überführt.²⁹⁹ Die quantenchemische Berechnung der elektrostatischen freien Energie erfolgt mit den sogenannten SCRF-Methoden (*self-consistent reaction field*), bei denen sich die gelöste Substanz und das Lösungsmittel gegenseitig polarisieren.³⁰⁰ Eine Vielzahl von verschiedenen SCRF-Methoden wurden entwickelt, die sich z. B. in der Beschreibung der Kavität oder der Wechselwirkungen zwischen Kontinuum und gelöster Substanz unterscheiden.²⁹¹ Als eines der wichtigsten Lösungsmittelmodelle gilt das polarisierbare Kontinuumsmodell (PCM). Bei PCM wird die gelöste Substanz mithilfe eines effektiven Hamiltonoperators berechnet, der den Lösungsmiteleinfluss des Kontinuums als elektrostatisches Potential berücksichtigt. Der effektive Hamiltonoperator \hat{H}_{eff} setzt sich aus dem Vakuum-Hamiltonoperator \hat{H}_0 und einem elektrostatischen Lösungsmitteloperator \hat{V}_R zusammen:²⁹²

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{V}_R \quad (195)$$

$$\hat{V}_R = \sum_i q(s_i) \hat{V}(s_i) \quad (196)$$

Die Punktladungen und der elektrostatische Potentialoperator an der Stelle s_i der Kavitätsoberfläche (*tesserae*) werden durch q bzw. \hat{V} angegeben. Aus den Erwartungswerten für \hat{H}_{eff} und \hat{V}_R kann schließlich über folgenden Zusammenhang die elektrostatische Energie G_{Elek} bestimmt werden:²⁹²

$$G_{Elek} = \langle \Psi | \hat{H}_{eff} | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V}_R | \Psi \rangle \quad (197)$$

Bei PCM beruht die Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel auf der Poisson-Gleichung:^{292,301}

$$-\nabla[\varepsilon(r)\nabla V(r)] = 4\pi\rho_M(r) \quad (198)$$

Die Werte für die Ladungsverteilung des gelösten Stoffs $\rho_M(r)$ und für die dielektrische Permittivität $\varepsilon(r)$ hängen von der Position r relativ zur Kavität C ab, wobei $\varepsilon(r) = 1$ für interne Positionen ($r \in C$) und $\varepsilon(r) = \varepsilon$ für externe Positionen ($r \notin C$) gilt. Dadurch vereinfacht sich die Bestimmung des Gesamtpotentials V , welches sich nur noch aus der Summe des Potentialbeitrags des gelösten Stoffs V_M und der Ladungsverteilung der Kavität V_σ zusammensetzt:^{292,301}

$$V(r) = V_M(r) + V_\sigma(r) \quad (199)$$

$$V_\sigma(r) = \int_\Gamma \frac{\sigma(s)}{|r-s|} d^2s \quad \text{mit} \quad \Gamma = \partial C \quad (200)$$

Mit der Bestimmung der Ladungsverteilung $\sigma(s)$ kann die elektrostatische freie Energie berechnet werden:²⁹²

$$G_{Elek} = \frac{1}{2} \int_\Gamma \sigma(s) \left[\int_V \frac{\rho_M(r)}{|r-s|} d^3r \right] d^2s \quad (201)$$

Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurden verschiedene Versionen von PCM entwickelt, die sich in der Formulierung von $\sigma(s)$ unterscheiden. Als erstes Modell wurde 1980 die dielektrische PCM-Variante (D-PCM)³⁰²⁻³⁰⁴ entwickelt, bei der $\sigma(s)$ über folgende Gleichung ermittelt werden konnte, wobei n einen Vektor angibt, der sich am Punkt s der Kavitätsoberfläche befindet und in Richtung des Kontinuums zeigt:²⁹²

$$\sigma(s) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \frac{\partial}{\partial n} (V_M + V_\sigma)_s \quad (202)$$

Die Gleichung (202) kann durch die Einführung eines Integraloperators D^* und eines Identitätsoperators I umformuliert werden:²⁹²

$$\left(2\pi \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} I - D^* \right) \sigma(s) = \frac{\partial}{\partial n} (V_M)_s \quad (203)$$

$$\hat{D}^* \sigma(s) = \int_V \left\{ \frac{\partial}{\partial \hat{n}_s} \frac{1}{|s-s'|} \right\} \sigma(s') d^2s' \quad (204)$$

Eine weitere bekannte Variante des polarisierbaren Kontinuumsmodells ist C-PCM (*conductor-like*),^{305,306} welches in Anlehnung an COSMO (*conductor-like screening model*)^{307,308} entwickelt wurde. Hierbei beträgt die Dielektrizitätskonstante des Kontinuums nicht mehr den spezifischen Wert ε , sondern es wird ein unendlicher Wert ($\varepsilon = \infty$) angenommen, der dem eines idealen Leiters entspricht. Daraus folgt, dass das Gesamtpotential $V(r)$ den Wert null (siehe Gleichung (199)) besitzt, wodurch die Ladungsverteilung an der Kavitätsoberfläche gegeben ist durch:²⁹²

$$S\sigma(s) = -f(\varepsilon)V_M(s) = \int_{\Gamma} \frac{1}{|s-s'|} \sigma(s') d^2s' \quad (205)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + x} \quad (206)$$

Die Skalierungsfunktion $f(\varepsilon)$ beinhaltet einen numerischen Faktor x , der sich in COSMO ($x = 0.5$) und C-PCM ($x = 0$) unterscheidet.²⁹² Als eines der verbreitetsten PCM-Varianten gilt IEF-PCM (*integral equation formalism*),³⁰⁹⁻³¹¹ welches C-PCM und D-PCM durch eine Neuformulierung vereint:²⁹²

$$\left(2\pi \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon - 1} I - D\right) S\sigma(s) = -(2\pi I - D)V_M(s) \quad (207)$$

Ein weiteres Lösungsmittelmodell aus der PCM-Familie ist I-PCM (*isodensity*),³¹² welches die Kavität nicht durch überlappende Sphären, sondern durch eine Isooberfläche beschreibt, die durch die Elektronendichte bestimmt wird. Dies führt in der Regel zu einer verbesserten Konvergenz von I-PCM gegenüber D-PCM. Zwar ist I-PCM nicht selbstkonsistent, aber dafür die Erweiterung SCI-PCM (*self-consistent isodensity*).^{312,313} Mithilfe der verschiedenen polarisierbaren Kontinuumsmodelle (PCM) wird die elektrostatische freie Energie berechnet, allerdings nicht die gesamte freie Solvatationsenergie.^{292,314} Für die Berechnung der fehlenden Energiebeiträge können z. B. die polarisierbaren Kontinuumsmodelle durch die Modelle MST (Miertus-Scrocco-Tomasi)³¹⁵ oder SMD (*universal solvation model based on density*)³¹⁶ erweitert werden. Insbesondere SMD ist ein häufig benutztes implizites Lösungsmittelmodell, welches die Wechselwirkung zwischen der Ladungsdichte des gelösten Stoffs und dem Lösungsmittelkontinuum beschreibt. Im SMD-Modell basiert die Berechnung des elektrostatischen Beitrags auf dem IEF-PCM-Verfahren, wobei optimierte intrinsische Coulombkoeffizienten verwendet werden. Die nichtelektrostatischen Beiträge zur freien

Solvatationsenergie werden anhand von parametrisierten Funktionen ermittelt, welche die atomaren Oberflächenspannungen berücksichtigen.³¹⁶ Ähnlich zu SMD ist das SM8-Lösungsmittelmodell (*universal solvation model*), bei dem hingegen die elektrostatischen Wechselwirkungen auf Grundlage der verallgemeinerten Born-Gleichung bestimmt werden und die gelöste Substanz durch Partialladungen beschrieben wird.^{317,318}

2.4.2 Explizite Lösungsmittelmodelle

In expliziten Lösungsmittelmodellen wird das Lösungsmittel durch einzelne Moleküle dargestellt. Im Gegensatz zu den Kontinuumsmodellen können auf diese Weise spezifische Wechselwirkungen zwischen der gelösten Substanz und den Lösungsmittelmolekülen miteinbezogen werden. Dabei wird theoretisch die Beschreibung des Lösungsmittels immer präziser, je mehr Lösungsmittelmoleküle im System vorliegen, weil dadurch die makroskopischen Lösungsmittleigenschaften besser repräsentiert werden. Wegen des immensen rechentechnischen Aufwands werden die Lösungsmittelleffekte beispielsweise bei großen biochemischen Systemen überwiegend mit molekularmechanischen Methoden berechnet, die zwar in der Regel ungenauer aber dafür deutlich kostengünstiger als die quantenchemischen Methoden sind. Bei den MM-Methoden werden die Elektronen des Systems nicht explizit behandelt, sondern stattdessen wird jedes Atom mit seinen Atomkernen und Elektronen als einzelnes Teilchen simuliert. Durch diese vereinfachte klassische Betrachtung beschränkt sich der Einsatz von molekularmechanischen Methoden auf einfache Berechnungen, bei denen keine starken elektronischen Effekte auftreten. Im Prinzip werden die Atome als eine geladene Kugel beschrieben, wobei die (Partial-)Ladung und der Radius durch theoretische Berechnungen oder experimentelle Werte festgelegt werden. Zwischen gebundenen Atomen werden die Wechselwirkungen durch klassische Potentiale wie z. B. durch eine Feder dargestellt. Für die Bestimmung der potenziellen Energien werden verschiedene Parameter verwendet, welche auch als Kraftfelder bezeichnet werden.⁵⁷ Zu den bekanntesten Beispielen zählen unter anderem die AMBER-Kraftfelder (ff14SB,³¹⁹ ff99SB,³²⁰ ff99,³²¹ ff94),³²² die innerhalb der letzten Jahrzehnte immer weiter verbessert wurden und für die Berechnung von biologischen Systeme optimiert sind. Weitere bekannte Kraftfelder mit breiten Anwendungsgebieten sind UFF,³²³ CHARMM³²⁴⁻³²⁶ oder MMFF.³²⁷ Die Gesamtenergie E_{MM} eines Systems berechnet sich aus der Summe der Dehnungs-, Biegungs- und Torsionspotentiale sowie aller nichtbindenden Potentiale, zu denen die elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen und die van-der-Waals-Kräfte zählen.⁵⁷

$$E_{MM} = E_{Dehnung} + E_{Biegung} + E_{Torsion} + E_{Nichtbind} \quad (208)$$

Die Kraftfelder werden häufig für molekulardynamische Modellierungen von großen Systemen benutzt. Mithilfe der Molekulardynamik (MD) ist es möglich, die räumlichen Bewegungen von Atomen und Molekülen eines Systems innerhalb eines bestimmten Zeitraums zu simulieren. In der klassischen Molekulardynamik werden alle Elektronenbewegungen vernachlässigt, woraus folgt, dass die Gesamtenergie allein von den Kernpositionen abhängt. Die eindimensionale Bewegung eines Teilchens X_T mit der Masse m_T und der Kraft F_{X_T} innerhalb eines Zeitschrittes t kann mittels des zweiten Newtonschen Gesetzes berechnet werden.³²⁸

$$\frac{d^2 X_T}{dt^2} = \frac{F_{X_T}}{m_T} \quad (209)$$

Durch die Bestimmung der Trajektorien aus den Differentialgleichungen der verschiedenen Teilchen können die einzelnen Positions- und Geschwindigkeitsveränderungen pro Zeitschritt δt ermittelt werden. Bei den unterschiedlichen Bewegungen der Teilchen ändern sich ihre gegenseitigen Wechselwirkungen und infolgedessen auch die einzelnen Kräfte F pro Teilchen. Wegen der gekoppelten Teilchenbewegungen werden die Bewegungsgleichungen durch Integration für verschiedene Zeitschritte gelöst. In der klassischen Molekulardynamik werden hierzu die Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen der Teilchen in einer Taylorreihe entwickelt und diese mit algorithmischen Verfahren gelöst.³²⁸ Die Berechnungen von MD-Simulationen sind sehr rechenintensiv, so dass zumeist nur Kraftfelder oder semiempirische Methoden (2.1.6) verwendet werden. Nichtsdestotrotz liefern MD-Simulationen wertvolle Informationen, wie sich beispielsweise die Wechselwirkungen zwischen den expliziten Lösungsmittelmolekülen und dem gelösten Stoff im zeitlichen Verlauf entwickeln. Die rechenintensiven quantenchemischen Methoden werden dagegen des Öfteren in sogenannten Supermolekülberechnungen angewandt. Hierbei werden makroskopische Systeme, wie z. B. Lösungsmittel- oder Kristallsysteme, durch eine geringe Anzahl von Molekülen dargestellt, die jedoch alle mit derselben quantenchemischen Methode berechnet werden. Die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle bzw. die Größe dieses Clusters folgt dabei keinen bestimmten Regeln. Im Gegensatz zu den Kontinuumsmodellen ermöglichen die Supermolekülmodelle eine präzise Beschreibung der kurzreichenden Wechselwirkungen, wodurch die strukturellen Ausrichtungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen und

Hyperpolarisierbarkeiten von Molekülen berücksichtigt werden können.²⁹¹ Demnach werden die Supermolekülmodelle für die Berechnung von Lösungsmittleinflüssen^{329,330} und nichtlinearen optischen (NLO)³³¹⁻³³³ Effekten benutzt. Ein Nachteil der Supermolekül Näherung besteht darin, dass aufgrund der geringen Molekülanzahl weitreichende Wechselwirkungen, wie z. B. Dipol-Dipol-Kräfte, nicht optimal erfasst werden.²⁹¹

2.4.3 Hybridmodelle

Um gleichzeitig sowohl die kurz- als auch die weitreichenden Wechselwirkungen in die quantenchemischen Berechnungen miteinzubeziehen, können die impliziten und expliziten Lösungsmittelmodelle in einem Hybridansatz vereint werden. Oftmals werden hierbei einfach verschiedene Supermolekül- und Kontinuumsmodelle miteinander kombiniert.³³⁴⁻³³⁷ Zu den bekanntesten Hybridmodellen zählt die QM/MM-Näherung,^{50,51} welche zwar vorwiegend für die Berechnung von biologischen Systemen eingesetzt wird,³³⁸⁻³⁴¹ sich aber gleichermaßen bestens zur Beschreibung von Festkörpersystemen³⁴²⁻³⁴⁵ und expliziten Lösungsmittelmolekülen³⁴⁶⁻³⁴⁹ eignet. Im QM/MM-Ansatz wird das Gesamtsystem (*full*) in ein inneres (*in*) und in ein äußeres (*out*) Teilsystem unterteilt (Abbildung 12).³⁵⁰

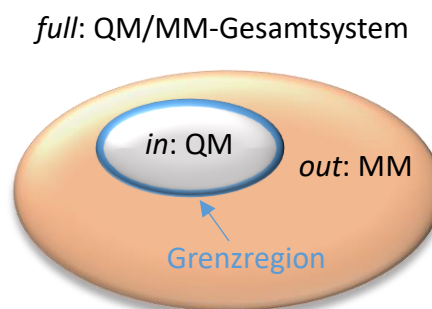


Abbildung 12: Innerer (*in*) QM-Teil und äußerer (*out*) MM-Teil eines QM/MM-Gesamtsystems (*full*).³⁵⁰

Der chemisch wichtigere Teil des Systems umfasst beispielsweise den gelösten Stoff oder das aktive Zentrum eines Enzyms und wird mit einer quantenmechanischen Methode berechnet. Der verbleibende Teil (z. B. Lösungsmittelmoleküle) außerhalb des inneren Systems repräsentiert die Umgebung und wird nur über ein Kraftfeld (MM) berücksichtigt.³⁵⁰ Zwischen dem QM- und MM-System befindet sich eine Grenzregion, die je nach verwendeter QM/MM-Methode unterschiedlich beschrieben wird. Wenn sich die Grenze zwischen dem QM- und MM-Teil innerhalb einer kovalenten Bindung befindet, werden meistens zusätzliche Linkatome zur Absättigung des QM-Systems benutzt.³⁵¹ Für die Berechnung der QM/MM-Energie gibt es zwei unterschiedliche Ansätze.³⁵² Im additiven QM/MM-Schema wird

das äußere Teilsystem mit einem Kraftfeld und das innere Teilsystem, inklusive der Linkatome (*link*), mit einer quantenmechanischen Methode berechnet, während die Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilsystemen durch einen QM-MM-Kopplungsterm erfasst werden:³⁵⁰

$$E_{QM/MM}^{add}(full) = E_{MM}(out) + E_{QM}(in + link) + E_{QM-MM}(in, out) \quad (210)$$

$$E_{QM-MM}(in, out) = E_{QM-MM}^{Bind} + E_{QM-MM}^{vdW} + E_{QM-MM}^{Elek} \quad (211)$$

Der Kopplungsterm umschließt im Allgemeinen die Bindungs-, van-der-Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen an der Grenzregion zwischen beiden Subsystemen, wobei der genaue Ausdruck innerhalb der verschiedenen additiven Methoden variiert. Alternativ kann die QM/MM-Gesamtenergie genauso über einen subtraktiven Ansatz ermittelt werden:³⁵⁰

$$E_{QM/MM}^{sub}(full) = E_{MM}(full) + E_{QM}(in + link) - E_{MM}(in + link) \quad (212)$$

Im Gegensatz zur additiven Variante wird in der subtraktiven Variante das gesamte System (*full*) mit MM berechnet, während die quantenmechanische Berechnung des inneren Subsystems in beiden Varianten identisch ist. Damit der innere Teil nicht zweifach erfasst wird, muss von der Energie des gesamten MM-Teils (*full*) die Energie des inneren MM-Teils subtrahiert werden.³⁵⁰ Ein Beispiel eines subtraktiven QM/MM-Ansatzes ist beispielsweise die IMOMM-Methode (*integrated molecular orbital and molecular mechanics*),³⁵³ auf deren Grundlage die IMOMO-Methode (*integrated molecular orbital and molecular orbital*)³⁵⁴⁻³⁵⁶ mit einem QM1/QM2-Ansatz entwickelt wurde, mit dem die Grenzregion auf QM- anstatt MM-Niveau berechnet werden kann. Die Ansätze beider Methoden wurden zur bekannten ONIOM-Methode (*our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*)³⁵⁷ vereint. Bei ONIOM kann das Gesamtsystem in theoretisch beliebig viele Schichten unterteilt werden, wobei jede Schicht entweder mit einer QM- oder MM-Methode berechnet wird. In der praktischen Anwendung werden hingegen überwiegend nur zwei oder drei Subsysteme definiert. Für z. B. einen 2-Schichtenansatz wird das gesamte System (*full*) als *real* und der innere Bereich (*in + link*) als *model* bezeichnet, wobei für jede weitere Schicht entsprechend auch weitere *model*-Systeme hinzukommen. Die ONIOM-Gesamtenergien können mithilfe der folgenden Gleichungen ermittelt werden:³⁵⁸

$$E_{QM/MM}^{ONIOM} = E_{QM/MM}^{IMOMM} = E_{MM}(real) + E_{QM}(model) - E_{MM}(model) \quad (213)$$

$$E_{QM1/QM2}^{ONIOM} = E_{QM1/QM2}^{IMOMO} = E_{QM2}(real) + E_{QM1}(model) - E_{QM2}(model) \quad (214)$$

$$E_{high/low}^{ONIOM} = E_{low}(real) + E_{high}(model) - E_{low}(model) \quad (215)$$

Für die Energiebestimmung einer ONIOM-Rechnung mit n -Schichten sind insgesamt $2n-1$ Rechnungen nötig, wobei die Qualität (*level*) der Methode (i) für $i = 1$ am höchsten (*high-level*) und für $i = n$ am niedrigsten (*low-level*) ist:³⁵⁷

$$E_n^{ONIOM} = \sum_{i=1}^n E[level(i), model(n+1-i)] - \sum_{i=2}^n E[level(i), model(n+2-i)] \quad (216)$$

Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem QM- und MM-Bereich können auf verschiedene Weisen beschrieben werden. Das mechanische Einbettungsschema (ONIOM-ME)^{359,360} ist die einfachste und zugleich schnellste Methode, bei der die Wechselwirkungen rein klassisch betrachtet werden, d. h. es werden nur fixierte Punktladungen der Atome miteinbezogen und in der QM-Rechnung sind die Polarisierungseffekte der MM-Umgebung nicht enthalten. Dagegen werden diese Polarisierungseffekte im elektronischen Einbettungsschema (ONIOM-EE)^{361,362} berücksichtigt, wodurch die Kopplung auf QM- anstatt MM-Niveau bestimmt wird, was in der Regel zu einer deutlichen Verbesserung der Resultate führt. Eine noch exaktere Beschreibung ermöglicht die polarisierte Einbettung (ONIOM-PE),³⁶³ bei der zusätzlich zum elektronischen Einbettungsschema das MM-System durch die QM-Region polarisiert wird. Im QM1/QM2-Ansatz kann das mechanische oder elektronische Einbettungsschema benutzt werden, wobei letzteres zwar etwas präziser ist, aber nur selten verwendet wird.^{364,365} Darüber hinaus kann die ONIOM-Methode auch noch zusätzlich mit expliziten (ONIOM-XS)^{366,367} oder impliziten (ONIOM-PCM)^{368,369} Lösungsmittelmodellen erweitert werden. Neben Grundzuständen können mit ONIOM ebenfalls angeregte Zustände berechnet werden. Dies ist insbesondere für große Systeme interessant, bei denen die komplette Beschreibung mit einer einzigen qualitativ hochwertigen QM-Methode wegen des immensen Rechenaufwands nicht möglich ist. Die Berechnung der angeregten Zustände erfolgt entsprechend der Gleichung (215), allerdings werden anstelle der Grundzustandsenergien die jeweiligen Energien der angeregten Zustände eingesetzt.³⁵⁸

$$E_{ONIOM}^{AZ} = E_{low}^{AZ}(real) + E_{high}^{AZ}(model) - E_{low}^{AZ}(model) \quad (217)$$

Um die Oszillatorstärke f_{ONIOM} im ONIOM-Ansatz zu berechnen, müssen zuerst die Übergangsenergie ΔE_{ONIOM} und die Dipolstärke D_{ONIOM} ermittelt werden, wobei das Letztere sich aus den jeweiligen integrierten Übergangsdipolmomenten $(\mu_i^{ONIOM})_{0k}$ zwischen den Zuständen 0 und k mit der Koordinate i zusammensetzt:³⁷⁰

$$f_{ONIOM} = \frac{2}{3} \Delta E_{ONIOM} D_{ONIOM} \quad (218)$$

$$D_{ONIOM} = \sum_i (\mu_i^{ONIOM})_{0k} (\mu_i^{ONIOM})_{k0} \quad \text{mit} \quad i = x, y, z \quad (219)$$

Näherungsweise kann die ONIOM-Oszillatorstärke über die einzelnen Oszillatorstärken der jeweiligen separaten Schichten bestimmt werden, wodurch keine Integration der Übergangsdipolmomente erforderlich ist:³⁷⁰

$$\tilde{f}_{ONIOM} = f_{low}(real) + f_{high}(model) - f_{low}(model) \quad (220)$$

3 Ziel der Arbeit

Der Kernpunkt dieser Arbeit umfasst die quantenchemische Untersuchung von CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkenen, deren Boratome durch eine ungesättigte Alkylbrücke (C_2R_2) voneinander getrennt sind. Das Ziel ist es als erstes durch Benchmarkrechnungen ein geeignetes DFT-Funktional zu bestimmen, mit dem eine möglichst präzise Beschreibung dieser Systeme möglich ist. Hierzu werden jeweils drei verschiedene CAAC- und NHC-stabilisierte Systeme ausgewählt. In Abhängigkeit der Substituenten an der Alkylbrücke weisen die Kristallstrukturen der CAAC-Systeme entweder eine verdrehte (für $R = Et, Me$) oder planare (für $R = H$) Form auf. Mittels quantenmechanischer Methoden soll untersucht werden, ob sterische oder elektronische Eigenschaften für die Präferenz einer bestimmten Anordnung verantwortlich sind. Daher werden sowohl bei den CAAC- als auch bei den NHC-stabilisierten Systemen die großen voluminösen Gruppen an den Diborylalkenen durch Kleinere ersetzt, so dass sterische und elektronische Effekte getrennt voneinander betrachtet werden können, was ein präziseres Verständnis dieser Systeme ermöglicht. Des Weiteren zeigten in den experimentellen Untersuchungen die verdrehten CAAC-stabilisierten Systeme als Grundzustandskonfiguration einen offenschaligen Singulett anstelle eines Triplettts. Die Ursache für die Ausbildung einer biradikalischen Singulettkonfiguration soll quantenchemisch geklärt werden. Darüber hinaus soll geprüft werden, inwieweit sich Lösungsmittelleffekte auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Diborylalkene auswirken.

Ein weiterer Fokus liegt in der quantenchemischen Analyse eines zyklisch angeordneten Perylenbisimid-Trimersystems. Die zugehörigen drei experimentellen Absorptionsspektren in einer PMMA-Matrix (bei 1.2 K) zeigten in Abhängigkeit des Polarisationswinkels ($60^\circ, 120^\circ, 180^\circ$) stets zwei verschiedene Peaks anstelle von genau drei Peaks. Mithilfe von quantenchemischen Methoden soll der Grund für die außergewöhnliche Charakteristik dieser Anregungsspektren gefunden werden. Im Vorfeld wird anhand von verschiedenen PBI-Dimer-Modellsystemen geprüft, ob kostengünstige semiempirische Methoden zur korrekten Beschreibung der angeregten Zustände ausreichend sind oder ob exaktere aber zugleich rechenintensivere Methoden für diese Berechnungen unumgänglich sind. Diese gewonnenen Erkenntnisse werden auf das PBI-Trimersystem übertragen. Im Anschluss wird der Einfluss der geometrischen Anordnung der drei PBI-Einheiten innerhalb des Trimers auf die energetische Lage der angeregten Zustände analysiert. Zusätzlich wird mittels impliziter und expliziter

Lösungsmittelmodelle untersucht, in welchem Ausmaß die Umgebung (PMMA-Matrix) des Trimers einen Effekt auf dessen angeregte Zustände ausübt. Darüber hinaus wird auch der Temperatur- und Substituenteneinfluss genauer durchleuchtet.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befasst sich mit der quantenchemischen Untersuchung des Moleküls Azulen, welches besondere photophysikalische Eigenschaften aufweist. Mithilfe von impliziten und expliziten Lösungsmittelmodellen soll ein besseres Verständnis der Lösungsmittelleffekte auf die angeregten Zustände erlangt werden. Dabei werden die Ergebnisse dieser Modelle miteinander verglichen und die Unterschiede herausgearbeitet.

Abschließend wird die reversible kovalente Inhibition der Cysteinprotease Rhodocain durch modifizierte Naphthoquinone quantenchemisch analysiert. Um einen genaueren Einblick in den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu erhalten, werden die Reaktionsenergien für die Reaktanten und für die möglichen Reaktionsprodukte bestimmt. Zusätzlich wird auch der Einfluss des Wassers auf die Reaktionsenergien durch ein implizites Lösungsmittelmodell berücksichtigt.

4 Diborylalkene

Viele Verbindungen des Elements Bor besitzen außergewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften. Diese sind oftmals auf das unbesetzte p-Orbital und auf den Elektronenmangel des Bors zurückzuführen. Eine wichtige Verbindungsklasse stellen hierbei die bororganischen Verbindungen (Organoborane)^{371,372} dar, die in der Synthesechemie als Reagenzien oder Intermediate, wie beispielsweise in Kreuzkupplungen³⁷³ oder Hydroborierungen,^{374,375} von großer Bedeutung sind. Die besonderen und vielfältigen Eigenschaften der Borverbindungen ermöglichen einen breiten Anwendungsbereich. So spielen Borverbindungen neben der Funktionalisierung von organischen Verbindungen zugleich eine immer stärker werdende Rolle für medizinische Anwendungen³⁷⁶⁻³⁷⁸ oder für Umwandlungs- und Speicherungsprozesse von Energie.³⁷⁹ Hierzu zählt z. B. die Entwicklung von organischen Leuchtdioden (OLEDs),³⁸⁰⁻³⁸³ Batterien³⁸⁴⁻³⁸⁶ und Wasserstoffspeichern.³⁸⁷⁻³⁹⁰

Im Vergleich zur organischen Chemie bietet die Borchemie eine wesentlich eingeschränktere Verbindungsvielfalt, was auf die geringere Stabilität der Borsysteme zurückzuführen ist. Im Allgemeinen stellt die Knüpfung von Bor-Bor-Bindungen und insbesondere der Aufbau von Bor-Bor-Mehrfachbindungen ein großes Problem dar. Zwar ist die Bildungsenthalpie einer homonuklearen Bindung zwischen zwei Boratomen nur etwas niedriger als zwischen zwei Kohlenstoffatomen, aber dafür zeigt die heteronukleare Bindung eines Boratoms zu Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff eine höhere Stabilität, wodurch der Aufbau von B-B-Bindungen erschwert wird. Zusätzlich sind die unbesetzten p-Orbitale der Boratome für einen nukleophilen Angriff anfällig, was einen Bindungsbruch begünstigt. Diese Probleme führen dazu, dass die Synthese von Borsystemen, verglichen mit den auf Kohlenstoff basierenden Verbindungen, erheblich komplexer ist. Während für die Knüpfung von zwei Kohlenstoffatomen eine Vielzahl verschiedenster Methoden zur Verfügung stehen, sind die Synthesemöglichkeiten für die Bildung von Bor-Bor-Bindungen weitaus begrenzter.³⁹¹ Nichtsdestotrotz gelang die erste Knüpfung einer B-B-Bindung bereits im Jahr 1925 durch die Reaktion von BCl_3 zu B_2Cl_4 (Abbildung 13, *links*).³⁹² Allerdings konnte erst 82 Jahre später die Bildung einer Doppelbindung zwischen zwei Boratomen realisiert werden (Abbildung 13, *Mitte*).³⁹³ Im Jahr 2012 wurde schließlich durch Braunschweig *et al.* die erste bei Raumtemperatur stabile Verbindung mit einer B-B-Dreifachbindung synthetisiert, was für lange Zeit ein großes Ziel in der Borchemie darstellte (Abbildung 13, *rechts*).^{394,395}

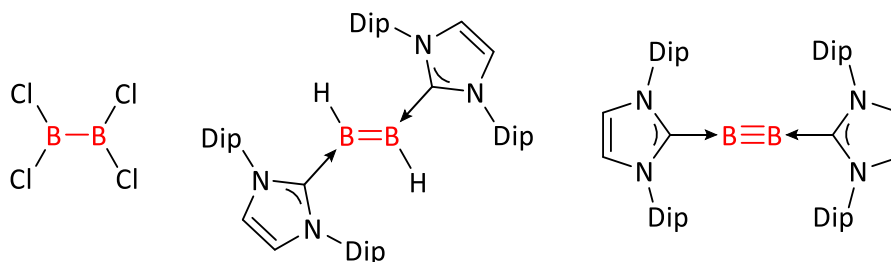


Abbildung 13: Ein- (*links*), Zwei- (*Mitte*) oder Dreifachbindung (*rechts*) zwischen zwei Boratomen.³⁹¹

Zur Stabilisierung von hochreaktiven Hauptgruppenmolekülen, wie z. B. von Borsystemen mit einer B-B-Doppel- oder Dreifachbindung (Abbildung 13, *Mitte*, *rechts*), hat sich die Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) innerhalb der letzten Jahrzehnte bewährt.³⁹⁶ Obwohl bereits vor über 100 Jahren die Existenz von Carbenen vermutet wurde,^{397,398} konnte der spektroskopische Nachweis erst 1959 erbracht werden.³⁹⁹ Für eine lange Zeit spielten die Carbene nur als Intermediate in chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle.⁴⁰⁰⁻⁴⁰² Die Synthese eines ersten NHC-stabilisierten Metallkomplexes konnte schließlich im Jahr 1968 verwirklicht werden,⁴⁰³ wobei erst 1991 die Isolierung eines freien NHCs durch die Arbeiten von Arduengo *et al.* gelang (Abbildung 14).⁴⁰⁴

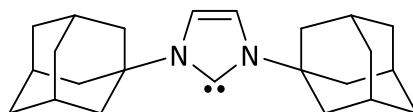


Abbildung 14: Erstes stabiles NHC (1,3-diadamantyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylidene).^{404,405}

Am Beispiel des adamantylsubstituierten NHCs (Abbildung 14) lassen sich die elektronischen Eigenschaften der NHCs gut erklären.⁴⁰⁶ Die NHCs besitzen für die kinetische Stabilisierung voluminöse Gruppen am Stickstoff, welche die Dimerbildung über das Wanzlick-Gleichgewicht erschweren.⁴⁰⁷ In Abhängigkeit des Substituenten am Stickstoff variieren die elektronischen Eigenschaften der NHCs, wie beispielsweise die Nukleophilie,⁴⁰⁸ was wiederum zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Verbindungen führt. So zeigen diese je nach N-Substituent unter anderem veränderte Reaktivitäten⁴⁰⁹ oder Reaktionen.⁴¹⁰ Die Stickstoffatome innerhalb des NHC-Ringes spielen für die elektronische Stabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms eine zentrale Rolle. Zum einen führt der σ -elektronenziehende (-I-Effekt) Charakter des Stickstoffs zu einer Abnahme der HOMO-Energie. Zum anderen erfolgt durch seine π -elektronenschiebenden (+M-Effekt) Eigenschaften eine Stabilisierung des LUMOs.⁴⁰⁷ Die sich am Rückgrat befindlichen Substituenten der NHCs beeinflussen nicht nur die elektronischen, sondern auch die

sterischen Eigenschaften der NHCs, was eine Auswirkung auf das katalytische Verhalten der NHC-stabilisierten Verbindungen hat.⁴¹¹⁻⁴¹³ Darüber hinaus ist es keine Notwendigkeit, dass die NHCs einen aromatischen Charakter aufweisen. Im Gegensatz zum gesättigten NHC führt aber ein ungesättigtes Rückgrat zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Carbens⁴¹⁴ und somit zu einer Änderung der Reaktivität von NHC-stabilisierten Systemen.⁴¹⁵⁻⁴¹⁷ Die Reaktivität wird außerdem durch die Größe des Ringsystems beeinflusst. Dabei konnte beispielsweise an bestimmten NHC-stabilisierten Palladiumkomplexen gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität mit zunehmender Ringgröße erheblich steigt.⁴¹⁸ Die ringartige Struktur der NHCs unterstützt außerdem die Ausbildung der Singulettkonfiguration, da durch das starre Ringsystem das Carbenkohlenstoffatom in eine sp^2 -ähnliche Anordnung gezwungen wird.⁴⁰⁷ Aufgrund der hohen strukturellen Vielfalt der NHCs⁴¹⁹ (Abbildung 15) wurden innerhalb der letzten Jahrzehnte unzählige NHC-stabilisierte Verbindungen hergestellt.

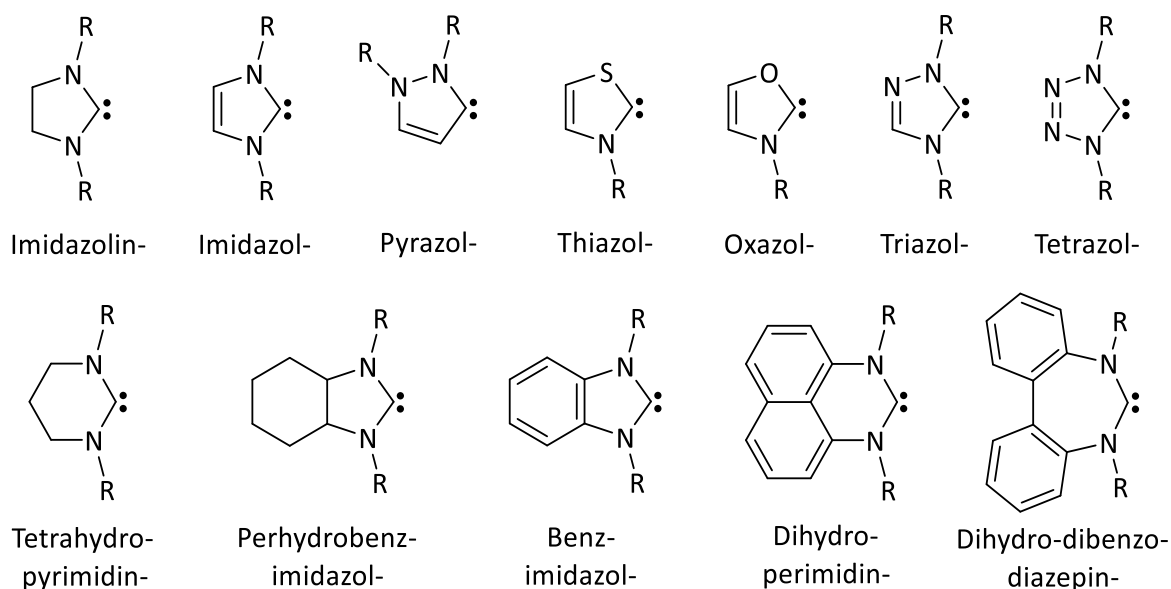


Abbildung 15: Übersicht von verschiedenen NHCs.⁴¹⁹

Die Einsatzgebiete von NHCs sind dabei sehr divers und umfassen gleichermaßen die Haupt- und Nebengruppenchemie. NHC-stabilisierte Übergangsmetalle werden z. B. für die Herstellung von Polymeren,⁴²⁰ metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs),⁴²¹ Flüssigkristallen,⁴²² medizinischen Wirkstoffen⁴²³ oder lumineszierenden Materialien⁴²⁴ verwendet, wobei ein erheblicher Anteil auch in Übergangsmetallkatalysen,^{419,425} wie beispielsweise in Kreuzkupplungen⁴²⁶⁻⁴²⁸ oder Alkenmetathesen,^{429,430} eingesetzt wird. Die enorme Anwendungsbreite resultiert aus den besonderen Bindungseigenschaften des NHCs zum Übergangsmetall. Den größten Beitrag zur NHC-Metall-Bindung leistet die σ -Hinbindung

des NHCs zum Metall. Zusätzlich kann noch die π -Rückbindung des Metalls zum NHC oder die Verschiebung der π -Elektronendichte vom p-Orbital des NHCs zum Metall zur NHC-Metall-Bindung beitragen.^{407,431} Neben den elektronischen Effekten spielt aber auch die Sterik für die Stabilität der NHC-Metall-Bindung eine wichtige Rolle.⁴³² Dabei bilden NHCs sogar noch stärkere Bindungen zum Metall als die entsprechenden Phosphane aus,⁴³³ die vor dem Durchbruch der NHCs die mit Abstand wichtigsten Liganden in der metallorganischen Chemie darstellten.⁴³⁴ Die größere Bindungsstärke resultiert aus den besseren σ -Donatoreigenschaften der NHCs im Vergleich zu den Phosphanen.⁴³⁵ Neben der Ausbildung von stärkeren Bindungen kann der Austausch der Phosphane durch NHCs zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität führen, was am Beispiel der Grubbs-Katalysatoren nachgewiesen werden konnte.^{429,436,437} Auch in der Hauptgruppenchemie bilden die NHCs in der Regel stabilere Komplexe als die Phosphane.⁴³⁸ Aufgrund des nukleophilen Charakters des Carbenkohlenstoffatoms werden NHCs oftmals in der Organokatalyse eingesetzt.⁴³⁹⁻⁴⁴³ In den meisten Fällen erfolgt zu Beginn ein nukleophiler Angriff des Carbenkohlenstoffatoms auf eine Carbonylgruppe, worauf im Anschluss verschiedene organische Transformationsreaktionen stattfinden können.⁴⁰⁷ Darüber hinaus werden die NHCs für die Stabilisierung von diversen reaktiven Hauptgruppenverbindungen verwendet.⁴⁴⁴ Alternativ zu den klassischen NHCs, die über das C²-Atom zum Zentralatom binden, gibt es eine Reihe weiterer nichtklassischer NHCs, deren Bindung zum Metall über andere Kohlenstoffatome erfolgt.⁴⁴⁵ Außerdem sind auch viele weitere stabile Carbene synthetisiert worden,⁴⁴⁶ die entweder eine cyclische^{447,448} oder eine nichtcyclische⁴⁴⁹ Struktur aufweisen. Zu den wichtigsten Carbenen zählen neben den NHCs die eng verwandten cyclischen (Alkyl)(amino)carbene (CAACs), welche erstmals im Jahr 2005 hergestellt wurden (Abbildung 16).⁴⁵⁰

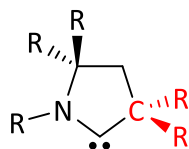


Abbildung 16: Allgemeine Struktur der CAACs.⁴⁵⁰

Die CAACs weisen im Vergleich zu den NHCs klare Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften auf, die durch den Austausch einer der beiden σ -elektronenziehenden und π -elektronenschiebenden Amidgruppen durch eine σ -elektronenschiebende Alkylgruppe erfolgen. Das bedeutet, dass die CAACs nukleophiler und gleichzeitig elektrophiler als die NHCs sind,⁴⁵¹ wobei die CAACs nicht nur kleinere Energielücken zwischen HOMO und LUMO,

sondern auch zwischen dem Singulett- und Triplettzustand besitzen.^{452,453} Dadurch zählen die CAACs im Allgemeinen zu den Carbenen mit den stärksten σ -Donator- und π -Akzeptorfähigkeiten.⁴⁵¹ Im Vergleich zu den NHCs und Phosphanen zeigen die CAACs wegen des quartären Kohlenstoffatoms in α -Position zum Carbenkohlenstoffatom ganz andere sterische Eigenschaften. In Abhängigkeit der Substituenten kann das CAAC eine starre oder flexible Anordnung annehmen, was einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität der CAAC-stabilisierten Verbindungen hat.⁴⁵⁰ Angesichts dieser außergewöhnlichen Eigenschaften wurden die CAACs innerhalb weniger Jahre schon in vielen Bereichen eingesetzt,^{451,454,455} wie z. B. in der Übergangsmetallkatalyse⁴⁵⁶⁻⁴⁵⁹ und zur Aktivierung von kleinen Molekülen^{452,460} und starken Bindungen.⁴⁶¹⁻⁴⁶³ Auch in der Stabilisierung von reaktiven Verbindungen, insbesondere von offenschaligen Hauptgruppensystemen, spielen die CAACs neben den NHCs eine wichtige Rolle.⁴⁶⁴

Im Allgemeinen können Radikale kinetisch oder thermodynamisch stabilisiert werden, was von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten abhängt. Für die Stabilisierung von persistenten Radikalen sind in der Regel kinetische Effekte essenziell. Mithilfe von voluminösen Substituenten wird das Radikal von möglichen Reaktionspartnern, wie beispielsweise von anderen Molekülen und Radikalen, isoliert, wodurch sich die Lebensdauer der Radikale entscheidend verlängert. Die thermodynamische Stabilisierung eines Radikals wird dagegen durch die Absenkung seiner Grundzustandsenergie erzielt. Hierzu eignen sich z. B. elektronenziehende Substituenten, welche die Elektronendichte am Radikalatom verringern.⁴⁶⁵ In den meisten Fällen ist eine thermodynamische Stabilisierung für die Bildung von persistenten Radikalen nicht ausreichend.⁴⁶⁶ Allerdings zeichnen sich auch einige offenschalige Systeme trotz eines geringen sterischen Anspruchs durch eine lange Radikallebensdauer aus.^{467,468} Die Stabilität dieser Radikale ist auf den sogenannten captodativen Effekt^{465,469,470} zurückzuführen, welcher für die Stabilität von vielen NHC-⁴⁷¹⁻⁴⁷³ oder CAAC-substituierten⁴⁷⁴⁻⁴⁷⁶ Radikalsystemen verantwortlich ist.^{477,478} Hierbei befindet sich das ungepaarte Elektron des Carbenkohlenstoffatoms inmitten eines π -Donator- (Stickstoffatom des NHCs/CAACs) und π -Akzeptorsystems (z. B. sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoff- oder Boratom) und wird durch die Verlagerung der π -Elektronendichte stabilisiert. Neben den Substituenten wird die Stabilität der captodativen Radikale auch durch Lösungsmittelleffekte beeinflusst,⁴⁷⁹ was anhand eines stark polarisierbaren Donator-

Akzeptor-Radikalsystems festgestellt werden konnte (Abbildung 17). Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nimmt der Anteil der zwitterionischen Form innerhalb der Resonanzstruktur zu, wodurch eine Stabilisierung der captodativen Radikale erfolgt.⁴⁸⁰

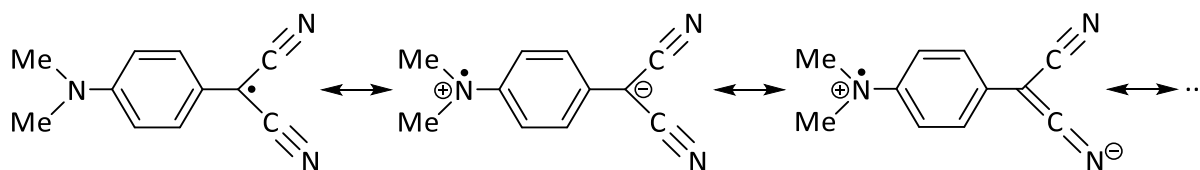


Abbildung 17: Resonanzstruktur eines Donator-Akzeptor-Radikalsystems in neutraler und zwitterionischer Form.⁴⁸⁰

Im Allgemeinen können Lösungsmittelleffekte nicht nur die Eigenschaften von monoradikalischen, sondern auch die von biradikalischen Systemen beeinflussen. Neben der Lebensdauer von Biradikalen^{481,482} können sich je nach Lösungsmittel die Grundzustandskonfiguration und die Singulett-Triplett-Energielücke ändern.^{18,483,484} So konnte anhand des 2-Naphthyl(carbomethoxy)carbens gezeigt werden, dass dieses von einem Triplettgrundzustand im unpolaren Hexan zu einer Singulettkonfiguration im polaren Acetonitril wechselt.¹⁸ Ein weiteres interessantes Beispiel mit stark lösungsmittelabhängigen Eigenschaften ist ein borhaltiges Biradikaloid (Abbildung 18). Dieses weist in Lösungsmitteln mit einer geringeren Polarität (Dichlormethan) einen geschlossenschaligen Grundzustand auf, welcher auf die starre Quinoidstruktur der Phenoxyeinheiten zurückzuführen ist. In stark polaren Lösungsmitteln (Dimethylformid) nimmt die strukturelle Flexibilität zu, was zu einer Drehung der Phenoxygruppen und folglich zu einer biradikalischen Konfiguration führt.⁴⁸⁵

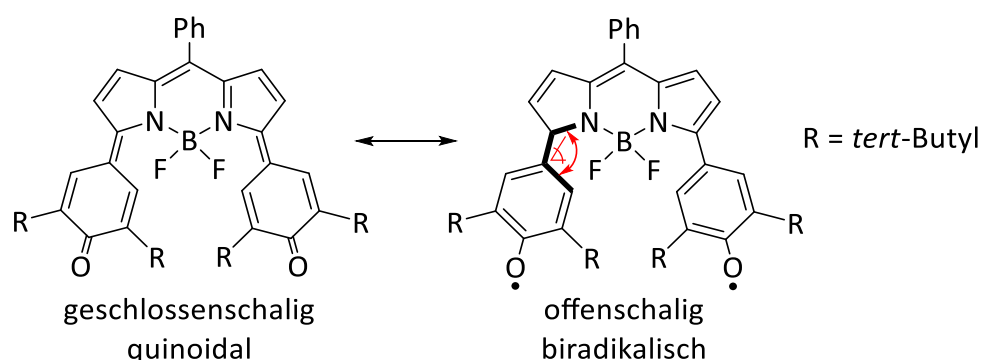


Abbildung 18: Zwei Resonanzstrukturen des boron dipyrromethene (BODIPY)-bridged bisphenoxy-Biradikaloids.⁴⁸⁵

Innerhalb der letzten Jahre hat sich die Stabilisierung von monoradikalischen Borverbindungen durch CAACs^{246,486-491} oder NHCs⁴⁹²⁻⁴⁹⁷ bewährt. Dabei war für lange Zeit die Isolierung von persistenten Borradikalen eine große synthetische Herausforderung, da die Addition eines Elektrons zu einer Borverbindung häufig zu sehr reaktiven Spezies führte.⁴⁹⁸⁻⁵⁰³

Während mittlerweile viele monoradikalische Borverbindungen bekannt sind, ist dagegen die Anzahl von borhaltigen Biradikalen weitaus geringer, welche sich ihrer Ladung entsprechend in zwei Gruppen unterteilen lassen. Zum einen wurden Biradikale hergestellt, die eine zweifach negative Ladung aufweisen und durch Mesitylensubstituenten am Boratom kinetisch stabilisiert werden.⁵⁰⁴⁻⁵⁰⁶ Zum anderen wurden ebenso biradikalische Borsysteme (Abbildung 19) mit einem offenschaligen Singulett- (**A**⁵⁰⁷) oder Triplettgrundzustand (**B**,⁵⁰⁸ **C**,⁵⁰⁹ **D**⁵¹⁰) synthetisiert, welche ungeladen vorliegen und deren Stabilisierung durch die Koordination von CAACs erfolgt. Interessanterweise besitzen einige der entsprechenden NHC-substituierten Verbindungen (**A'**,⁵¹¹ **B'**⁵⁰⁸) eine geschlossenschalige Grundzustandskonfiguration, was die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften zwischen den CAACs und NHCs verdeutlicht.

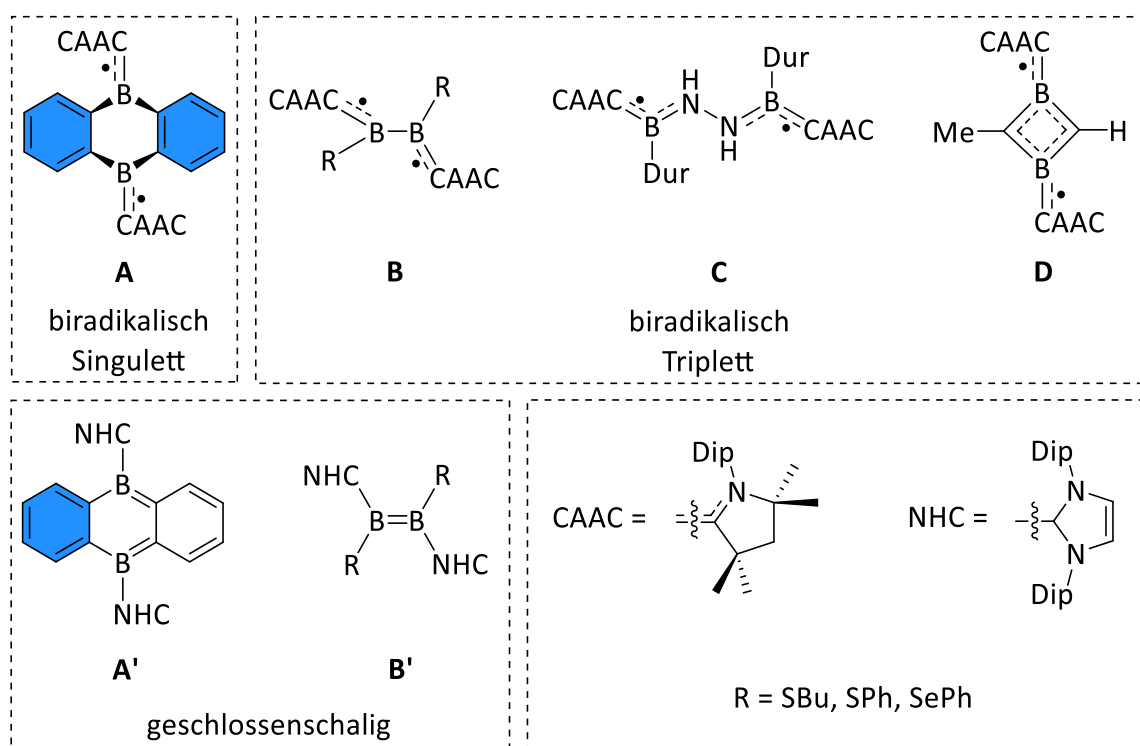


Abbildung 19: CAAC-stabilisierte biradikalische Borsysteme **A**,⁵⁰⁷ **B**,⁵⁰⁸ **C**⁵⁰⁹ und **D**⁵¹⁰ und NHC-stabilisierte geschlossenschalige Borsysteme **A'**⁵¹¹ und **B'**.⁵⁰⁸

Während die Struktur des Diboraanthracengerüsts für **A'** relativ planar ist,⁵¹¹ nimmt diese für die CAAC-substituierte Verbindung **A** eine gebogene Form an, wodurch sich zwei getrennte 6- π -Elektronensysteme und zwei ungepaarte Elektronen bilden.⁵⁰⁷ Auch die beiden Verbindungen **B** und **B'** zeigen erhebliche strukturelle und elektronische Unterschiede. Die beiden Boratome des Diborens **B'** sind über eine Doppelbindung miteinander verbunden und befinden sich mit den benachbarten Atomen in einer Ebene. Dagegen findet für das

entsprechende CAAC-stabilisierte Borsystem **B** eine Drehung der B-B-Bindungsachse um ca. 90° statt. Dies führt dazu, dass sich keine Doppelbindung zwischen den beiden Boratomen ausbilden kann und stattdessen zwei ungepaarte Elektronen entstehen.⁵⁰⁸ Ein ebenfalls interessantes Beispiel eines CAAC-stabilisierten Biradikals ist das Borsystem **C**, dessen Boratome über eine N₂H₂-Brücke miteinander verbunden sind. Das entsprechende System mit einer N₂-Brücke besitzt dagegen einen geschlossenschaligen Grundzustand.⁵⁰⁹ Des Weiteren wurden auch ungeladene borhaltige Biradikale hergestellt, die über Kohlenstoffatome anstelle von Stickstoffatomen miteinander verbrückt sind (Abbildung 20) und welche einen offenschaligen Singulettgrundzustand anstatt eines Triplettgrundzustands aufweisen. Die Verknüpfung beider Boratome erfolgt hierbei durch eine C₂Et₂- oder C₂Me₂-Brücke, welche senkrecht zu den beiden CAAC-B-Einheiten steht und somit eine Delokalisierung zwischen beiden π-Systemen unterbindet.⁵¹²

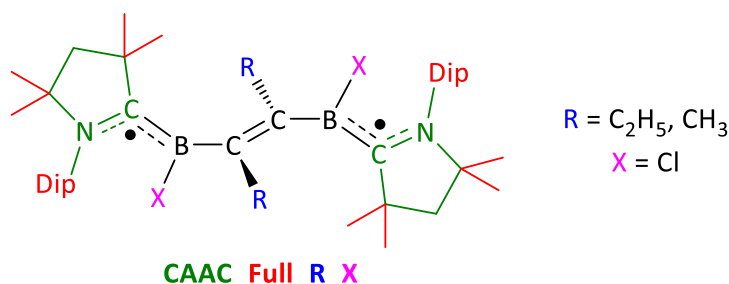


Abbildung 20: CAAC-stabilisierte Biradikale **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl**.⁵¹²

Die ersten quantenchemischen Untersuchungen zu diesen von Dr. Andrea Deissenberger synthetisierten CAAC-stabilisierten Diborylalkenen wurden bereits in der Arbeitsgruppe Engels (Doktorarbeit von Dr. Eileen Welz)⁵¹³ vollzogen. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der quantenchemischen Analyse der sterischen und elektronischen Eigenschaften. Anhand von unterschiedlichen Modellsystemen wurde der Einfluss der Substituenten an der C₂R₂-Brücke, an den Boratomen (X) und an den CAAC-Liganden auf die Energie und Konfiguration des Grundzustands bestimmt. Neben den CAAC-substituierten Verbindungen wurden ebenso die entsprechenden NHC-Systeme berechnet, um den Einfluss des Carbens erfassen zu können. Darüber hinaus wurden sowohl für die CAAC- als auch für die NHC-substituierten Verbindungen die Umgebungseffekte durch die Anwendung des impliziten Lösungsmittelmodells C-PCM untersucht. Die DFT-Berechnungen wurden in der *unrestricted*-Variante (UDFT) mit dem Softwareprogramm Gaussian 16 (Revision A.03)⁵¹⁴ und dem Basissatz 6-31G(d),⁵¹⁵⁻⁵¹⁷ 6-311G(d,p)^{518,519} oder def2-SVP⁵²⁰ durchgeführt, wobei für die Singulettzustände die BS-Methode angewandt wurde. Alle NEVPT2-Berechnungen erfolgten

in der *strongly contracted*-Variante (SC-NEVPT2) mit ORCA 4.1.1.^{521,522} Für die Berechnung von großen Systemen wurde die RI-Näherung (RI-NEVPT2) benutzt. Dies erfordert die Verwendung von zusätzlichen Hilfsbasissätzen, d. h. für def2-SVP⁵²⁰ oder def2-TZVP⁵²⁰ wurde immer noch der jeweilige Hilfsbasissatz def2-SVP/C⁵²³ bzw. def2-TZVP/C⁵²³ berücksichtigt.

4.1 Benchmark

Für eine möglichst genaue Beschreibung der mit zwei Kohlenstoffatomen überbrückten Borsysteme musste zuerst ein geeignetes DFT-Funktional durch Benchmarkrechnungen bestimmt werden. Hierzu wurden drei CAAC- und drei NHC-substituierte Systeme ausgewählt, die sich durch die Größe des Substituenten R unterscheiden (Abbildung 21).

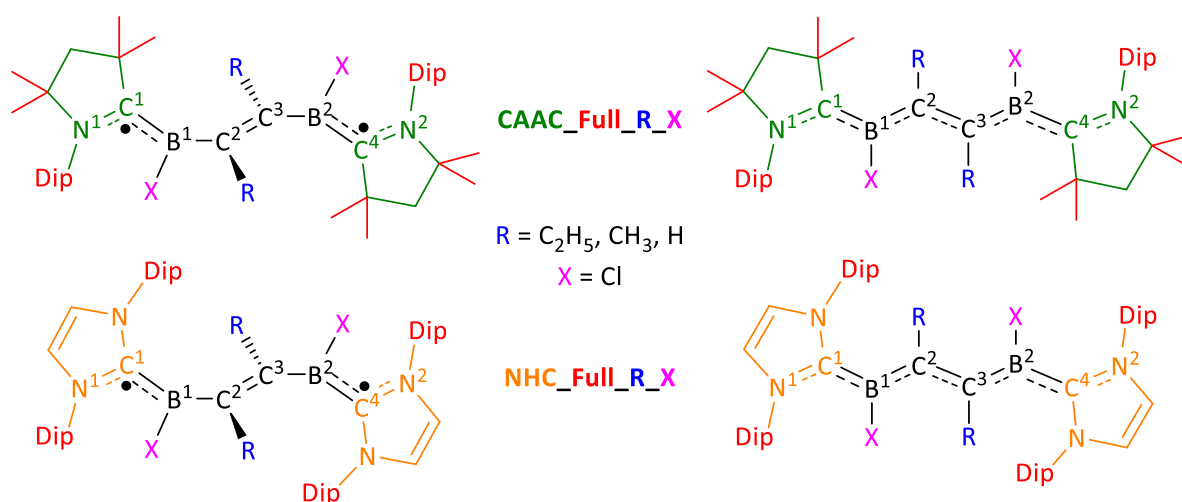


Abbildung 21: Mögliche Strukturformeln von **CAAC_Full_R_Cl** (oben) und **NHC_Full_R_Cl** (unten).

Für die Benchmarkrechnungen wurden insgesamt 25 verschiedene DFT-Methoden (Tabelle 3) aus sechs verschiedenen DFT-Klassen verwendet, wobei die Qualität der Funktionale schrittweise von LSDA zu den *range-separated hybrid*-GGA/NGA-Funktionalen zunimmt.

Tabelle 3: Für den Benchmark verwendete DFT-Funktionale aus sechs DFT-Klassen. Weitere Informationen zu den DFT-Funktionalen (mit Angabe der zugehörigen Literatur) befinden sich im DFT-Abschnitt der theoretischen Grundlagen (2.1.5).

LSDA	GGA	meta-GGA/NGA	hybrid-GGA	hybrid-meta-GGA	range-separated hybrid-GGA/NGA
SVWN3	BLYP	M06L	APF	B1B95	CAM-B3LYP
	BP86	MN12L	APFD	BMK	LC- ω HPBE
	HCTH407	τ -HCTH	B3LYP	M06	MN12SX
	SOGGA11		PBE0	M062X	ω B97
			SOGGA11X	TPSSH	ω B97X
				τ -HCTHhyb	ω B97XD

Um Aussagen zur Güte der unterschiedlichen DFT-Ansätze treffen zu können, wurden die berechneten Geometrien mit den experimentellen Kristallstrukturen (falls verfügbar) verglichen und die Energien mit RI-NEVPT2(4,6) berechnet. An dieser Stelle muss jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass sowohl die erhaltenden Daten aus der Röntgenstrukturanalyse als auch die RI-NEVPT2-Methode gewissen Fehlern unterliegen. Letztere Methode wurde verwendet, da zum einen der Goldstandard der Quantenchemie CCSD(T) bei der Berechnung von offenschaligen Systemen an Genauigkeit einbüßt und zum anderen noch aufwändigere Ansätze (z. B. größerer CAS-Raum oder MR-CI-Berechnung) aufgrund der Größe der Systeme nicht umsetzbar waren. Bei der Diskussion der auftretenden Abweichungen sollte daher immer berücksichtigt werden, dass bei den RI-NEVPT2(4,6)-Berechnungen Fehler von ca. 1-2 kcal/mol in den relativen Energien auftreten können.

4.1.1 CAAC_Full_C₂H₅_Cl

Die ersten Benchmarkrechnungen wurden für das System **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** durchgeführt, für welches auch kristallographische Daten⁵¹² vorliegen. Hierbei wurden zuerst die wichtigsten Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel der optimierten Strukturen mit den experimentellen Werten verglichen sowie der zugehörige mittlere absolute Fehler (MAE) und die maximale Abweichung ermittelt. Die Zusammenfassung des Bindungslängenvergleichs befindet sich für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** in der Tabelle 4. Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden die sechs DFT-Klassen farblich voneinander getrennt. Bei der Betrachtung der Werte fällt auf, dass alle DFT-Funktionale die Länge der Doppelbindung zwischen C² und C³ um 0.01-0.03 Å überschätzen. Des Weiteren wird der C¹-B¹ (B²-C⁴)-Abstand von den DFT-Funktionalen um bis zu 0.04 Å zu groß beschrieben. Die besten Werte werden hierbei mit den Funktionalen UBMK und USVWN3 erzielt, bei denen die Abweichung mit 0.01 Å äußerst gering ausfällt. Für die Bindungen N¹-C¹ (C⁴-N²) und B¹-C² (C³-B²) sind keine klaren Tendenzen erkennbar, d. h. je nach DFT-Funktional werden die Bindungslängen korrekt beschrieben oder teilweise unter- bzw. überschätzt. Insgesamt generieren die *range-separated hybrid*-Funktionale unter den getesteten DFT-Funktionalen die besten Resultate. Der mittlere absolute Fehler (MAE) von den experimentellen Bindungslängen beträgt bloß 0.01 Å und die maximale Abweichung 0.02 Å. Auf einem ähnlichen guten Niveau schneiden die *hybrid*- und *hybrid-meta*-GGA-Funktionale ab. Hingegen beschreiben das LSDA-Funktional USVWN3 und alle GGA-Funktionale die Bindungslängen unpräziser.

Tabelle 4: Benchmark der Bindungslängen [Å] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die max. Abweichung von den exp. Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl Basis: 6-31G(d)	N ¹ -C ¹	C ¹ -B ¹	B ¹ -C ²	C ² -C ³	C ³ -B ²	B ² -C ⁴	C ⁴ -N ²	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	1.37	1.50	1.59	1.34	1.59	1.50	1.37	-	-
USVWN3	1.36	1.51	1.56	1.36	1.56	1.51	1.36	0.02	0.03
UBLYP	1.40	1.54	1.60	1.37	1.60	1.54	1.40	0.03	0.04
UBP86	1.39	1.53	1.59	1.37	1.59	1.53	1.39	0.02	0.03
UHCTH407	1.38	1.54	1.60	1.37	1.60	1.54	1.38	0.02	0.04
USOGGA11	1.39	1.54	1.59	1.37	1.59	1.54	1.39	0.02	0.04
UM06L	1.37	1.52	1.57	1.36	1.57	1.52	1.37	0.01	0.02
UMN12L	1.36	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.36	0.02	0.02
U τ -HCTH	1.39	1.54	1.60	1.37	1.60	1.54	1.39	0.02	0.04
UAPF	1.38	1.52	1.59	1.36	1.59	1.52	1.38	0.01	0.02
UAPFD	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UB3LYP	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UPBE0	1.37	1.52	1.59	1.36	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
USOGGA11X	1.38	1.53	1.59	1.35	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UB1B95	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UBMK	1.37	1.51	1.58	1.36	1.58	1.51	1.37	0.01	0.02
UM06	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UM062X	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UTPSSh	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
U τ -HCTHhyb	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UCAM-B3LYP	1.38	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.38	0.01	0.02
ULC- ω HPBE	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
UMN12SX	1.36	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.36	0.01	0.02
U ω B97	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
U ω B97X	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
U ω B97XD	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02

Das schlechteste Ergebnis des Bindungslängenbenchmarks mit dem Basissatz 6-31G(d) zeigt UBLYP mit einem MAE-Wert von 0.03 Å und einer maximalen Bindungsabweichung von 0.04 Å. Des Weiteren wurde der Benchmark der Bindungslängen gleichermaßen für die beiden größeren Basissätze 6-311G(d,p) und def2-SVP wiederholt, wobei die Resultate auf einem ähnlichen Niveau wie die für den Basissatz 6-31G(d) sind. Die jeweiligen Ergebnisse befinden sich im Anhang in der Tabelle 73 für das Benchmark mit 6-311G(d,p) und in der Tabelle 74 für das Benchmark mit def2-SVP.

Die DFT-Funktionale sollten nicht nur bestmöglich die Bindungslängen, sondern auch die Bindungswinkel beschreiben. Der Benchmarkvergleich der wichtigsten Bindungswinkel entlang der beiden Stickstoffatome ist in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Benchmark der Bindungswinkel [°] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die max. Abweichung von den exp. Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C₂H₅_Cl Basis: 6-31G(d)	N ¹ C ¹ B ¹	C ¹ B ¹ C ²	B ¹ C ² C ³	C ² C ³ B ²	C ³ B ² C ⁴	B ² C ⁴ N ²	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	129.2	126.6	121.1	121.1	126.6	129.2	-	-
USVWN3	128.6	125.4	120.0	120.0	125.4	128.6	1.0	1.2
UBLYP	129.1	128.4	122.5	122.5	128.4	129.1	1.1	1.8
UBP86	129.0	128.0	121.9	121.9	128.0	129.0	0.8	1.4
UHCTH407	129.3	128.8	122.1	122.1	128.8	129.3	1.1	2.2
USOGGA11	129.6	129.0	120.9	120.9	129.0	129.6	1.0	2.4
UM06L	128.9	126.1	120.7	120.7	126.1	128.9	0.4	0.5
UMN12L	129.0	124.6	120.0	120.0	124.6	129.0	1.1	2.0
Uτ-HCTH	129.1	128.7	122.2	122.2	128.7	129.1	1.1	2.1
UAPF	129.0	127.5	121.3	121.3	127.5	129.0	0.4	0.9
UAPFD	128.8	125.6	120.1	120.1	125.6	128.8	0.8	1.0
UB3LYP	129.0	128.0	122.0	122.0	128.0	129.0	0.8	1.4
UPBE0	129.0	127.3	121.1	121.1	127.3	129.0	0.3	0.7
USOGGA11X	128.9	126.7	121.2	121.2	126.7	128.9	0.2	0.3
UB1B95	128.9	126.7	120.4	120.4	126.7	128.9	0.4	0.7
UBMK	129.1	126.1	121.4	121.4	126.1	129.1	0.3	0.5
UM06	128.9	126.7	121.1	121.1	126.7	128.9	0.1	0.3
UM062X	128.7	125.6	120.5	120.5	125.6	128.7	0.7	1.0
UTPSSh	129.0	127.8	121.5	121.5	127.8	129.0	0.6	1.2
Uτ-HCTHhyb	129.0	127.7	121.7	121.7	127.7	129.0	0.6	1.1
UCAM-B3LYP	128.9	127.3	121.4	121.4	127.3	128.9	0.4	0.7
ULC-ωHPBE	128.9	127.0	120.8	120.8	127.0	128.9	0.3	0.4
UMN12SX	129.0	125.7	120.5	120.5	125.7	129.0	0.6	0.9
UωB97	128.6	125.9	120.5	120.5	125.9	128.6	0.6	0.7
UωB97X	128.8	126.4	120.8	120.8	126.4	128.8	0.3	0.4
UωB97XD	128.8	125.4	120.5	120.5	125.4	128.8	0.7	1.2

Der N¹C¹B¹ (B²C⁴N²)-Winkel wird von fast allen Funktionalen unterschätzt, wobei das Ausmaß mit maximal 0.6° sehr begrenzt ist. UHCTH407 und USOGGA11 stellen hier die Ausnahme dar und überschätzen zwar diesen Bindungswinkel, aber ebenfalls nur im geringen Maße mit einer Abweichung von 0.1° bzw. 0.4°. Dagegen wird der C¹B¹C² (C³B²C⁴)-Bindungswinkel von den DFT-Funktionalen eindeutig schlechter beschrieben. Zwar liefern hier einige Funktionale, wie beispielsweise UB1B95, präzise Bindungswinkel mit einer Abweichung von lediglich 0.1°,

jedoch erreichen bestimmte DFT-Funktionale deutlich ungenauere Werte. So wird der Bindungswinkel von 126.6° von UMN12L um 2.0° unterschätzt und von USOGGA11 um 2.4° überschätzt. Etwas präzisere Ergebnisse werden für den $B^1C^2C^3$ ($C^2C^3B^2$)-Bindungswinkel erzielt. Hier wird der experimentelle Wert von 121.1° maximal um 1.1° bei USVWN3 und UMN12L unterschätzt und um 1.4° bei UBLYP überschätzt. Das *hybrid-meta*-GGA-Funktional UM06 erzeugt im Benchmarkvergleich der Bindungswinkeln die besten Resultate. Der MAE-Wert beträgt bloß sehr geringe 0.1° und die maximale Abweichung vom experimentell ermittelten Bindungswinkel nur 0.3° . Durch die Berücksichtigung der doppelten HF-Austauschbeimischung von 27 % auf 54 % (UM062X) werden die Ergebnisse etwas ungenauer. So steigt der MAE-Wert auf 0.7° , wobei die Bindungswinkel maximal um 1.0° von den experimentellen Werten abweichen. Auf einem ähnlichen präzisen Niveau wie bei UM06 werden die Bindungswinkel durch USOGGA11X beschrieben. Dagegen schneiden das LSDA-Funktional USVWN3 und die GGA- und *meta*-GGA-Funktionale mit Ausnahme von UM06L eindeutig schlechter ab. Hier umfassen die MAE-Werte einen Bereich von 0.8° - 1.1° und die maximalen Abweichungen der Bindungswinkel 1.2° - 2.4° . Das UB3LYP-Funktional erzeugt nur durchschnittliche Resultate (MAE: 0.8° ; max. Abw.: 1.4°). Allerdings wird durch die *long-range*-Korrektur des Coulomboperators (UCAM-B3LYP) die Abweichung auf die Hälfte reduziert (MAE: 0.4° ; max. Abw.: 0.7°). Die Ergebnisse des Bindungswinkelbenchmarks für die Basissätze 6-311G(d,p) (Tabelle 75, Anhang) und def2-SVP (Tabelle 76, Anhang) sind auf einem vergleichbaren Niveau wie die für den Basissatz 6-31G(d), so dass diese nicht weiter erläutert werden.

Des Weiteren wurde getestet, mit welcher Genauigkeit die DFT-Funktionale die wichtigsten fünf Diederwinkel der Kristallstruktur beschreiben. Die zugehörigen Werte des Diederwinkelbenchmarks sind in der Tabelle 6 aufgelistet. Interessanterweise zeigen alle DFT-Funktionale einen $B^1C^2C^3B^2$ -Diederwinkel von 180.0° , welcher genau mit dem entsprechenden experimentellen Wert übereinstimmt, woraus folgt, dass sich diese vier Atome (B^1 , C^2 , C^3 , B^2) alle in einer Ebene befinden. Den Diederwinkel zwischen den Atomen $N^1C^1B^1C^2$ beschreibt UBP86 mit 178.1° am besten, was zugleich dem experimentellen Wert entspricht. Dagegen wird der Diederwinkel z. B. bei USOGGA11 mit 174.3° deutlich schlechter beschrieben, was einer Unterschätzung des Diederwinkels von 3.8° entspricht. Auf der anderen Seite wird der $N^1C^1B^1C^2$ -Diederwinkel von einigen Funktionalen überschätzt. So

beträgt der mit UM06 berechnete Diederwinkel -179.2° , was eine Abweichung von 2.7° darstellt. Abweichungen ähnlichen Ausmaßes sind auch für den $C^1B^1C^2C^3$ -Diederwinkel vorzufinden. Der experimentelle Wert von -96.8° wird um 1.6° bei USVWN3 (-95.2°) überschätzt und um 3.7° bei $U\tau$ -HCTH (-100.5°) unterschätzt. Das *range-separated hybrid*-Funktional $U\omega$ B97X liefert im Diederwinkelbenchmark die besten Resultate, während gleichzeitig $U\omega$ B97XD eines der schlechtesten Ergebnisse aufweist, obwohl beide Funktionale der gleichen Funktionalfamilie zugehörig sind und sich größtenteils in der Berücksichtigung der Dispersion unterscheiden.

Tabelle 6: Benchmark der Diederwinkel [$^\circ$] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die max. Abweichung von den exp. Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl Basis: 6-31G(d)	N ¹ C ¹ B ¹ C ²	C ¹ B ¹ C ² C ³	B ¹ C ² C ³ B ²	C ² C ³ B ² C ⁴	C ³ B ² C ⁴ N ²	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	178.1	-96.8	180.0	96.8	-178.1	-	-
USVWN3	176.0	-95.2	180.0	95.2	-176.0	1.5	2.1
UBLYP	178.3	-99.1	180.0	99.1	-178.3	1.0	2.3
UBP86	178.1	-99.0	180.0	99.0	-178.1	0.9	2.2
UHCTH407	178.8	-99.5	180.0	99.5	-178.8	1.4	2.7
USOGGA11	174.3	-97.8	180.0	97.8	-174.3	1.9	3.8
UM06L	176.5	-98.3	180.0	98.3	-176.5	1.2	1.6
UMN12L	175.0	-97.2	180.0	97.2	-175.0	1.4	3.1
$U\tau$ -HCTH	179.8	-100.5	180.0	100.5	-179.8	2.2	3.7
UAPF	177.6	-99.2	180.0	99.2	-177.6	1.2	2.4
UAPFD	176.4	-96.4	180.0	96.4	-176.4	0.8	1.7
UB3LYP	177.9	-99.1	180.0	99.1	-177.9	1.0	2.3
UPBE0	177.3	-99.0	180.0	99.0	-177.3	1.2	2.2
USOGGA11X	177.4	-98.4	180.0	98.4	-177.4	0.9	1.6
UB1B95	174.4	-97.5	180.0	97.5	-174.4	1.8	3.7
UBMK	176.5	-97.6	180.0	97.6	-176.5	1.0	1.6
UM06	-179.2	-98.7	180.0	98.7	179.2	1.8	2.7
UM062X	175.6	-97.5	180.0	97.5	-175.6	1.3	2.5
UTPSSh	177.1	-99.6	180.0	99.6	-177.1	1.5	2.8
$U\tau$ -HCTHhyb	178.2	-99.4	180.0	99.4	-178.2	1.1	2.6
UCAM-B3LYP	177.4	-98.7	180.0	98.7	-177.4	1.0	1.9
ULC- ω HPBE	177.1	-99.0	180.0	99.0	-177.1	1.3	2.2
UMN12SX	175.5	-97.8	180.0	97.8	-175.5	1.4	2.6
$U\omega$ B97	176.7	-97.4	180.0	97.4	-176.7	0.8	1.4
$U\omega$ B97X	177.0	-97.8	180.0	97.8	-177.0	0.8	1.1
$U\omega$ B97XD	175.3	-95.7	180.0	95.7	-175.3	1.6	2.8

Im Gegensatz zum Basissatz 6-31G(d) zeigen die beiden GGA-Funktionale USOGGA11 und UHCTH407 interessanterweise für den größeren Basissatz 6-311G(d,p) (Anhang, Tabelle 77) erhebliche Instabilitäten, die sich durch enorme Abweichungen von den experimentellen Werten bemerkbar machen. So betragen für USOGGA11 und UHCTH407 die MAE-Werte 13.1° bzw. 7.3° und die maximalen Abweichungen 21.3° bzw. 11.8°. Diese großen Abweichungen treten für den Basissatz def2-SVP (Anhang, Tabelle 78) hingegen nicht auf.

Fasst man die Ergebnisse des Bindungslängen-, Bindungswinkel- und Diederwinkelbenchmarks für **CAAC_Full_C2H5_Cl** zusammen, so weichen insgesamt die *range-separated hybrid*- und die *hybrid*-GGA-Funktionale von den experimentellen Daten am geringsten ab. So zählen unter anderem UωB97X und USOGGA11X zu den besten Funktionalen. Dagegen generieren USVWN3 und einige GGA- und *meta*-GGA-Funktionale, wie z. B. UBLYP, USOGGA11 und Uτ-HCTH, die schlechtesten Resultate.

Im Folgenden wurde auch analysiert, welches DFT-Funktional die stabilste Molekülstruktur liefert. Hierzu wurden zuerst jeweils die Singulett- und Triplettgeometrien von **CAAC_Full_C2H5_Cl** mit den jeweiligen DFT-Funktionalen unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) optimiert und die zugehörigen adiabatischen Singulett-Triplett-Energielücken (S_0-T_0) bestimmt. Ein positiver Wert für die S_0-T_0 -Energielücke ist hierbei so definiert, dass das Singulett energetisch stabiler als das Triplett ist. Für die Berechnung aller Singulettzustände wurde der BS-Ansatz verwendet, d. h. die BS-Wellenfunktion besteht aus einer Mischung der Singulett- und Triplettwellenfunktion und der zugehörige Erwartungswert für ein perfektes offenschaliges Singulettbiradikal beträgt somit $\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS} = 1$. Ein geschlossenschaliger Singulettzustand wird dagegen durch $\langle \hat{S}^2 \rangle^{Sing} = 0$ und ein Triplettzustand durch $\langle \hat{S}^2 \rangle^{Trip} = 2$ repräsentiert. Weitere Informationen zur BS-Methode befinden sich in den theoretischen Grundlagen (2.3). Da in vielen Fällen eine Spinkontamination C des Singulettzustands auftrat, wurde neben der BS-Energie (inklusive Spinkontamination C) noch zusätzlich die spinprojizierte Energie (ohne Spinkontamination) unter Anwendung der AP-Methode (184) berücksichtigt. Zur Bestimmung der energetisch günstigsten Struktur wurden für alle optimierten Geometrien die Einzelpunktenergien mit der *ab-initio*-Methode RI-NEVPT2 berechnet, welches auf einer CASSCF-Rechnung mit dem CAS-Raum (4,6) basiert. Hinzukommend wurde der Biradikalcharakter des offenschaligen Singulettzustands γ (S_0) mit der Yamaguchi-Formel²⁶⁵ (190) ermittelt.

Die Ergebnisse des Benchmarks für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	4.1	4.0	-0.1	0.90	0.3	0.7	0.94
UBLYP	13.7	13.8	0.1	0.91	0.2	0.5	0.97
UBP86	6.5	6.5	0.0	0.91	0.2	0.5	0.98
UHCTH407	8.4	8.4	0.0	0.91	0.1	0.3	0.99
USOGGA11	14.0	14.0	0.0	0.91	0.2	0.3	0.99
UM06L	0.1	0.2	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	1.1	1.2	0.1	0.93	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTH	6.1	6.2	0.1	0.91	0.2	0.3	0.99
UAPF	1.6	1.6	0.0	0.92	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	4.9	5.0	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	1.1	1.2	0.1	0.92	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	1.1	1.1	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UB1B95	2.1	2.1	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	2.4	2.4	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	0.4	0.4	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UM062X	0.4	0.4	0.0	0.93	0.0	0.1	1.01
UTPSSh	3.3	3.3	0.0	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	3.4	3.4	0.0	0.92	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	2.5	2.6	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
ULC- ω HPBE	2.1	2.1	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	0.0	0.1	0.1	0.93	0.1	0.2	1.01
U ω B97	0.0	0.1	0.1	0.93	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	0.8	0.8	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.7	0.7	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01

Alle S_0 - T_0 -Energilücken der DFT-Rechnungen umfassen einen Bereich von gerade einmal 0.0-0.3 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(C)$) bzw. 0.1-0.7 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(AP)$), d. h. die Singulettzustände sind geringfügig energetisch günstiger als die Triplettzustände, was mit den experimentellen Daten⁵¹² übereinstimmt. Die Werte für $\Delta E_{ST}(AP)$ sind in etwa doppelt so groß wie die für $\Delta E_{ST}(C)$, da sich die $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte in einem Bereich von eins befinden. Ähnlich große S_0 - T_0 -Energilücken ergeben sich auch aus den Einzelpunktrechnungen mit RI-NEVPT2. Zum Teil werden hier aber noch marginal kleinere Werte als bei DFT erhalten, was bedeutet, dass die Energie des Triplets stärker als die Energie des Singulets abgesenkt wird. Der größte

Einfluss offenbart sich beim USVWN3-Funktional, bei welchem die Energielücke statt 0.3 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(C)$) bzw. 0.7 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(C)$) sogar nur noch -0.1 kcal/mol beträgt, d. h. der Triplettzustand ist in diesem Fall energetisch günstiger als der Singulettzustand. Des Weiteren weisen alle Singulettzustände eine offenschalige Elektronenkonfiguration auf, was anhand des hohen Biradikalcharakters ($\gamma = 0.90-0.93$) und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wertes (0.94-1.01) gefolgert werden kann. Als Energienullpunkt wurde der mit UAPFD optimierte S_0 -Zustand verwendet, welcher die niedrigste Energie aufweist. Die nahezu identischen Energien werden auch von den beiden Funktionalen U ω B97 und UMN12SX berechnet. Weitere Minnesota-Funktionale wie UM06, UM062X und UM06L ergeben ebenfalls sehr gute Energien, die nur maximal 0.4 kcal/mol über der Referenz liegen. Die schlechtesten Ergebnisse generieren die GGA-Funktionale, insbesondere USOGGA11 und UBLYP mit 14.0 bzw. 13.7 kcal/mol, welche schon beim Benchmarkvergleich der geometrischen Parameter eine der größten Abweichungen von der Kristallstruktur gezeigt haben. Eine deutliche Qualitätsverbesserung der beiden Funktionale wird durch die anteilige Berücksichtigung des HF-Austauschs erzielt. So bewirken die *hybrid*-GGA-Funktionale USOGGA11X und UB3LYP mit 1.1 bzw. 4.9 kcal/mol eine enorme energetische Verbesserung, wobei letzteres Funktional durch die *long-range*-Korrektur nochmals präzisere Resultate liefert (UCAM-B3LYP: 2.5 kcal/mol). Jedoch garantiert eine Erhöhung des HF-Austauschs nicht in jedem Fall eine Abnahme der Energie. Dies wird beim Vergleich der beiden Funktionale U ω B97 und U ω B97X ersichtlich, wobei aber die Energie nur im geringen Maße von 0.0 auf 0.8 kcal/mol zunimmt. Eine Abnahme der Grundzustandsenergie von GGA zu *meta*-GGA und anschließend zu *hybrid-meta*-GGA lässt sich bei der DFT-Funktionalfamilie UHCTH407 (8.4 kcal/mol), U τ -HCTH (6.1 kcal/mol) und U τ -HCTHhyb (3.4 kcal/mol) beobachten.

Um zu überprüfen, in welchem Ausmaß die Benchmarkergebnisse für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** von der Wahl des Basissatzes abhängen, wurde der Basissatz sowohl für die DFT-Optimierung als auch für die RI-NEVPT2-Einzelpunktberechnung variiert. Die jeweiligen einzelnen Benchmarks befinden sich im Anhang (Tabelle 79, Tabelle 80 und Tabelle 81), wobei die relativen energetischen Unterschiede zur Referenzrechnung (Tabelle 7) in der Tabelle 8 zusammengefasst sind.

Tabelle 8: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** im Vergleich zur Referenz, bei der die Geometrien mit UDFT/6-31G(d) optimiert und die zugehörigen Einzelpunktenergien mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP bestimmt worden sind (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD).

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	Referenz: UDFT-Optimierung/6-31G(d) + RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP					
	UDFT-Optimierung		6-311G(d,p)		def2-SVP	
	6-31G(d)		6-311G(d,p)		def2-SVP	
	RI-NEVPT2(4,6)		def2-SVP		def2-SVP	
	def2-TZVP		def2-SVP		def2-SVP	
	S_0	T_0	S_0	T_0	S_0	T_0
USVWN3	2.3	2.2	0.5	0.6	4.4	4.3
UBLYP	6.9	6.9	-2.0	-2.0	1.6	1.6
UBP86	6.8	6.8	-2.7	-2.7	2.6	2.6
UHCTH407	1.8	1.8	1.5	1.5	-0.3	-0.3
USOGGA11	0.4	0.5	5.1	5.2	-0.9	-0.9
UM06L	0.8	0.7	0.1	0.1	0.8	0.8
UMN12L	0.8	0.7	-0.1	-0.2	1.0	0.9
U τ -HCTH	2.9	2.9	-0.9	-1.0	0.6	0.5
UAPF	0.6	0.7	-0.5	-0.4	-0.1	-0.1
UAPFD	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
UB3LYP	1.8	1.7	-0.3	-0.3	-0.4	-0.4
UPBE0	0.4	0.4	-0.3	-0.3	-0.1	-0.1
USOGGA11X	1.1	1.1	-0.6	-0.6	0.2	0.2
UB1B95	-1.6	-1.5	0.6	0.7	-0.9	-0.9
UBMK	2.5	2.6	-0.8	-0.7	-0.6	-0.5
UM06	1.4	1.4	0.0	0.1	0.8	0.8
UM062X	-0.2	-0.2	0.3	0.3	-0.3	-0.3
UTPSSh	1.7	1.8	-1.1	-1.0	-0.2	-0.2
U τ -HCTHhyb	3.2	3.3	-1.3	-1.3	0.4	0.5
UCAM-B3LYP	-0.3	-0.4	0.4	0.3	-0.8	-0.8
ULC- ω HPBE	-1.2	-1.2	0.3	0.4	-0.9	-0.9
UMN12SX	1.4	1.4	-0.1	-0.2	1.3	1.2
U ω B97	1.6	1.6	-0.5	-0.5	0.7	0.7
U ω B97X	0.6	0.6	-0.2	-0.2	-0.1	0.0
U ω B97XD	0.0	0.0	0.0	0.1	-0.4	-0.3

Die Vergrößerung des Basissatzes bei den RI-NEVPT2-Rechnungen von def2-SVP auf def2-TZVP (linke Spalte, Tabelle 8) führt vor allem bei UBLYP und UBP86 zu einer starken Erhöhung der Singulett- und Triplettenergien von fast 7 kcal/mol. Dagegen rufen die *hybrid*-GGAs und *range-separated hybrid*-GGAs nur vergleichsweise geringe energetische Veränderungen von unter 2 kcal/mol hervor. Wird im Gegensatz zur RI-NEVPT2-Rechnung lediglich der Basissatz für die DFT-Optimierung von 6-31G(d) auf 6-311G(d,p) (mittlere Spalte, Tabelle 8) erhöht, ist der Einfluss auf die Energie bei fast allen DFT-Funktionalen geringer. Einer der wenigen Ausnahmen ist USOGGA11, bei dem der Singulettgrundzustand um 5.1 kcal/mol zunimmt. Bei

der Optimierung und Einzelpunktrechnung mit def2-SVP (rechte Spalte, Tabelle 8) sind die energetischen Unterschiede im Vergleich zur Referenzrechnung auch nur marginal ausgeprägt. Einzig USVWN zeigt eine etwas größere Abweichung von über 4.4 kcal/mol für den S_0 -Zustand. Insgesamt betrachtet ist die Basissatzabhängigkeit des Benchmarks für die ausgewählten Basissätze bis auf ein paar vereinzelte Ausnahmen nur relativ schwach ausgeprägt. Insbesondere die DFT-Funktionale, die den HF-Austausch miteinbeziehen, generieren sehr ähnliche Ergebnisse.

Des Weiteren wurde ein Teil der Einzelpunktberechnungen des Benchmarks mit DLPNO-NEVPT2 anstatt RI-NEVPT2 wiederholt. Die Resultate der DLPNO-NEVPT2-Berechnungen befinden sich im Anhang in der Tabelle 82, Tabelle 83 und Tabelle 84. Für die bessere Vergleichbarkeit wurden die energetischen Unterschiede der DLPNO-NEVPT2-Ergebnisse relativ zu RI-NEVPT2 (Referenz) in der Tabelle 9 aufgelistet. In den meisten Fällen findet eine Abnahme der relativen Singulett- und Triplettenergien statt, die jedoch mit maximal 0.5 kcal/mol verhältnismäßig gering ausfällt. Demnach sind die Resultate von DLPNO-NEVPT2 fast auf dem identischen Niveau wie die von RI-NEVPT2. Allerdings sind die betrachteten Systemgrößen noch zu klein, weshalb die DLPNO-Näherung keinen rechentechnischen Vorteil gegenüber der RI-Näherung erbrachte. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Multireferenzberechnungen des Benchmarks weiterhin RI-NEVPT2 verwendet.

Tabelle 9: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP, im Vergleich zur Referenz, bei der die Geometrien mit UDFT und 6-31G(d), 6-311G(d,p) oder def2-SVP optimiert und die zugehörigen Einzelpunktenergien mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP bestimmt worden sind (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD).

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	Referenz:					
	6-31G(d)		6-311G(d,p)		def2-SVP	
UDFT-Optimierung	def2-SVP		def2-SVP		def2-SVP	
RI-NEVPT2(4,6)	def2-SVP		def2-SVP		def2-SVP	
	DLPNO statt RI					
	S_0	T_0	S_0	T_0	S_0	T_0
USVWN3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.3
UBLYP	-0.3	-0.3	-0.4	-0.4	-0.3	-0.3
UBP86	-0.2	-0.2	-0.3	-0.2	-0.2	-0.1
UHCTH407	-0.4	-0.3	-0.3	-0.3	-0.4	-0.3
USOGGA11	-0.3	-0.2	-0.5	-0.5	-0.3	-0.2
UM06L	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
UMN12L	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.3
Ut-HCTH	-0.3	-0.3	-0.4	-0.3	-0.3	-0.3
UAPF	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.1
UAPFD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
UB3LYP	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.2	-0.2
UPBE0	-0.2	-0.2	-0.3	-0.2	-0.1	-0.1
USOGGA11X	-0.2	-0.1	-0.3	-0.2	-0.2	-0.1
UB1B95	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
UBMK	-0.1	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
UM06	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0
UM062X	0.0	0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.1
UTPSSh	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.1
Ut-HCTHhyb	-0.3	-0.2	-0.3	-0.2	-0.1	-0.1
UCAM-B3LYP	-0.3	-0.2	-0.3	-0.2	-0.2	-0.2
ULC- ω HPBE	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1
UMN12SX	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
U ω B97	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	-0.1
U ω B97X	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1
U ω B97XD	0.0	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1

4.1.2 CAAC_Full_CH₃_Cl

Als nächstes wurden auch für **CAAC_Full_CH₃_Cl** die berechneten Bindungslängen mit den experimentellen Daten⁵¹² (Tabelle 10) verglichen.

Tabelle 10: Benchmark der Bindungslängen [Å] für **CAAC_Full_CH₃_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die max. Abweichung von den exp. Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_CH₃_Cl Basis: 6-31G(d)	N ¹ -C ¹	C ¹ -B ¹	B ¹ -C ²	C ² -C ³	C ³ -B ²	B ² -C ⁴	C ⁴ -N ²	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	1.37	1.51	1.60	1.35	1.60	1.51	1.37	-	-
USVWN3	1.36	1.51	1.56	1.36	1.56	1.51	1.36	0.02	0.04
UBLYP	1.40	1.53	1.59	1.37	1.59	1.53	1.40	0.02	0.03
UBP86	1.39	1.53	1.59	1.37	1.59	1.53	1.39	0.02	0.02
UHCTH407	1.38	1.54	1.59	1.36	1.59	1.54	1.38	0.02	0.03
USOGGA11	1.39	1.54	1.58	1.36	1.58	1.54	1.39	0.02	0.03
UM06L	1.37	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.37	0.01	0.03
UMN12L	1.36	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.36	0.01	0.03
U τ -HCTH	1.38	1.54	1.59	1.36	1.59	1.54	1.38	0.02	0.03
UAPF	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UAPFD	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UB3LYP	1.38	1.52	1.58	1.36	1.58	1.52	1.38	0.01	0.02
UPBE0	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
USOGGA11X	1.38	1.53	1.59	1.35	1.59	1.53	1.38	0.01	0.02
UB1B95	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UBMK	1.37	1.52	1.57	1.36	1.57	1.52	1.37	0.01	0.03
UM06	1.37	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.37	0.01	0.03
UM062X	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UTPSSh	1.38	1.53	1.58	1.36	1.58	1.53	1.38	0.02	0.02
U τ -HCTHhyb	1.38	1.53	1.58	1.36	1.58	1.53	1.38	0.02	0.02
UCAM-B3LYP	1.38	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.38	0.01	0.02
ULC- ω HPBE	1.37	1.52	1.58	1.34	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UMN12SX	1.36	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.36	0.01	0.03
U ω B97	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.01
U ω B97X	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
U ω B97XD	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02

Im Gegensatz zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (Tabelle 4) wird die C²-C³-Doppelbindung bei **CAAC_Full_CH₃_Cl** besser beschrieben. Über die Hälfte der Funktionale beschreibt die Bindungslänge mit 1.35 Å korrekt. Nur bei UBLYP und UBP86 ist die Abweichung mit 0.02 Å etwas intensiver ausgeprägt. Aber dafür wird die Bindungslänge für B¹-C² (C³-B²) vergleichsweise schlechter beschrieben. Alle DFT-Funktionale unterschätzen die Bindungslänge um mindestens 0.01 Å, wobei USVWN3 die Bindungslänge sogar um 0.04 Å unterschätzt und zudem auch schon für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** den schlechtesten Wert lieferte. Überraschenderweise erreicht aber dafür USVWN3 beim C¹-B¹ (B²-C⁴)-Abstand für beide Moleküle den genauesten Wert. Für **CAAC_Full_CH₃_Cl** überschätzen alle anderen

DFT-Funktionale die Bindung um 0.01-0.03 Å. Bei der N¹-C¹ (C⁴-N²)-Bindung zeigt wieder ein großer Teil der Funktionale die korrekte Bindungslänge von 1.37 Å. Die genauesten Bindungslängen werden für **CAAC_Full_CH₃_Cl** mit den *hybrid*-GGA- und *range-separated hybrid*-GGA-Funktionalen erzielt. Das Funktional UωB97 eignet sich mit einem MAE-Wert und einer maximalen Bindungsabweichung von nur 0.01 Å für die Optimierung der Bindungslängen am besten. Interessanterweise schneiden die meisten *hybrid-meta*-GGAs etwas schlechter als die *hybrid*-GGAs ab. Das LSDA-Funktional USVWN3 liefert unter allen Funktionalen die ungenauesten Bindungslängen (MAE: 0.02 Å; max. Abw.: 0.04 Å), jedoch sind die Ergebnisse der GGAs kaum besser.

Als nächstes wurde bei **CAAC_Full_CH₃_Cl** untersucht, welches DFT-Funktional die Bindungswinkel der Kristallstruktur am genauesten wiedergibt. Die zugehörigen Werte sind in der Tabelle 11 aufgelistet. Analog zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (Ausnahme: UHCTH407 und USOGGA11) wird auch bei **CAAC_Full_CH₃_Cl** der N¹C¹B¹ (B²C⁴N²)-Bindungswinkel von allen DFT-Funktionalen unterschätzt, wobei das Ausmaß mit 0.2°-1.1° ungefähr doppelt so groß ist. Für den C¹B¹C² (C³B²C⁴)-Bindungswinkel werden etwas unpräzisere Werte erhalten. So wird der experimentelle Bindungswinkel von 126.3° bei UMN12L um 2.1° unterschätzt, während UBLYP und UBP86 diesen um 1.3° überschätzen. Darüber hinaus beschreiben alle DFT-Funktionale den B¹C²C³ (C²C³B²)-Bindungswinkel um bis zu 3.6° (UHCTH407) zu groß und erzeugen somit deutlich stärkere Abweichungen als bei **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Überraschenderweise erzielt das LSDA-Funktional USVWN3 mit einer Abweichung von 1.2° nicht nur in diesem Fall, sondern ebenso im ganzen Bindungswinkelbenchmark das beste Resultat.

Tabelle 11: Benchmark der Bindungswinkel [°] für **CAAC_Full_CH₃_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die max. Abweichung von den exp. Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_CH₃_Cl Basis: 6-31G(d)	N ¹ C ¹ B ¹	C ¹ B ¹ C ²	B ¹ C ² C ³	C ² C ³ B ²	C ³ B ² C ⁴	B ² C ⁴ N ²	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	128.9	126.3	121.9	121.9	126.3	128.9	-	-
USVWN3	127.8	125.5	123.1	123.1	125.5	127.8	1.0	1.2
UBLYP	128.7	127.6	125.2	125.2	127.6	128.7	1.6	3.3
UBP86	128.6	127.6	124.4	124.4	127.6	128.6	1.4	2.5
UHCTH407	128.6	127.0	125.5	125.5	127.0	128.6	1.5	3.6
USOGGA11	128.2	126.6	125.4	125.4	126.6	128.2	1.5	3.5
UM06L	128.3	125.6	123.9	123.9	125.6	128.3	1.1	2.0
UMN12L	128.4	124.2	124.5	124.5	124.2	128.4	1.7	2.6
Uτ-HCTH	128.6	127.3	125.1	125.1	127.3	128.6	1.5	3.2
UAPF	128.6	127.1	124.3	124.3	127.1	128.6	1.2	2.4
UAPFD	128.2	125.7	123.5	123.5	125.7	128.2	1.0	1.6
UB3LYP	128.7	127.3	124.9	124.9	127.3	128.7	1.4	3.0
UPBE0	128.5	127.0	124.2	124.2	127.0	128.5	1.1	2.3
USOGGA11X	128.5	126.5	124.6	124.6	126.5	128.5	1.1	2.7
UB1B95	128.3	127.0	124.0	124.0	127.0	128.3	1.1	2.1
UBMK	128.6	125.7	125.1	125.1	125.7	128.6	1.4	3.2
UM06	128.5	124.8	124.9	124.9	124.8	128.5	1.6	3.0
UM062X	128.2	125.3	124.3	124.3	125.3	128.2	1.4	2.4
UTPSSh	128.6	127.5	124.3	124.3	127.5	128.6	1.3	2.4
Uτ-HCTHhyb	128.6	127.0	124.6	124.6	127.0	128.6	1.2	2.7
UCAM-B3LYP	128.5	126.9	124.5	124.5	126.9	128.5	1.2	2.6
ULC-ωHPBE	128.4	126.6	124.3	124.3	126.6	128.4	1.1	2.4
UMN12SX	128.4	125.1	124.3	124.3	125.1	128.4	1.4	2.4
UωB97	128.1	125.5	124.2	124.2	125.5	128.1	1.3	2.3
UωB97X	128.3	126.0	124.3	124.3	126.0	128.3	1.1	2.4
UωB97XD	128.3	125.2	124.1	124.1	125.2	128.3	1.3	2.2

Im Vergleich zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** sind die Abweichungen von den experimentellen Daten beim Diederwinkelbenchmark (Tabelle 12) für **CAAC_Full_CH₃_Cl** in manchen Fällen merklich stärker. So zeigen zwar alle DFT-Funktionale beim B¹C²C³B²-Diederwinkel den genauen Wert von 180.0°, jedoch weichen einige Funktionale beim N¹C¹B¹C²-Bindungswinkel teils erheblich vom experimentellen Wert ab. Die größte Abweichung wird bei USOGGA11 mit einer Überschätzung des Winkels um 16.7° hervorgerufen, aber auch UHCTH407 und UM06 überschätzen den Winkel um ca. 10°.

Tabelle 12: Benchmark der Diederwinkel [°] für **CAAC_Full_CH₃_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-31G(d) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die max. Abweichung von den exp. Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_CH ₃ _Cl Basis: 6-31G(d)	N ¹ C ¹ B ¹ C ²	C ¹ B ¹ C ² C ³	B ¹ C ² C ³ B ²	C ² C ³ B ² C ⁴	C ³ B ² C ⁴ N ²	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	-169.6	-97.7	180.0	97.7	169.6	-	-
USVWN3	-164.9	-97.3	180.0	97.3	164.9	2.0	4.7
UBLYP	-166.8	-99.4	180.0	99.4	166.8	1.8	2.8
UBP86	-169.8	-97.5	180.0	97.5	169.8	0.2	0.2
UHCTH407	-159.6	-104.7	180.0	104.7	159.6	6.8	10.0
USOGGA11	-152.9	-108.9	180.0	108.9	153.0	11.1	16.7
UM06L	-164.3	-99.1	180.0	99.1	164.3	2.7	5.3
UMN12L	-160.5	-101.8	180.0	101.8	160.5	5.3	9.1
Uτ-HCTH	-163.5	-102.1	180.0	102.1	163.5	4.2	6.1
UAPF	-168.5	-98.2	180.0	98.2	168.5	0.6	1.1
UAPFD	-168.0	-97.0	180.0	97.0	168.0	0.9	1.6
UB3LYP	-167.6	-98.9	180.0	98.9	167.6	1.3	2.0
UPBE0	-168.9	-97.8	180.0	97.8	168.9	0.3	0.7
USOGGA11X	-167.3	-97.7	180.0	97.7	167.3	0.9	2.3
UB1B95	-167.9	-97.4	180.0	97.4	167.9	0.8	1.7
UBMK	-164.6	-99.5	180.0	99.5	164.6	2.7	5.0
UM06	-159.7	-103.0	180.0	103.0	159.7	6.1	9.9
UM062X	-164.5	-98.5	180.0	98.5	164.5	2.4	5.1
UTPSSh	-169.8	-97.5	180.0	97.5	169.8	0.2	0.2
Uτ-HCTHhyb	-167.3	-99.1	180.0	99.1	167.3	1.5	2.3
UCAM-B3LYP	-168.4	-97.9	180.0	97.9	168.4	0.6	1.2
ULC-ωHPBE	-167.1	-99.0	180.0	99.0	167.1	1.5	2.5
UMN12SX	-162.6	-101.3	180.0	101.3	162.6	4.2	7.0
UωB97	-164.8	-99.0	180.0	99.0	164.8	2.4	4.8
UωB97X	-165.9	-99.0	180.0	99.0	165.9	2.0	3.7
UωB97XD	-164.4	-99.1	180.0	99.1	164.4	2.6	5.2

Dagegen schneiden UBP86 und UTPSSh wesentlich besser ab und unterschätzen den N¹C¹B¹C²-Diederwinkel bloß um 0.2°. Ein noch besseres Ergebnis erzielt USOGGA11X beim C¹B¹C²C³-Diederwinkel und gibt den experimentellen Wert von -97.7° exakt wieder. Im Gegensatz dazu liefert das USOGGA11-Funktional, welches keinen HF-Austausch berücksichtigt, mit einer Unterschätzung von 11.2° für den C¹B¹C²C³-Diederwinkel das schlechteste Resultat. Das USOGGA11-Funktional beschreibt unter allen Funktionalen die experimentellen Diederwinkel für **CAAC_Full_CH₃_Cl** am schlechtesten, was anhand des höchsten MAE-Wertes (11.1°) und der größten maximalen Abweichung (16.7°) ersichtlich ist. Dagegen zeigen sowohl UTPSSh als auch UBP86 mit einem MAE-Wert und einer maximalen

Abweichung von 0.2° erstaunlich präzise Diederwinkel. Vor allem das gute Ergebnis von UBP86 ist überraschend, da es als GGA-Funktional derselben Kategorie angehört wie das schlecht abschneidende USOGGA11.

Als nächstes wurden die relativen Einzelpunktenergien der optimierten Strukturen berechnet und diese in der Tabelle 13 aufgelistet. Die energieärmste Struktur wurde durch die Optimierung des S_0 -Zustands mit U ω B97 erhalten, weswegen die zugehörige Energie als Referenzpunkt verwendet wurde. Fast alle S_0 - T_0 -Energilücken aus den Einzelpunktrechnungen mit UDFT/6-31G(d) befinden sich in einem Bereich von 0.1-0.5 kcal/mol (ΔE_{ST} (C)) bzw. 0.2-1.0 kcal/mol (ΔE_{ST} (AP)) und weichen somit nur geringfügig vom experimentell ermittelten Wert von 0.017 kcal/mol ab.⁵¹² Eine etwas stärkere Abweichung fällt bei USVWN3 mit einer S_0 - T_0 -Lücke von 1.2 kcal/mol bzw. 2.1 kcal/mol und einem vergleichsweise kleineren $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert von 0.81 auf. Interessanterweise zeigt aber USVWN3 bei den RI-NEVPT2-Rechnungen mit 0.1 kcal/mol die kleinste S_0 - T_0 -Lücke und gibt somit den experimentellen Wert von allen Funktionalen am genauesten wieder. Jedoch liegen die mit USVWN3 optimierten Singulett- und Triplettstrukturen um fast 6 kcal/mol energetisch höher als bei U ω B97. Analog zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** kommt es bei **CAAC_Full_CH₃_Cl** zu einem Energieanstieg der Strukturen, wenn beim U ω B97-Funktional noch zusätzlicher HF-Austausch für kurzreichende Wechselwirkungen (U ω B97X) berücksichtigt wird. Auch die dispersionskorrigierte Version U ω B97XD liefert keine Verbesserung der Energiewerte, wobei der Wert mit 0.4 kcal/mol immer noch sehr nahe am Referenzpunkt liegt. Die mit Abstand höchsten Energiewerte für die Singulettzustände werden, wie bei der größeren Verbindung (R = C₂H₅), mit USOGGA11 (15.5 kcal/mol) und UBLYP (13.0 kcal/mol) erhalten. Zwar zeichnen sich alle S_0 -Zustände aufgrund des Biradikalwertes γ von 0.84-0.87 durch einen hohen offenschaligen Singulettcharakter aus, allerdings sind die Werte um rund 0.05 kleiner als bei **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Die Abnahme des Biradikalcharakters macht sich außerdem in den Größen der S_0 - T_0 -Energilücken bemerkbar, welche den RI-NEVPT2-Rechnungen zufolge von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** zu **CAAC_Full_CH₃_Cl** um 0.2-0.6 kcal/mol zunehmen.

Tabelle 13: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_CH₃_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei U ω B97). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

CAAC_Full_CH ₃ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	5.8	5.9	0.1	0.84	1.2	2.1	0.81
UBLYP	13.0	13.3	0.3	0.87	0.5	1.0	0.95
UBP86	6.2	6.5	0.3	0.87	0.5	1.0	0.95
UHCTH407	8.6	8.9	0.3	0.87	0.4	0.7	0.98
USOGGA11	15.5	15.8	0.3	0.87	0.4	0.8	0.96
UM06L	1.4	1.7	0.3	0.85	0.3	0.7	0.98
UMN12L	2.7	3.0	0.3	0.85	0.5	1.0	0.97
U τ -HCTH	5.8	6.1	0.3	0.87	0.4	0.7	0.98
UAPF	1.9	2.2	0.3	0.86	0.2	0.5	1.00
UAPFD	0.8	1.1	0.3	0.86	0.3	0.5	0.99
UB3LYP	5.0	5.2	0.2	0.87	0.2	0.5	0.99
UPBE0	1.6	1.9	0.3	0.86	0.2	0.5	1.00
USOGGA11X	0.5	1.1	0.6	0.87	0.2	0.4	1.00
UB1B95	2.9	3.2	0.3	0.86	0.3	0.5	0.99
UBMK	3.4	3.7	0.3	0.86	0.2	0.5	1.00
UM06	1.8	2.1	0.3	0.86	0.2	0.5	1.00
UM062X	1.4	1.7	0.3	0.86	0.2	0.4	1.00
UTPSSh	3.4	3.6	0.2	0.86	0.3	0.6	0.99
U τ -HCTHhyb	3.5	3.8	0.3	0.87	0.3	0.6	0.99
UCAM-B3LYP	3.0	3.3	0.3	0.87	0.2	0.3	1.00
ULC- ω HPBE	2.7	2.9	0.2	0.86	0.1	0.2	1.01
UMN12SX	1.5	1.9	0.4	0.86	0.3	0.6	1.00
U ω B97	0.0	0.3	0.3	0.87	0.1	0.3	1.01
U ω B97X	0.4	0.6	0.2	0.87	0.1	0.3	1.01
U ω B97XD	0.4	0.6	0.2	0.86	0.2	0.3	1.00

4.1.3 CAAC_Full_H_Cl

Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Systemen ($R = C_2H_5, CH_3$) sind die S_0 - T_0 -Energielücken im Benchmark von **CAAC_Full_H_Cl** (Tabelle 14) um ein Vielfaches größer und bewegen sich für die RI-NEVPT2-Einzelpunktenergien zwischen 5.9 und 11.7 kcal/mol und für die DFT-Einzelpunktenergien sogar zwischen 2.9 und 13.8 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(C)$) bzw. zwischen 6.4 und 13.8 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(AP)$). Diese hohen Werte resultieren durch tief liegende Singulettzustände, die nur einen geringen biradikalischen Charakter und somit eine überwiegend geschlossenschalige Konfiguration aufweisen. Dabei liefern die Funktionale mit kleineren γ - und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werten eher größere S_0 - T_0 -Energielücken und dementsprechend

werden bei höheren γ - und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werten vergleichsweise kleine Energielücken berechnet. Die niedrigste Energie wird dem S_0 -Zustand zugeordnet, der mit UM06 optimiert wurde. Der mit UM062X optimierte Singulettgrundzustand besitzt die nahezu identische Energie (0.1 kcal/mol). Zu den schlechtesten Funktionalen zählen erneut UBLYP und USOGGA11, die jeweils einen S_0 -Zustand berechnen, welcher energetisch um 9.6 kcal/mol höher liegt als die Referenz. Auch für den entsprechenden Triplettzustand werden mit diesen beiden GGA-Funktionalen (19.9 bzw. 21.3 kcal/mol) die höchsten Energien berechnet.

Tabelle 14: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von CAAC_Full_H_Cl, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UM06). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

CAAC_Full_H_Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	4.7	11.7	7.0	0.20	13.8	13.8	0.00
UBLYP	9.6	19.9	10.3	0.18	10.3	10.3	0.00
UBP86	3.5	13.4	9.9	0.18	10.0	10.0	0.00
UHCTH407	5.4	14.9	9.5	0.23	7.2	8.1	0.18
USOGGA11	9.6	21.3	11.7	0.20	8.6	8.6	0.00
UM06L	1.5	8.4	6.9	0.21	8.1	9.3	0.21
UMN12L	1.0	8.6	7.6	0.18	11.0	11.0	0.00
U τ -HCTH	3.2	12.7	9.5	0.21	7.5	8.5	0.21
UAPF	0.5	9.6	9.1	0.25	5.5	9.1	0.70
UAPFD	2.1	8.6	6.5	0.25	6.0	9.7	0.67
UB3LYP	2.9	12.1	9.2	0.23	6.0	9.3	0.61
UPBE0	0.5	9.1	8.6	0.25	5.4	9.1	0.73
USOGGA11X	0.7	9.5	8.8	0.28	4.8	8.8	0.80
UB1B95	0.8	10.1	9.3	0.22	6.2	9.6	0.61
UBMK	0.5	10.6	10.1	0.21	6.0	10.3	0.71
UM06	0.0	9.4	9.4	0.22	4.5	8.1	0.70
UM062X	0.1	8.7	8.6	0.28	3.8	7.3	0.86
UTPSSh	0.7	10.5	9.8	0.21	6.7	9.5	0.50
U τ -HCTHhyb	1.2	10.9	9.7	0.21	6.8	9.5	0.49
UCAM-B3LYP	2.6	10.8	8.2	0.29	4.1	8.1	0.90
ULC- ω HPBE	4.1	10.7	6.6	0.34	3.0	6.8	1.00
UMN12SX	2.3	8.2	5.9	0.18	6.7	9.3	0.47
U ω B97	2.5	8.8	6.3	0.35	2.9	6.4	0.98
U ω B97X	1.5	9.7	8.2	0.33	3.2	7.0	0.96
U ω B97XD	0.6	9.6	9.0	0.28	4.2	8.2	0.89

4.1.4 NHC_Full_C₂H₅_Cl

Neben den CAAC-stabilisierten Diborylalkenen wurden ebenso für die NHC-stabilisierten Analoga die geeignetsten DFT-Funktionale über Benchmarkrechnungen bestimmt. Als erstes wurde das System **NHC_Full_C₂H₅_Cl** analysiert und die Ergebnisse des Benchmarks, welche sich grundlegend von denen der Verbindung **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** unterscheiden, in der Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **NHC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UMN12L). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	4.3	29.4	25.1	0.01	18.7	18.7	0.00
UBLYP	28.7	39.0	10.3	0.01	11.7	11.7	0.00
UBP86	11.0	32.9	21.9	0.01	13.7	13.7	0.00
UHCTH407	24.1	40.6	16.5	0.01	4.9	4.9	0.00
USOGGA11	32.2	47.4	15.2	0.01	3.1	3.1	0.00
UM06L	6.5	22.4	15.9	0.01	12.5	12.5	0.00
UMN12L	0.0	24.1	24.1	0.00	15.2	15.2	0.00
U τ -HCTH	21.2	31.8	10.6	0.01	7.6	7.6	0.00
UAPF	9.1	24.4	15.3	0.00	9.4	9.4	0.00
UAPFD	7.5	21.9	14.4	0.01	11.3	11.3	0.00
UB3LYP	11.1	28.7	17.6	0.01	9.2	9.2	0.00
UPBE0	11.3	23.1	11.8	0.01	9.0	9.0	0.00
USOGGA11X	3.3	21.8	18.5	0.00	10.8	10.8	0.00
UB1B95	4.4	26.3	21.9	0.00	15.5	15.5	0.00
UBMK	6.1	21.6	15.5	0.00	14.7	14.7	0.00
UM06	3.7	22.6	18.9	0.00	5.7	6.8	0.12
UM062X	0.4	23.2	22.8	0.00	12.7	12.7	0.00
UTPSSh	13.9	29.2	15.3	0.01	12.4	12.4	0.00
U τ -HCTHhyb	14.9	25.8	10.9	0.01	10.2	10.2	0.00
UCAM-B3LYP	7.7	25.4	17.7	0.00	7.0	7.0	0.00
ULC- ω HPBE	5.7	37.1	31.4	0.00	4.8	4.8	0.00
UMN12SX	3.9	22.7	18.8	0.00	13.1	13.1	0.00
U ω B97	3.1	19.7	16.6	0.00	3.0	3.0	0.00
U ω B97X	4.7	21.7	17.0	0.00	4.5	4.5	0.00
U ω B97XD	4.4	20.3	15.9	0.00	4.2	4.2	0.00

So besitzen beispielsweise alle Singulettzustände eine geschlossenschalige Elektronenkonfiguration, was anhand der sehr niedrigen γ - und $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte abgeleitet werden kann. Während die S_0 - T_0 -Energilücken für DFT einen Bereich von 3.0-18.7 kcal/mol abdecken,

weisen die S_0 - T_0 -Energielücken für RI-NEVPT2 mit 10.3-31.4 kcal/mol noch deutlich höhere Werte auf. Darüber hinaus ist der energetische Abstand der S_0 -Zustände zwischen dem besten (UMN12L) und dem schlechtesten Funktional (USOGGA11) mit einem Wert von 32.2 kcal/mol enorm. Bei **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** beträgt dieser energetische Abstand mit 14.0 kcal/mol weniger als die Hälfte. Demzufolge ist die Bestimmung eines geeigneten Funktionals für **NHC_Full_C₂H₅_Cl** noch weitaus wichtiger als für das CAAC-Analogon. Die schlechtesten Werte erhält man mit den GGA-Funktionalen, die eine zweistellige Abweichung in kcal/mol vom Referenzwert (UMN12L) für die Singulettzustände zeigen. Dagegen erzielen die *range-separated hybrid*-Funktionale mit rein einstelligen Abweichungen erkennbar bessere Resultate. Überraschenderweise schneidet USVWN3 mit der relativ geringen Abweichung von 4.3 kcal/mol vergleichsweise gut ab.

4.1.5 NHC_Full_CH₃_Cl

Für das System **NHC_Full_CH₃_Cl** weisen alle Singulettzustände im Benchmark (Tabelle 16) eine geschlossenschalige Elektronenkonfiguration auf und unterscheiden sich demzufolge grundlegend vom CAAC-Analogon. Die Werte der S_0 - T_0 -Energielücken für DFT und RI-NEVPT2 sind stark von der Optimierungsmethode abhängig. Für die DFT-Einzelpunktrechnungen betragen diese zwischen -1.4 und 28.9 kcal/mol und für die RI-NEVPT2-Rechnungen zwischen 10.1 und 37.6 kcal/mol, wobei die höchsten Werte in beiden Fällen mit UMN12L generiert werden. So zeigt auch UMN12L mit einem Wert von 39.2 kcal/mol den energetisch höchsten Triplettzustand, während gleichzeitig der S_0 -Zustand nur um 1.6 kcal/mol vom Referenzwert (S_0 von UAPFD) abweicht. Der zweitgrößte Wert für die S_0 - T_0 -Energielücke bei den RI-NEVPT2-Rechnungen ist mit 19.5 kcal/mol (UM06) merklich kleiner. Die S_0 -Zustände werden von den Minnesota-Funktionalen (UM06L, UMN12L, UM06, UM062X, UMN12SX) und der Funktionalfamilie U ω B97, U ω B97X und U ω B97XD mit Abweichungen unterhalb von 3 kcal/mol gut beschrieben. Dagegen weichen die GGAs mindestens zweistellig ab, wobei USOGGA11 mit 21.1 kcal/mol den schlechtesten Wert liefert.

Tabelle 16: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **NHC_Full_CH₃_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

NHC_Full_CH ₃ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	5.2	19.1	13.9	0.01	10.4	10.4	0.00
UBLYP	20.4	31.0	10.6	0.01	8.5	8.5	0.00
UBP86	12.1	22.2	10.1	0.01	8.9	8.9	0.00
UHCTH407	14.4	29.0	14.6	0.01	2.8	2.8	0.00
USOGGA11	21.1	34.4	13.3	0.01	-1.4	-1.4	0.00
UM06L	0.7	17.6	16.9	0.01	11.6	11.6	0.00
UMN12L	1.6	39.2	37.6	0.01	28.9	28.9	0.00
U τ -HCTH	12.7	23.4	10.7	0.01	3.3	3.3	0.00
UAPF	5.7	18.1	12.4	0.01	5.2	5.2	0.00
UAPFD	0.0	14.3	14.3	0.01	4.8	4.8	0.00
UB3LYP	9.9	21.3	11.4	0.01	5.9	5.9	0.00
UPBE0	4.5	16.1	11.6	0.01	4.8	4.8	0.00
USOGGA11X	2.4	14.9	12.5	0.01	6.9	6.9	0.00
UB1B95	4.3	15.7	11.4	0.01	11.0	11.0	0.00
UBMK	2.5	17.4	14.9	0.00	16.2	16.2	0.00
UM06	1.5	21.0	19.5	0.01	6.3	6.3	0.00
UM062X	0.5	11.1	10.6	0.00	4.8	4.8	0.00
UTPSSh	7.8	18.8	11.0	0.01	7.4	7.4	0.00
U τ -HCTHhyb	7.1	17.7	10.6	0.01	6.1	6.1	0.00
UCAM-B3LYP	6.8	18.5	11.7	0.00	4.0	4.0	0.00
ULC- ω HPBE	6.5	22.0	15.5	0.00	2.9	2.9	0.00
UMN12SX	0.0	14.3	14.3	0.01	10.4	10.4	0.00
U ω B97	0.9	14.6	13.7	0.00	4.2	4.2	0.00
U ω B97X	2.4	15.0	12.6	0.00	5.1	5.1	0.00
U ω B97XD	1.3	16.2	14.9	0.00	5.9	5.9	0.00

4.1.6 NHC_Full_H_Cl

Als letzte Verbindung des Benchmarks wurde die Verbindung **NHC_Full_H_Cl** (Tabelle 17) untersucht. Im Vergleich zu **NHC_Full_CH₃_Cl** zeigen fast alle S_0 - T_0 -Energielücken bei den RI-NEVPT2-Rechnungen mit Ausnahme von UMN12L erheblich höhere Werte, die ungefähr rund das Doppelte betragen. Die Spanne der S_0 - T_0 -Energien liegt bei 22.1-31.1 kcal/mol, d. h. beim Austausch der Methylgruppe ($R = CH_3$) durch ein Wasserstoffatom ($R = H$) wird der Triplett- gegenüber dem Singulettzustand energetisch benachteiligt. Bei den DFT-Einzelpunktrechnungen sind die S_0 - T_0 -Energien mit 7.4-20.5 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(C)$) bzw. 11.7-20.5 kcal/mol ($\Delta E_{ST}(AP)$) merklich kleiner als für RI-NEVPT2. Wie für die beiden größeren NHC-Verbindungen ($R = C_2H_5, CH_3$) liefern die GGA-Funktionale die höchsten Energiewerte

und schneiden somit von allen Funktionalen am schlechtesten ab. Analog zu **NHC_Full_CH₃_Cl** ist UAPFD das beste Funktional. Außerdem erzielen auch die Minnesota-Funktionalen UM06, UM062X, UM06L und UMN12SX mit Abweichungen unterhalb von einer kcal/mol für den S₀-Grundzustand sehr gute Ergebnisse.

Tabelle 17: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S₀) und Triplettzustands (T₀) von **NHC_Full_H_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S₀ bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

NHC_Full_H_Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S ₀	T ₀	ΔE _{ST}	γ (S ₀)	ΔE _{ST} (C)	ΔE _{ST} (AP)	⟨Ŝ ² ⟩ (S ₀)
USVWN3	2.0	29.5	27.5	0.02	20.5	20.5	0.00
UBLYP	19.0	41.4	22.4	0.02	16.9	16.9	0.00
UBP86	9.9	33.8	23.9	0.02	16.7	16.7	0.00
UHCTH407	11.5	34.4	22.9	0.01	15.2	15.2	0.00
USOGGA11	15.7	42.7	27.0	0.02	15.8	15.8	0.00
UM06L	0.1	25.9	25.8	0.02	15.7	15.7	0.00
UMN12L	5.0	27.1	22.1	0.01	17.6	17.6	0.00
Uτ-HCTH	10.2	33.6	23.4	0.02	14.8	14.8	0.00
UAPF	4.6	31.3	26.7	0.01	13.2	13.2	0.00
UAPFD	0.0	24.6	24.6	0.01	14.4	14.4	0.00
UB3LYP	8.5	34.2	25.7	0.01	13.9	13.9	0.00
UPBE0	3.6	29.5	25.9	0.01	13.2	13.2	0.00
USOGGA11X	4.2	28.1	23.9	0.01	12.6	12.6	0.00
UB1B95	5.6	31.2	25.6	0.01	15.6	15.6	0.00
UBMK	5.1	28.8	23.7	0.01	16.7	16.7	0.00
UM06	0.7	25.7	25.0	0.01	11.9	12.1	0.03
UM062X	0.8	26.3	25.5	0.01	11.7	11.7	0.00
UTPSSh	6.3	31.5	25.2	0.02	14.9	14.9	0.00
Uτ-HCTHhyb	5.4	30.4	25.0	0.02	14.9	14.9	0.00
UCAM-B3LYP	5.3	36.4	31.1	0.01	10.4	13.8	0.32
ULC-ωHPBE	8.4	34.5	26.1	0.03	8.4	16.1	0.76
UMN12SX	0.3	24.4	24.1	0.01	14.9	14.9	0.00
UωB97	1.8	27.1	25.3	0.02	7.4	14.2	0.64
UωB97X	2.6	28.7	26.1	0.02	8.9	14.9	0.57
UωB97XD	1.9	26.4	24.5	0.01	10.9	13.6	0.24

4.1.7 Ergebnis des Benchmarks

Um nun das beste Funktional zur Beschreibung der sechs Diborylalkene bestimmen zu können, werden zuerst die relativen Einzelpunktenergien der Singulett- und Triplettzustände von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, **CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_H_Cl** zur **CAAC_Full_R_Cl**-Gesamtenergie summiert. Nach dem gleichen Schema werden ebenfalls die relativen

Einzelpunktenergien von **NHC_Full_C₂H₅_Cl**, **NHC_Full_CH₃_Cl** und **NHC_Full_H_Cl** zur **NHC_Full_R_Cl**-Gesamtenergie zusammengerechnet. Anhand der geringsten Gesamtenergie (Tabelle 18) kann festgestellt werden, welches Funktional insgesamt für die Optimierung der **CAAC_Full_R_Cl**-Verbindungen bzw. der entsprechenden NHC-Analoga am geeignetsten ist. Für die drei **CAAC_Full_R_Cl**-Verbindungen schneidet U ω B97XD bei den Singulettzuständen am besten ab und wurde demzufolge als Nullpunkt für die CAAC-Verbindungen gewählt. Auf einem nahezu identischen Niveau befindet sich das UM062X-Funktional mit einer marginal höheren Gesamtenergie von nur 0.1 kcal/mol. Die Triplettverbindungen weisen im Durchschnitt die niedrigsten Energien auf, wenn diese mit U ω B97 (7.4 kcal/mol) optimiert worden sind. Das USOGGA11-Funktional zeigt sowohl für den Singulettzustand als auch für den Triplettzustand mit 37.4 bzw. 49.5 kcal/mol die schlechtesten Resultate. Für die **NHC_Full_R_Cl**-Verbindungen erzielt UM062X die geringste Gesamtenergie für die Singulettzustände (sowie Triplettzustände) und wird als Nullpunkt für die NHC-Verbindungen verwendet. Bei der Betrachtung der Gesamtsumme aus den relativen **CAAC_Full_R_Cl**- und **NHC_Full_R_Cl**-Energien generiert das UM062X-Funktional mit einem Wert von 0.1 kcal/mol für den S₀-Zustand den energetisch günstigsten Wert und ist demzufolge für die Optimierung der sechs Diborylalkene am besten geeignet. Ebenso für die Triplettzustände zeichnet sich UM062X (67.9 kcal/mol) durch einen der kleinsten Werte aus. Aus diesen Gründen wird UM062X als Standardfunktional für alle weiteren Berechnungen der Diborylalkene benutzt. Die Halbierung des HF-Austauschanteils (UM06) führt dagegen sowohl für den Singulettzustand als auch für den Triplettzustand zu höheren Energien. Insgesamt gesehen gehören die Minnesota-Funktionale und die Funktionalfamilie U ω B97, U ω B97X und U ω B97XD zu den besten Funktionalen im Benchmark. Insbesondere UM06L und UMN12L zeigen erstaunlich gute Resultate, obwohl diese beiden Funktionale keine HF-Austauschbeimischung beinhalten. Der HF-Austausch liefert in den meisten Fällen eine Verbesserung der Energien. Das überarbeitete SOGGA11X-Funktional (8.8 kcal/mol) stellt eine erhebliche Verbesserung des SOGGA11-Funktional (104.7 kcal/mol) dar. Aber auch zwischen den Funktionalen U τ -HCTH (55.8 kcal/mol) und U τ -HCTHhyb (32.1 kcal/mol) und zwischen UBLYP (101.0 kcal/mol) und UB3LYP (38.8 kcal/mol) ist ein großer Unterschied feststellbar. Die *long-range*-Korrektur des letzteren Funktional führt noch zu einer weiteren Verbesserung der Genauigkeit (UCAM-B3LYP: 24.5 kcal/mol). Die durchschnittlich höchsten Gesamtenergien liefern die GGA-Funktionale. Dies ist überraschend, da im Gegensatz zu LSDA (USVWN3) noch

zusätzlich der Dichtegradient miteinbezogen wird, was theoretisch eine präzisere Energieberechnung ermöglichen sollte.

Tabelle 18: Summe der relativen Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_CI** (Nullpunkt: S_0 bei U ω B97XD) und **NHC_Full_R_CI** (Nullpunkt: S_0 bei UM062X), berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP. Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

Gesamtenergie R = C ₂ H ₅ , CH ₃ , H	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP					
	CAAC_Full_R_CI		NHC_Full_R_CI		Gesamtsumme	
	S_0	T_0	S_0	T_0	S_0	T_0
USVWN3	12.8	19.9	9.8	76.2	22.6	96.1
UBLYP	34.6	45.3	66.4	109.6	101.0	154.9
UBP86	14.5	24.7	31.3	87.2	45.8	111.9
UHCTH407	20.7	30.5	48.2	102.2	68.9	132.7
USOGGA11	37.4	49.5	67.3	122.8	104.7	172.3
UM06L	1.3	8.6	5.6	64.2	6.9	72.8
UMN12L	3.1	11.1	4.9	88.6	8.0	99.7
U τ -HCTH	13.4	23.3	42.4	87.1	55.8	110.4
UAPF	2.3	11.8	17.7	72.1	20.0	83.9
UAPFD	1.1	8.0	5.8	59.1	6.9	67.1
UB3LYP	11.0	20.6	27.8	82.5	38.8	103.1
UPBE0	1.5	10.5	17.7	67.0	19.2	77.5
USOGGA11X	0.6	10.1	8.2	63.1	8.8	73.2
UB1B95	4.1	13.7	12.6	71.4	16.7	85.1
UBMK	4.5	15.0	12.0	66.1	16.5	81.1
UM06	0.5	10.2	4.2	67.6	4.7	77.8
UM062X	0.1	9.1	0.0	58.8	0.1	67.9
UTPSSh	5.6	15.7	26.3	77.7	31.9	93.4
U τ -HCTHhyb	6.4	16.5	25.7	72.2	32.1	88.7
UCAM-B3LYP	6.4	14.9	18.1	78.6	24.5	93.5
ULC- ω HPBE	7.2	14.1	18.8	91.9	26.0	106.0
UMN12SX	2.2	8.5	2.4	59.7	4.6	68.2
U ω B97	0.8	7.4	4.1	59.7	4.9	67.1
U ω B97X	1.0	9.3	7.9	63.6	8.9	72.9
U ω B97XD	0.0	9.2	5.8	61.1	5.8	70.3

4.2 CAAC-stabilisierte Systeme

4.2.1 Sterische Eigenschaften

Die beiden Moleküle **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** weisen in den experimentellen Messungen einen offenschaligen Singulettgrundzustand mit einer kleinen S_0-T_0 -Energilücke auf. Interessanterweise besitzen die beiden Kristallstrukturen eine verdrehte statt einer planaren Konformation (Abbildung 22, *oben*), so dass eine π -Delokalisation der CAAC-Liganden über die C₂R₂-Brücke nicht möglich ist. Die Bevorzugung der verdrehten Konformation kann auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Zum einen könnten sterische Abstoßungen zwischen der C₂R₂-Brücke, den Chloratomen und den CAAC-Substituenten eine verdrehte Anordnung begünstigen und zum anderen könnten elektronische Effekte eine entscheidende Rolle spielen. Um die unterschiedlichen Effekte präziser untersuchen zu können, wurden die Substituenten an der C₂R₂-Brücke, an den Boratomen und an den CAAC-Liganden nacheinander durch Wasserstoffatome ersetzt. Die kompletten Systeme mit Dip- und Methylsubstituenten am CAAC-Liganden werden als *Full-Systeme* (**CAAC_Full_R_X**) bezeichnet, wobei die kleineren Systeme mit H-Atomen am CAAC-Liganden als *Mod-Systeme* (**CAAC_Mod_R_X**) definiert werden (Abbildung 22).

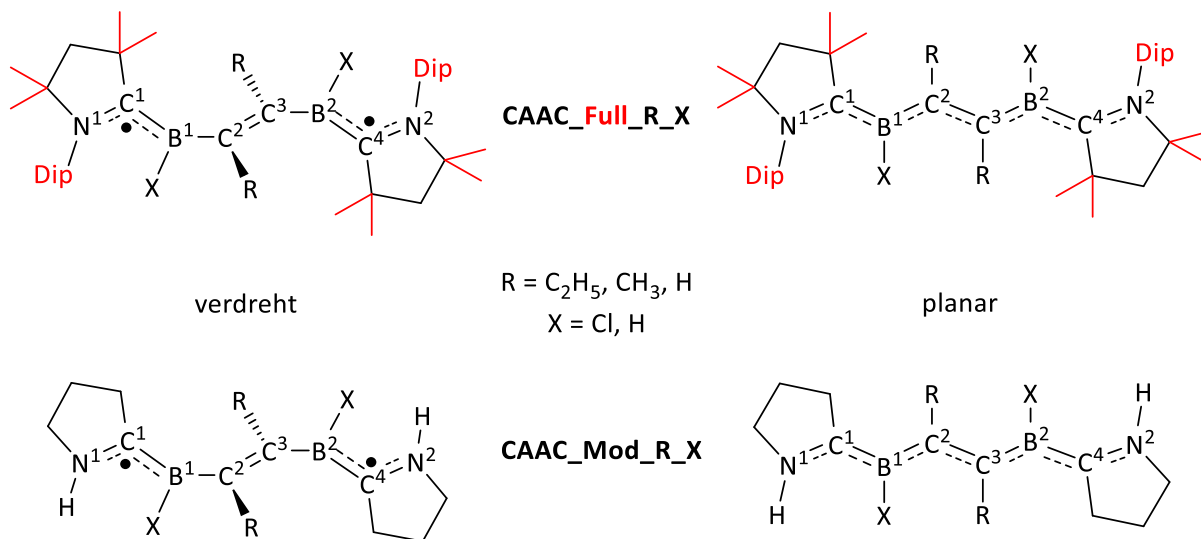


Abbildung 22: Strukturformel von **CAAC_Full_R_X** (*oben*) und **CAAC_Mod_R_X** (*unten*) in der verdrehten (*links*) und planaren (*rechts*) Konformation.

Darüber hinaus unterscheiden sich die Systeme auch in ihrer Konformation. Für die „planare“ Konformation wurden die Diederwinkel $\angle N^1C^1B^1C^2$, $\angle C^1B^1C^2C^3$, $\angle B^1C^2C^3B^2$, $\angle C^2C^3B^2C^4$ und $\angle C^3B^2C^4N^2$ auf 180° festgelegt, während alle anderen geometrischen Parameter frei optimiert wurden. Bei der „verdrehten“ Konformation wurden die Diederwinkel $\angle N^1C^1B^1C^2$, $\angle B^1C^2C^3B^2$, $\angle C^3B^2C^4N^2$ auf 180°, $\angle C^1B^1C^2C^3$ auf -90° und $\angle C^2C^3B^2C^4$ auf 90° festgesetzt und alle weiteren

geometrischen Größen ebenfalls frei optimiert. Für die *Full*-Systeme wurden noch zusätzlich die globalen Minimumstrukturen ermittelt, indem die kompletten Geometrien der Verbindungen ohne Einschränkungen „volloptimiert“ wurden. Die relativen Einzelpunktenergien der *Full*-Systeme wurden mit UM062X/6-311G(d,p) berechnet und sind in der Tabelle 19 aufgelistet. Um die relativen Energien der verschiedenen Strukturen miteinander vergleichen zu können, wurde in allen Fällen der S_0 -Zustand der planaren Struktur als Nullpunkt verwendet. Neben den Energien der BS-Singulettzustände S_0 (C), die eine Spinkontamination C aufweisen, wurden auch die Energien der spinprojizierten Zustände S_0 (AP) bestimmt, bei denen der Einfluss der Spinkontamination nachträglich eliminiert wurde.

Tabelle 19: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C bzw. AP). Die Geometrien wurden ebenfalls mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Full_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)				UM062X/6-311G(d,p) (AP)			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-43.3	-43.2	0.1	1.01	-42.8	-42.7	0.1	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-42.5	-42.5	0.0	1.01	-42.0	-42.0	0.0	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	0.5	0.5	1.00	0.0	1.0	1.0	1.00
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-39.2	-39.0	0.2	1.01	-38.7	-38.3	0.4	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-38.0	-37.8	0.2	1.01	-37.4	-37.1	0.3	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	0.6	0.6	0.99	0.0	1.3	1.3	0.99
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	-1.7	2.3	4.0	0.85	-1.7	5.9	7.6	0.85
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	9.0	8.9	-0.1	1.01	12.6	12.5	-0.1	1.01
CAAC_Full_H_Cl (planar)	0.0	4.1	4.1	0.85	0.0	7.7	7.7	0.85
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-12.9	-12.9	0.0	1.01	-10.0	-9.9	0.1	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-12.6	-12.5	0.1	1.01	-9.6	-9.6	0.0	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	6.8	6.8	0.91	0.0	9.8	9.8	0.91
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-12.9	-12.8	0.1	1.01	-9.5	-9.2	0.3	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-12.5	-12.3	0.2	1.01	-9.0	-8.7	0.3	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	3.9	3.9	0.88	0.0	7.5	7.5	0.88
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-0.6	3.9	4.5	0.85	-0.6	7.8	8.4	0.85
CAAC_Full_H_H (verdreht)	12.3	12.2	-0.1	1.01	16.2	16.1	-0.1	1.01
CAAC_Full_H_H (planar)	0.0	4.5	4.5	0.85	0.0	8.4	8.4	0.85

Die Entfernung der Spinkontamination des S_0 -Zustands mittels der AP-Methode führt zu einer Erhöhung der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte (Energiedifferenz zwischen der planaren und verdrehten Struktur), was bedeutet, dass die planare gegenüber der verdrehten Struktur energetisch stärker bevorzugt wird, und zum anderen zu einer Zunahme der ΔE_{ST} -Werte, d. h. der Singulettzustand wird gegenüber dem Triplett stärker stabilisiert. Aufgrund der Tatsache, dass bei den spinkontaminierten BS-Singulettzuständen die spinprojizierten Energien in der

Regel zuverlässiger als die BS-Energien sind, werden im Folgenden überwiegend die AP-Ergebnisse präsentiert. Für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** sagt UM062X eine verdrehte Konformation und einen offenschaligen Singulettgrundzustand mit einer kleinen S₀-T₀-Energilücke voraus, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Dabei weichen die Diederwinkel der volloptimierten Strukturen um bis zu 5° von denen der Kristallstrukturen⁵¹² ab (Tabelle 20).

Tabelle 20: Ausgewählte Diederwinkel [°] von **CAAC_Full_R_X** (S₀), optimiert mit UM062X/6-311G(d,p).

CAAC_Full_R_X	$\angle N^1C^1B^1C^2$	$\angle C^1B^1C^2C^3$	$\angle B^1C^2C^3B^2$	$\angle C^2C^3B^2C^4$	$\angle C^3B^2C^4N^2$
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (exp.) ⁵¹²	178.1	-96.8	180.0	96.8	-178.1
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	174.9	-97.2	180.0	97.2	-174.9
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (exp.) ⁵¹²	-169.6	-97.7	180.0	97.7	169.6
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-165.1	-98.1	180.0	98.1	165.1
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	-165.1	175.0	180.0	-175.0	165.1
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	176.4	-96.3	180.0	96.1	-176.4
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-173.2	-88.1	180.0	88.1	173.2
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-170.7	177.1	180.0	-177.1	170.7

Interessanterweise sind die Abweichungen der Diederwinkel zwischen den volloptimierten und verdrehten Strukturen mit bis zu 15° noch deutlich ausgeprägter, jedoch hat das nur einen geringen energetischen Einfluss auf die beiden Systeme (Tabelle 19). So sind den UM062X (AP)-Ergebnissen zufolge die volloptimierten Strukturen von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** bloß um 0.8 kcal/mol bzw. 1.3 kcal/mol stabiler als die verdrehten Konformationen. Für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** nimmt $\Delta E_{p \rightarrow v}$ einen stark negativen Wert von -42.0 kcal/mol an, d. h. die verdrehte Konformation ist gegenüber der planaren Anordnung erheblich stabiler. Werden die Ethylsubstituenten der C₂R₂-Brücke durch die kleineren Methylgruppen ersetzt, nimmt die Stabilität der verdrehten Anordnung nur um 4.6 kcal/mol ab, so dass auch für **CAAC_Full_CH₃_Cl** ($\Delta E_{p \rightarrow v} = -37.4$ kcal/mol) die verdrehte Struktur stark bevorzugt wird. Der gleiche Trend setzt sich fort, wenn die Substituenten an der C₂R₂-Brücke weiter verkleinert werden und die Methylgruppen durch Wasserstoffatome ausgetauscht werden. Hierbei ändern sich sogar die relativen Energien so stark, dass bei **CAAC_Full_H_Cl** nun die planare Struktur um 12.6 kcal/mol bevorzugt wird. Demzufolge nimmt die Stabilität der verdrehten Struktur um 50.0 kcal/mol ab. Die volloptimierte Struktur liegt energetisch nur um 1.7 kcal/mol tiefer als die planare Struktur und ähnelt dieser auch geometrisch, was mit den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse übereinstimmt.⁵²⁴ Eine

weitere Möglichkeit, die sterischen Wechselwirkungen in den Systemen zu reduzieren, ist die Substitution der Chloratome durch Wasserstoff. Der stärkste Einfluss auf die energetischen Zustände zeigt sich beim Übergang von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** zu **CAAC_Full_C₂H₅_H**, bei dem die Bevorzugung der verdrehten Struktur abnimmt, indem die relativen Energien von -42.0 kcal/mol auf -9.6 kcal/mol um 32.4 kcal/mol steigen. Jedoch auch von **CAAC_Full_CH₃_Cl** zu **CAAC_Full_CH₃_H** findet eine Zunahme der Energien von -37.4 kcal/mol auf -9.0 kcal/mol um 28.4 kcal/mol statt. Dagegen fällt die Auswirkung des Substituentenaustauschs von **CAAC_Full_H_Cl** zu **CAAC_Full_H_H** schwach aus, da die Bevorzugung der planaren Anordnung lediglich um 3.6 kcal/mol zunimmt. Bei der Betrachtung der S₀-T₀-Energielücken fällt auf, dass diese für die verdrehten Strukturen sehr klein sind. Für die **CAAC_Full_C₂H₅_X**- und **CAAC_Full_CH₃_X**-Systeme erhält man nichtnegative Werte ($\Delta E_{ST} = 0.0\text{-}0.3$ kcal/mol), d. h. das Singulett ist minimal stabiler als das Triplett. Dagegen weisen die beiden **CAAC_Full_H_X**-Verbindungen mit einem Wert von -0.1 kcal/mol eine kleine negative S₀-T₀-Energilücke auf. Die planaren Anordnungen der Diborylalkene besitzen größere S₀-T₀-Lücken, wobei diese mit Ausnahme von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (1.0 kcal/mol) und **CAAC_Full_CH₃_Cl** (1.3 kcal/mol) ungefähr zwischen 7 und 10 kcal/mol betragen. Neben UM062X wurden die Einzelpunktenergien ebenfalls mit RI-NEVPT2 berechnet. Hierzu wurden die beiden Basissätze def2-SVP und def2-TZVP verwendet und die Ergebnisse miteinander verglichen (Tabelle 21). Hierbei fällt auf, dass bei der Verwendung des größeren Basissatzes die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte um bis zu 3 kcal/mol zunehmen, da die planare und geschlossenschalige Struktur stärker energetisch begünstigt wird. Dies lässt sich auch anhand des Biradikalcharakters γ erkennen, der bei def2-TZVP um bis zu 0.02 kleiner als bei def2-SVP ist. Im Allgemeinen sollte der größere Basissatz def2-TZVP etwas genauere und plausiblere Resultate erzeugen, da er als *triple-zeta*-Basissatz mehr Funktionen berücksichtigt als der *double-zeta*-Basissatz def2-SVP. Dies offenbart sich auch bei der Berechnung der CAAC-stabilisierten Diborylalkene. Während die volloptimierten Strukturen bei def2-TZVP erwartungsgemäß niedrigere Energien als die verdrehten und planaren Strukturen aufweisen, zeigt der def2-SVP-Basissatz bei **CAAC_Full_CH₃_Cl** (S₀, T₀) und **CAAC_Full_H_H** (T₀) gewisse Schwächen. Der energetische Unterschied fällt jedoch relativ gering aus und ist möglicherweise auf die Kombination des Basissatzes def2-SVP mit der RI-Näherung zurückzuführen.

Tabelle 21: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit RI-NEVPT2(4,6) und den Basissätzen def2-SVP und def2-TZVP. Die Geometrien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Full_R_X	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				RI-NEVPT2(4,6)/def2-TZVP			
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-43.1	-43.1	0.0	0.93	-41.1	-41.1	0.0	0.92
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-42.7	-42.6	0.1	0.92	-40.5	-40.5	0.0	0.91
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	0.9	0.9	0.83	0.0	1.0	1.0	0.82
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-37.8	-37.5	0.3	0.86	-39.0	-38.6	0.4	0.85
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-38.7	-38.4	0.3	0.87	-37.9	-37.6	0.3	0.86
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	1.1	1.1	0.79	0.0	1.2	1.2	0.79
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	-1.9	7.1	9.0	0.26	-2.6	7.7	10.3	0.24
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	15.8	15.8	0.0	0.99	18.2	18.1	-0.1	0.99
CAAC_Full_H_Cl (planar)	0.0	8.8	8.8	0.26	0.0	9.3	9.3	0.25
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-4.2	-4.1	0.1	0.92	-3.0	-2.9	0.1	0.92
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-4.1	-4.0	0.1	0.92	-2.8	-2.7	0.1	0.91
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	10.3	10.3	0.41	0.0	10.5	10.5	0.39
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-6.3	-5.4	0.9	0.87	-4.7	-4.5	0.2	0.86
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-4.0	-3.8	0.2	0.86	-2.7	-2.3	0.4	0.86
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	7.0	7.0	0.33	0.0	7.9	7.9	0.31
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-0.7	10.2	10.9	0.25	-1.1	8.9	10.0	0.24
CAAC_Full_H_H (verdreht)	21.3	21.4	0.1	0.97	22.7	22.8	0.1	0.96
CAAC_Full_H_H (planar)	0.0	8.5	8.5	0.25	0.0	9.5	9.5	0.24

Vergleicht man nun die Ergebnisse von RI-NEVPT2/def2-TZVP (Tabelle 21, *rechts*) und UM062X/6-311G(d,p) (AP) (Tabelle 19, *rechts*) sind zum einen Teil sehr ähnliche aber zum anderen Teil auch merklich größere energetische Unterschiede sichtbar. Für die Verbindungen **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** sind die Energien der verschiedenen Konformere auf einem ähnlichen Niveau. Hingegen sind die energetischen Unterschiede für die restlichen vier Verbindungen deutlich ausgeprägter. So werden bei RI-NEVPT2/def2-TZVP die planaren S_0 -Zustände energetisch stärker bevorzugt, so dass die Energien für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ um ca. 5-7 kcal/mol höher als für UM062X/6-311G(d,p) (AP) bzw. sogar um ca. 9-11 kcal/mol höher als für UM062X/6-311G(d,p) (C) sind. Nichtsdestotrotz stimmen die energetischen Trends von der DFT- und Multireferenzmethode überein, was bedeutet, dass die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte mit kleiner werdenden Substituenten an der C₂R₂-Brücke und an den Boratomen zunehmen.

Außerdem wurden die verschiedenen Konformere der **CAAC_Full_R_X**-Verbindungen neben UM062X auch mit UMN12L optimiert, da dieses DFT-Funktional zum einen im Benchmark (4.1.7) relativ gute Resultate erzielte und zum anderen des Öfteren in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Engels für die Berechnungen von diborhaltigen Verbindungen verwendet wurde. Der Einfluss der Spinkontamination ist bei UMN12L eindeutig geringer als bei UM062X,

so dass sich die Ergebnisse für UMN12L (AP) (Tabelle 22, *rechts*) und UMN12L (C) (Tabelle 85, Anhang) stärker ähneln.

Tabelle 22: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP und UMN12L/6-311G(d,p) (AP). Die Geometrien wurden mit UMN12L/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Full_R_X	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UMN12L/6-311G(d,p) (AP)			
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma (S_0)$	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-43.4	-43.4	0.0	0.93	-41.3	-41.1	0.2	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-42.9	-42.8	0.1	0.92	-40.4	-40.2	0.2	1.00
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	0.9	0.9	0.83	0.0	2.4	2.4	0.93
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-35.9	-35.4	0.5	0.85	-32.8	-31.6	1.2	0.97
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-35.8	-35.5	0.3	0.86	-31.1	-30.0	1.1	0.98
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	0.5	0.5	0.68	0.0	4.1	4.1	0.77
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	1.9	9.1	7.2	0.16	-2.1	9.0	11.1	0.00
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	19.2	18.7	-0.5	1.00	17.7	17.7	0.0	1.01
CAAC_Full_H_Cl (planar)	0.0	11.2	11.2	0.12	0.0	11.2	11.2	0.00
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-1.1	-1.2	-0.1	0.89	-8.5	-7.8	0.7	0.99
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-1.2	-1.2	0.0	0.92	-7.6	-7.3	0.3	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	13.4	13.4	0.26	0.0	12.9	12.9	0.02
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	1.0	1.3	0.3	0.86	-5.6	-4.5	1.1	0.98
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	1.3	1.6	0.3	0.85	-5.1	-3.8	1.3	0.98
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	16.1	16.1	0.15	0.0	11.4	11.4	0.00
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-0.8	11.5	12.3	0.13	-1.0	11.0	12.0	0.00
CAAC_Full_H_H (verdreht)	23.3	22.8	-0.5	0.96	23.2	23.4	0.2	1.01
CAAC_Full_H_H (planar)	0.0	12.1	12.1	0.13	0.0	12.1	12.1	0.00

Im Vergleich zu UM062X (AP) favorisiert UMN12L (AP) die planaren Singulettstrukturen stärker, d. h. die Energiedifferenzen für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ und die S_0 - T_0 -Energilücken nehmen zu. Dies lässt sich anhand der $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte für die planaren Anordnungen feststellen, die sich vor allem für die **CAAC_Full_R_H**-Verbindungen und für **CAAC_Full_H_Cl** erheblich unterscheiden. So betragen die $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte bei UM062X mindestens 0.85, was bedeutet, dass die Wellenfunktionen einen erheblichen biradikalischen Anteil besitzen, während die entsprechenden Konformere bei UMN12L $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte von 0.00 oder 0.02 annehmen. Für **CAAC_Full_H_H** unterscheiden sich die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte zwischen den UMN12L- und UM062X-Ergebnissen am deutlichsten. In diesem Fall ist der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert bei UMN12L (23.2 kcal/mol) um 7.0 kcal/mol größer als bei UM062X (16.2 kcal/mol). Darüber hinaus weisen dieselbe Verbindung und das Chloranalogon **CAAC_Full_H_Cl** bei UMN12L keine negativen S_0 - T_0 -Energilücken für die verdrehten Anordnungen auf, während bei UM062X beide Verbindungen die Triplett- gegenüber der Singulettkonfiguration um 0.1 kcal/mol schwach

bevorzugen. Doch interessanterweise nehmen die RI-NEVPT2/def2-SVP-Einzelpunktenergien (Tabelle 22, *links*) für die UMN12L-optimierten Geometrien der verdrehten Anordnungen von **CAAC_Full_H_Cl** und **CAAC_Full_H_H** negative Werte für die S_0 - T_0 -Energilücken (-0.5 kcal/mol) an. Des Weiteren sagen RI-NEVPT2 und UMN12L eine unterschiedliche bevorzugte Konformation für **CAAC_Full_CH₃H** voraus. Bei UMN12L wird eine verdrehte Anordnung ($\Delta E_{p \rightarrow v} = -5.1$ kcal/mol) bevorzugt, während bei RI-NEVPT2 eine planare Konformation ($\Delta E_{p \rightarrow v} = 1.3$ kcal/mol) favorisiert wird.

Neben dem Austausch der Substituenten an der C_2R_2 -Brücke und an den Boratomen wurden auch die Dip- und Methylgruppen an den CAAC-Liganden durch Wasserstoffatome ersetzt, um die sterischen und elektronischen Effekte der Diborylalkene noch präziser durchleuchten zu können. Im Gegensatz zu den *Full*-Systemen wurden bei den kleineren *Mod*-Systemen zusätzlich zur **CAAC_Mod_CH₃Cl**-Verbindung auch das Fluor- (**CAAC_Mod_CH₃F**) und Bromanalogon (**CAAC_Mod_CH₃Br**) berechnet. Die mit UM062X (AP) berechneten Energien für die *Mod*-Systeme (verdreht und planar) befinden sich in der Tabelle 23. Im Vergleich zu UM062X (AP) sind die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - und ΔE_{ST} -Werte (planar) bei UM062X (C) (Tabelle 86, Anhang) um ca. 2-5 kcal/mol größer.

Tabelle 23: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP). Die Geometrien wurden ebenfalls mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (AP)			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-9.7	-9.4	0.3	1.00
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	6.6	6.6	0.89
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	-6.4	-6.1	0.3	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	6.7	6.7	0.89
CAAC_Mod_H_Cl (verdreht)	19.6	19.6	0.0	1.01
CAAC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	9.8	9.8	0.80
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	7.0	7.3	0.3	1.00
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	8.1	8.1	0.86
CAAC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	7.0	7.5	0.5	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	7.6	7.6	0.88
CAAC_Mod_H_H (verdreht)	19.5	19.4	-0.1	1.01
CAAC_Mod_H_H (planar)	0.0	10.0	10.0	0.81
CAAC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	4.2	4.5	0.3	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	4.4	4.4	0.94
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	-9.2	-8.9	0.3	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	9.3	9.3	0.88

Analog zu den *Full*-Systemen (Tabelle 19) nehmen die Energiedifferenzen $\Delta E_{p \rightarrow v}$ mit kleiner werdenden Substituenten an der C_2R_2 -Brücke innerhalb der Verbindungen **CAAC_Mod_R_Cl** und **CAAC_Mod_R_H** zu, wobei die Werte für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ bei den *Mod*-Systemen größer sind als bei den *Full*-Systemen. Das bedeutet, dass die sterischen Abstoßungen für die *Mod*-Systeme erwartungsgemäß kleiner sind als für die *Full*-Systeme, wodurch die planare Anordnung mit einer π -Delokalisation zwischen den beiden CAAC-Liganden begünstigt wird. Darüber hinaus sind große Unterschiede zwischen den einzelnen Energiewerten ausfindig zu machen. So beträgt die Energiedifferenz $\Delta E_{p \rightarrow v}$ für **CAAC_Mod_C₂H₅_Cl** nur -9.7 kcal/mol und ist somit um 32.3 kcal/mol größer als für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (-42.0 kcal/mol). Ähnlich verhält es sich für **CAAC_Mod_CH₃_Cl** (-6.4 kcal/mol), indem der Wert für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ um 31.0 kcal/mol energiereicher ist als bei **CAAC_Full_CH₃_Cl** (-37.4 kcal/mol). Dagegen fällt der energetische Unterschied zwischen dem $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert bei **CAAC_Mod_H_Cl** (19.6 kcal/mol) und **CAAC_Full_H_Cl** (12.6 kcal/mol) mit 7.0 kcal/mol deutlich kleiner aus, wobei für beide Verbindungen die planare Anordnung bevorzugt wird. Der Austausch der Chloratome von **CAAC_Mod_H_Cl** (19.6 kcal/mol) durch Wasserstoff hat praktisch keinen Effekt auf den $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert (**CAAC_Mod_H_H** (19.5 kcal/mol)). Das entsprechende *Full*-System **CAAC_Full_H_H** (16.2 kcal/mol) besitzt nur einen geringfügig kleineren $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert als das *Mod*-System, d. h. die sterischen Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Substituenten am CAAC-Liganden (Dip- und Methylgruppen) und den Wasserstoffatomen an der C_2H_2 -Brücke sowie an den Boratomen ($X = H$) sind relativ schwach. Im Gegensatz zu den beiden *Full*-Systemen **CAAC_Full_C₂H₅_H** (-9.6 kcal/mol) und **CAAC_Full_CH₃_H** (-9.0 kcal/mol) begünstigen die *Mod*-Systeme **CAAC_Mod_C₂H₅_H** und **CAAC_Mod_CH₃_H** mit den $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werten von jeweils 7.0 kcal/mol die planare Konformation. Der sterische Anspruch der Substituenten (X) an den Boratomen wurde für die Verbindungen von **CAAC_Mod_CH₃_X** noch präziser analysiert. So zeigt **CAAC_Mod_CH₃_Br** mit den voluminösen Bromatomen einen $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert von -9.2 kcal/mol und somit eine klare Bevorzugung der verdrehten Anordnung. Mit kleiner werdendem Substituenten X nehmen die sterischen Wechselwirkungen ab und die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte zu. Während **CAAC_Mod_CH₃_Cl** (-6.4 kcal/mol) ebenfalls noch eine verdrehte Grundzustandsstruktur einnimmt, bevorzugen bereits **CAAC_Mod_CH₃_F** (4.2 kcal/mol) und **CAAC_Mod_CH₃_H** (7.0 kcal/mol) die planare Konformation. Außerdem besitzen die *Mod*-Systeme analog zu den *Full*-Systemen sehr kleine S_0 - T_0 -Energielücken für die verdrehten Konformere von -0.1 bis 0.5 kcal/mol. Die kleinsten

Werte werden wie bei **CAAC_Full_H_X** (Tabelle 19) den **CAAC_Mod_H_X**-Verbindungen zugeordnet. Für die planaren Diborylalkene sind die S_0 - T_0 -Energielücken mit 7-10 kcal/mol merklich größer.

Die Einzelpunktenergien der *Mod*-Systeme wurden zusätzlich mit der Multireferenzmethode NEVPT2 in Kombination der Basissätze def2-SVP und def2-TZVP berechnet (Tabelle 24), wobei im Gegensatz zu den *Full*-Systemen wegen der erheblich kleineren Atomanzahl keine RI-Näherung benutzt werden musste, wodurch genauere Energien erhalten wurden.

Tabelle 24: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit NEVPT2(4,6) und den Basissätzen def2-SVP und def2-TZVP. Die Geometrien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Mod_R_X	NEVPT2(4,6)/def2-SVP				NEVPT2(4,6)/def2-TZVP			
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-7.9	-7.5	0.4	0.88	-6.9	-6.5	0.4	0.87
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	7.1	7.1	0.34	0.0	8.1	8.1	0.31
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	-0.6	-0.3	0.3	0.86	1.4	1.6	0.2	0.84
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	6.8	6.8	0.34	0.0	11.7	11.7	0.31
CAAC_Mod_H_Cl (verdreht)	20.3	20.3	0.0	0.97	22.9	22.9	0.0	0.97
CAAC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	9.2	9.2	0.19	0.0	11.9	11.9	0.16
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	11.3	11.6	0.3	0.85	12.8	13.1	0.3	0.85
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	13.3	13.3	0.26	0.0	13.2	13.2	0.24
CAAC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	10.3	10.7	0.4	0.83	11.8	12.2	0.4	0.83
CAAC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	12.3	12.3	0.29	0.0	12.1	12.1	0.27
CAAC_Mod_H_H (verdreht)	23.0	22.9	-0.1	0.96	25.8	25.8	0.0	0.96
CAAC_Mod_H_H (planar)	0.0	8.9	8.9	0.19	0.0	10.3	10.3	0.15
CAAC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	1.5	1.7	0.2	0.88	3.7	4.1	0.4	0.87
CAAC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	5.3	5.3	0.51	0.0	7.1	7.1	0.52
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	-8.0	-7.8	0.2	0.85	-7.1	-6.6	0.5	0.84
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	11.6	11.6	0.30	0.0	14.2	14.2	0.28

Theoretisch gesehen sind die NEVPT2-Energien exakter als die UM062X-Energien einzuordnen, da es sich bei UM062X lediglich um eine *single-reference*-Methode handelt und die Spinkontamination nur näherungsweise durch die AP-Methode entfernt werden kann. Bei NEVPT2/def2-SVP nehmen im Vergleich zu UM062X (AP) die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte der *Mod*-Systeme um bis zu 6 kcal/mol zu, mit Ausnahme von **CAAC_Mod_CH₃_F**, welches um 2.7 kcal/mol abnimmt. Wird anstelle von def2-SVP der größere def2-TZVP-Basissatz verwendet, kommt es noch zu einer weiteren Erhöhung der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte um ca. 1-3 kcal/mol. Dabei ändert sich für **CAAC_Mod_CH₃_Cl** die bevorzugte Konformation von verdreht (def2-SVP) zu planar (def2-TZVP). Zusätzlich werden bei NEVPT2/def2-TZVP im Gegensatz zu NEVPT2/def2-SVP oder UM062X/6-311G(d,p) (AP) zum Teil etwas größere S_0 - T_0 -Energielücken (insbesondere bei

CAAC_Mod_CH₃Cl) für die planaren Konformationen von bis zu 5 kcal/mol erhalten. Aber nichtsdestotrotz geben NEVPT2/def2-TZVP, NEVPT2/def2-SVP und UM062X/6-311G(d,p) (AP) dieselben energetischen Trends wieder, was bedeutet, dass mit abnehmender Sterik die planaren Konformationen begünstigt werden. Nur beim Übergang von **CAAC_Mod_C₂H₅H** zu **CAAC_Mod_CH₃H** ist bei UM062X (AP) kein energetischer Unterschied und bei NEVPT2 sogar interessanterweise eine leichte Abnahme des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes um 1.0 kcal/mol zu beobachten.

Durch die Variationen der Substituenten für **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X** konnte somit festgestellt werden, dass bei ausreichend großer Sterik die verdrehten Anordnungen begünstigt werden und anderenfalls die planaren Strukturen bevorzugt werden, die eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronen zwischen den beiden CAAC-Liganden ermöglichen. Um zu verdeutlichen, welche Substituenten hierbei den stärksten sterischen Einfluss haben, wurden die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte aus den UM062X (AP)- und (RI)-NEVPT2-Rechnungen für **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X** in der Abbildung 23 aufgetragen.

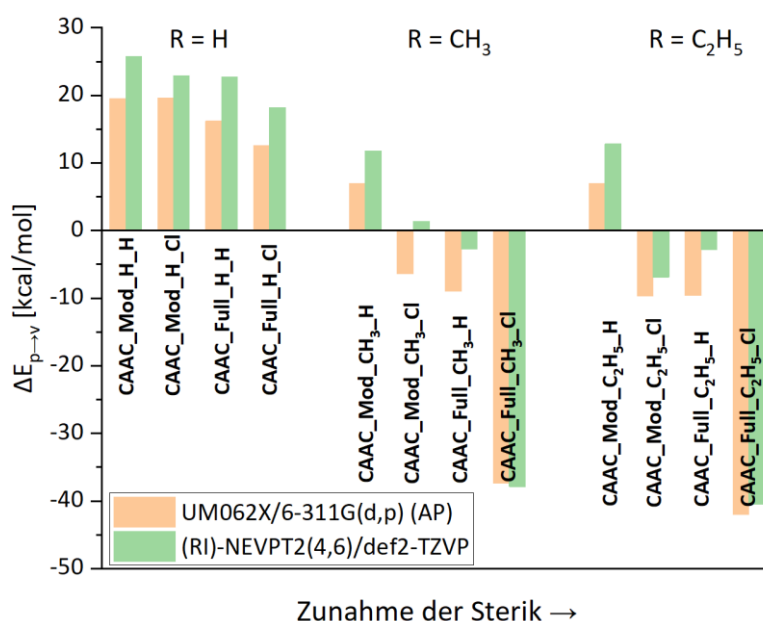


Abbildung 23: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes von den Substituenten für **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und NEVPT2(4,6)/def2-TZVP. Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt.

Anhand des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes für **CAAC_Mod_H_H** lässt sich die Größe der Stabilisierungseffekte des ausgedehnten π -Elektronensystems auf ca. 19.5 kcal/mol (UM062X (AP)) abschätzen, da bei dieser Verbindung die sterischen Wechselwirkungen auf ein Minimum reduziert sind. Alle weiteren Systeme mit R = H (**CAAC_Mod_H_Cl**, **CAAC_Full_H_H**, **CAAC_Full_H_Cl**)

bevorzugen ebenfalls die planare Konformation mit mindestens 12 kcal/mol. Wird bei **CAAC_Mod_H_H** für den Substituenten R eine Alkylgruppe statt Wasserstoff verwendet (**CAAC_Mod_CH₃_H**, **CAAC_Mod_C₂H₅_H**), so wird zwar immer noch die planare Konformation favorisiert, allerdings nur noch um 7.0 kcal/mol. Für die Bevorzugung einer verdrehten Konformation muss neben der Alkylgruppe an der C₂R₂-Brücke zusätzlich entweder X = H durch X = Cl oder das *Mod*-System durch das *Full*-System ersetzt werden. So zeigen diese Verbindungen (**CAAC_Mod_CH₃_Cl**, **CAAC_Full_CH₃_H**, **CAAC_Mod_C₂H₅_Cl**, **CAAC_Full_C₂H₅_H**) bereits $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte zwischen -6 und -10 kcal/mol. In den Systemen mit den größten sterischen Wechselwirkungen, **CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, werden die mit Abstand kleinsten $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte (-37.4 bzw. -42.0 kcal/mol) erhalten. Im Vergleich zu den UM062X-Resultaten sind die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte bei (RI)-NEVPT2/def2-TZVP in fast allen Fällen größer, da die Multireferenzmethode die planare Struktur stärker bevorzugt. So ändert sich für **CAAC_Mod_CH₃_Cl** die Energiedifferenz $\Delta E_{p \rightarrow v}$ von -6.4 kcal/mol (UM062X/6-311G(d,p)) auf 1.4 kcal/mol (NEVPT2/def2-TZVP) und somit die bevorzugte Konformation von verdreht zu planar. Jedoch führt die Erhöhung der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte bei allen weiteren Verbindungen nicht zu einem Konformationswechsel. Zusätzlich zu den $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werten wurde die Abhängigkeit der ΔE_{ST} -Werte von den sterischen Effekten genauer untersucht. Die verdrehten Orientierungen der CAAC-stabilisierten Diborylalkene besitzen nur sehr kleine S₀-T₀-Energilücken in einem Bereich von -0.2 bis 0.5 kcal/mol (Abbildung 24).

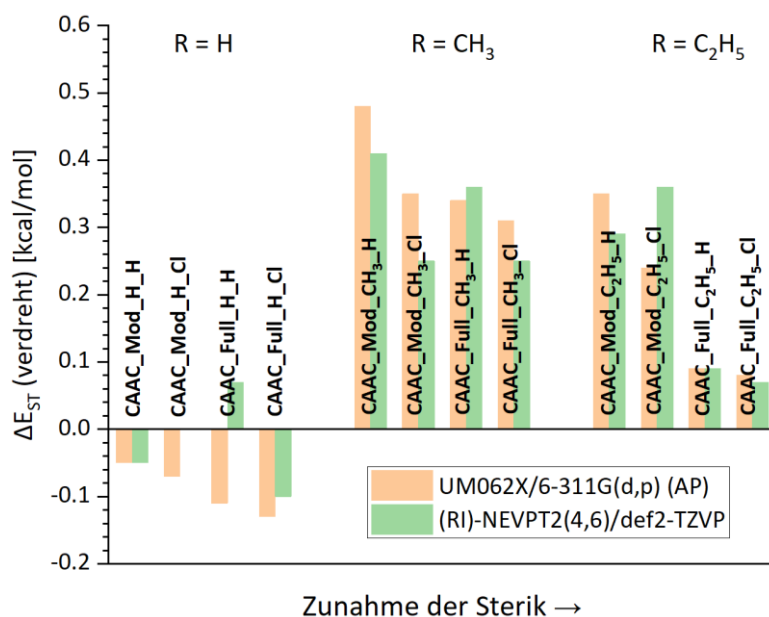


Abbildung 24: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten für die verdrehten Konformationen von **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und NEVPT2(4,6)/def2-TZVP. Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt.

Die kleinsten ΔE_{ST} -Werte werden den (RI)-NEVPT2- und UM062X (AP)-Ergebnissen zufolge für die Systeme mit einer C_2H_2 -Brücke erhalten, die im letzteren Fall sogar alle negativ sind. Hingegen sind die ΔE_{ST} -Werte für die Systeme mit einer $C_2(CH_3)_2$ -Brücke oder $C_2(C_2H_5)_2$ -Brücke etwas größer und nehmen ausschließlich positive Werte an. Des Weiteren wurde für die planaren Spezies der Einfluss der Sterik auf die ΔE_{ST} -Werte in der Abbildung 25 graphisch dargestellt.

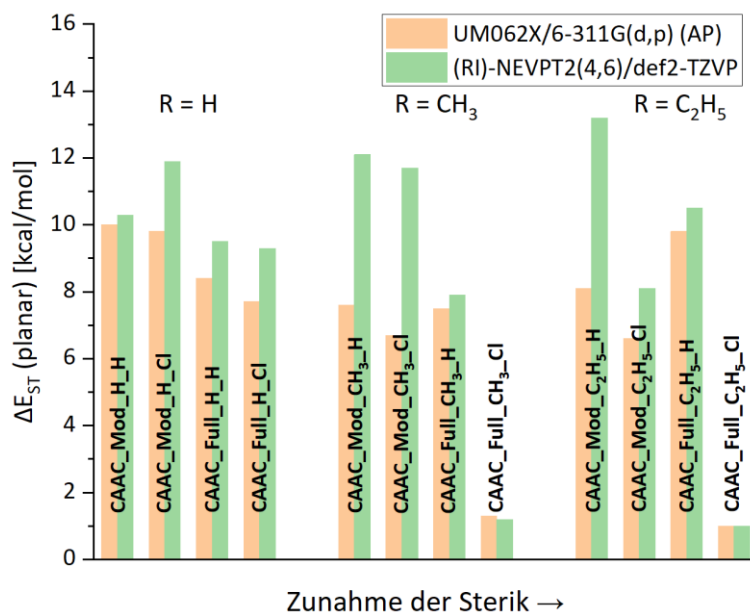


Abbildung 25: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten für die planaren Konformationen von **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und NEVPT2(4,6)/def2-TZVP. Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt

Während die S_0 - T_0 -Lücken für die beiden Verbindungen mit einem hohen biradikalischen Charakter, **CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, nur rund 1 kcal/mol betragen, sind die ΔE_{ST} -Werte für die restlichen Verbindungen um ein Vielfaches größer. Mit Ausnahme von **CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** bevorzugt die Multireferenzmethode im Vergleich zu UM062X (AP) den geschlossenschaligen Singulettzustand gegenüber dem Triplettzustand zwar etwas stärker, doch insgesamt fällt der energetische Unterschied relativ gering aus. Die ΔE_{ST} -Werte weichen dagegen deutlich stärker voneinander ab, wenn die Spinkontamination nicht eliminiert wird, d. h. wenn UM062X (C) anstelle von UM062X (AP) verwendet wird (Abbildung 69, Anhang). Bei UM062X (C) sind die ΔE_{ST} -Werte nur etwa halb so groß wie die von (RI)-NEVPT2, was den starken Einfluss der Spinkontamination verdeutlicht.

Um einen noch präziseren Einblick auf die sterischen Wechselwirkungen zu erhalten, wurden verschiedene zwischenatomare Abstände innerhalb der Diborylalkene untersucht. Dabei

wurden die kürzesten Atomabstände bei den *Full*-Systemen für X-H_{Brücke}, H_{CAAC}-H_{Brücke} und X-H_{Dip} sowie bei den *Mod*-Systemen für X-H_{Brücke}, H_{CAAC}-H_{Brücke} und X-H_{Nitrogen} berücksichtigt (Abbildung 26).

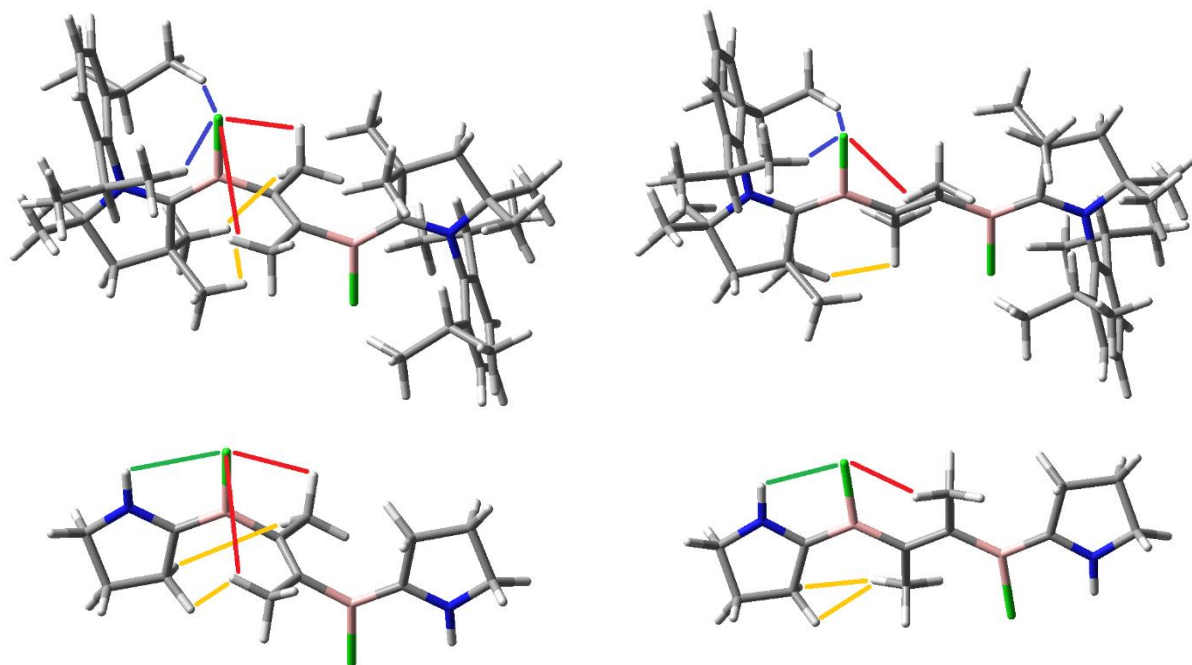


Abbildung 26: Farblich eingezeichnete Atomabstände (rot: X-H_{Brücke}, gelb: H_{CAAC}-H_{Brücke}, blau: X-H_{Dip}, grün: X-H_{Nitrogen}) am Beispiel der verdrehten (*links*) und der planaren (*rechts*) Konformationen von **CAAC_Full_CH₃_Cl** (*oben*) und **CAAC_Mod_CH₃_Cl** (*unten*).

Die Werte für die berechneten zwischenatomaren Abstände R_{ber} wurden in der Tabelle 25 zusammengetragen. Zusätzlich wurden noch die Werte für den Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ und den Abstand R_{Diff} angegeben, wobei sich R_{Diff} aus der Differenz des berechneten Atomabstands R_{ber} und der Summe der van-der-Waals-Radien $R_{\text{vdW-R}}$ ergibt. Ist dabei der Abstand zwischen zwei Atomen R_{ber} kleiner als die Summe der beiden van-der-Waals-Radien, so wird ein negativer Wert für R_{Diff} erhalten. Je negativer dieser Wert ist, desto geringer ist der zwischenatomare Abstand und desto stärker ist die zwischenatomare Abstoßung. Der kleinste R_{Diff} -Wert aller *Full*-Systeme wird mit -0.47 \AA der planaren Konformation von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** für den Abstand zwischen dem Chlor- und dem H_B-Atom an der C₂R₂-Brücke zugeordnet. Dagegen befindet sich für die verdrehte Konformation ausreichend Platz zwischen den beiden Atomen (0.20 \AA). Darüber hinaus findet in der planaren Anordnung eine starke Abstoßung zwischen der Ethylgruppe an der Brücke und den beiden Methylgruppen des CAAC-Liganden, welche zum Molekülmittelpunkt ausgerichtet sind, statt. Dies lässt sich anhand des Diederwinkels $\angle C^1B^1C^2R^5$ feststellen, welcher den größten Wert von allen planaren Verbindungen zeigt.

Tabelle 25: Ausgewählte berechnete zwischenatomare Abstände R_{ber} [Å] und Diederwinkel [°] der Diborylalkene (S_0). Im Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^S$ entspricht R^S dem ersten Atom des Substituenten R an der C_2R_2 -Brücke. Der Abstand R_{Diff} [Å] gibt die Differenz des berechneten Atomabstands R_{ber} und der

Summe der van-der-Waals-Radien $R_{\text{vdW-R}}$ an. Der Wert für $R_{\text{vdW-R}}$ beträgt für die Elemente: $H + H = 2.20$ Å, $H + F = 2.57$ Å, $H + Cl = 2.85$ Å und $H + Br = 2.95$ Å.^{525,526} Die Abkürzungen H_B , H_C , H_D und H_N stehen für $H_{\text{Brücke}}$, H_{CAAC} , H_{Dip} und H_{Nitrogen} . Die zwischenatomaren Abstände für die *Full*- und *Mod*-Systeme sind durch farbige Linien in der Abbildung 26 gekennzeichnet.

CAAC_Full_R_X	R_{ber}			$R_{\text{Diff}} = R_{\text{ber}} - R_{\text{vdW-R}}$			Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^S$
	X- H_B	H _C - H_B	X- H_D	X- H_B	H _C - H_B	X- H_D	
	rot	gelb	blau	rot	gelb	blau	
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (Kristall)	3.15	2.27	2.77	0.30	0.07	-0.08	87.5
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	3.10	2.14	2.67	0.25	-0.06	-0.18	86.6
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	3.05	2.12	2.67	0.20	-0.08	-0.18	90.3
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	2.38	2.08	2.74	-0.47	-0.12	-0.11	38.6
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (Kristall)	3.21	2.25	2.85	0.36	0.05	0.00	89.3
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	3.22	2.14	2.70	0.37	-0.06	-0.15	89.6
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	3.09	2.12	2.70	0.24	-0.08	-0.15	98.5
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	2.69	1.98	2.64	-0.16	-0.22	-0.21	35.3
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	2.63	2.00	2.66	-0.22	-0.20	-0.19	-2.1
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	3.27	2.60	2.74	0.42	0.40	-0.11	97.8
CAAC_Full_H_Cl (planar)	2.62	1.89	2.70	-0.23	-0.31	-0.15	4.9
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	3.03	2.15	2.43	0.83	-0.05	0.23	86.4
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	2.92	2.14	2.40	0.72	-0.06	0.20	91.6
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	1.95	1.82	2.31	-0.25	-0.38	0.11	8.0
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	2.91	2.24	2.39	0.71	0.04	0.19	98.2
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	2.90	2.23	2.38	0.70	0.03	0.18	99.3
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	2.09	1.88	2.36	-0.11	-0.32	0.16	7.7
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	2.47	2.08	2.42	0.27	-0.12	0.22	-0.6
CAAC_Full_H_H (verdreht)	2.94	2.77	2.36	0.74	0.57	0.16	97.1
CAAC_Full_H_H (planar)	2.46	2.02	2.36	0.26	-0.18	0.16	2.8
CAAC_Mod_R_X	R_{ber}			$R_{\text{Diff}} = R_{\text{ber}} - R_{\text{vdW-R}}$			Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^S$
X- H_B	H _C - H_B	X- H_N	X- H_B	H _C - H_B	X- H_N		
rot	gelb	grün	rot	gelb	grün		
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	3.06	2.3	2.76	0.21	0.10	-0.09	86.5
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	2.37	1.84	2.34	-0.48	-0.36	-0.51	-8.5
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	3.37	3.06	2.77	0.52	0.86	-0.08	91.4
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	2.51	2.12	2.44	-0.34	-0.08	-0.41	15.7
CAAC_Mod_H_Cl (verdreht)	3.46	3.37	2.75	0.61	1.17	-0.10	92.1
CAAC_Mod_H_Cl (planar)	2.82	2.43	2.69	-0.03	0.23	-0.16	-0.1
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	2.79	2.28	2.65	0.59	0.08	0.45	86.1
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	1.98	1.94	2.28	-0.22	-0.26	0.08	2.6
CAAC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	3.04	2.97	2.65	0.84	0.77	0.45	91.4
CAAC_Mod_CH ₃ _H (planar)	1.93	2.26	2.33	-0.27	0.06	0.13	1.7
CAAC_Mod_H_H (verdreht)	3.03	3.33	2.63	0.83	1.13	0.43	92.4
CAAC_Mod_H_H (planar)	2.62	2.44	2.62	0.42	0.24	0.42	0.0
CAAC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	3.11	3.13	2.6	0.54	0.93	0.03	91.6
CAAC_Mod_CH ₃ _F (planar)	2.05	2.31	2.26	-0.52	0.11	-0.31	5.0
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	3.44	3.06	2.83	0.49	0.86	-0.12	91.3
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	2.62	2.11	2.51	-0.33	-0.09	-0.44	17.4

Die Diederwinkel $\angle N^1C^1B^1C^2$, $\angle C^1B^1C^2C^3$, $\angle B^1C^2C^3B^2$, $\angle C^2C^3B^2C^4$ und $\angle C^3B^2C^4N^2$ sind bei einer „planaren“ Anordnung auf 180° festgelegt, so dass das Grundgerüst, bestehend aus den Atomen N^1 , C^1 , B^1 , C^2 , C^3 , B^2 , C^4 und N^2 , in einer Ebene liegt. Dies gilt hingegen nicht für die Substituenten R, die sich bei der Moleküloptimierung aus dieser Ebene herausbewegen können, wodurch sich die sterischen Wechselwirkungen und die Gesamtenergie des Systems minimieren. Demzufolge treten in der planaren Konformation von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** ($\angle C^1B^1C^2R^5 = 38.6^\circ$) starke sterische Abstoßungen auf, während dagegen in der planaren Anordnung des Systems **CAAC_Mod_H_H** ($\angle C^1B^1C^2R^5 = 0.0^\circ$) keine sterischen Wechselwirkungen stattfinden. Für die verdrehte Konformation von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** ist eine erhebliche Abnahme von sterischen Wechselwirkungen sichtbar, so dass der R_{Diff} -Wert für den Cl-H_B-Abstand von -0.47 \AA auf 0.20 \AA zunimmt. Für **CAAC_Full_CH₃_Cl** ist der Cl-H_B-Abstand ($R_{\text{Diff}} = -0.16 \text{ \AA}$) bei der planaren Anordnung im Vergleich zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** deutlich geringer, jedoch ist dafür der Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5 = 35.3^\circ$ lediglich geringfügig kleiner. Dies spiegelt sich auch in der UM062X (AP)-Energie für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ wider, welche von -42.0 auf -37.4 kcal/mol nur in geringerem Ausmaß steigt. Die Verbindungen **CAAC_Full_C₂H₅_H** und **CAAC_Full_CH₃_H** zeigen bei ihren planaren Konformationen einen auffallend kleineren Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ von 8.0° bzw. 7.7° , welcher aber immer noch ausreichend groß ist, dass die verdrehte Anordnung im Grundzustand um 9.6 bzw. 9.0 kcal/mol bevorzugt wird. Werden dagegen an der C₂R₂-Brücke die Alkylsubstituenten durch Wasserstoffatome ersetzt (R = H), nehmen die sterischen Abstoßungen für die planaren Konformationen weiter ab, wodurch der Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ für **CAAC_Full_H_Cl** und **CAAC_Full_H_H** auf 4.9° bzw. 2.8° absinkt und sich die bevorzugte Konformation von verdreht zu planar verändert ($\Delta E_{p \rightarrow v} = 12.6$ bzw. 16.2 kcal/mol). Die R_{Diff} -Werte für H_C-H_B und X-H_D besitzen bei den *Full*-Systemen auch häufig negative Werte, zeigen aber keinen eindeutigen Trend und sind dementsprechend weniger für die Interpretation der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte als der Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ geeignet.

Der Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ ist nicht nur für die *Full*-Systeme, sondern gleichermaßen auch für die *Mod*-Systeme ein wichtiger geometrischer Parameter für die Bestimmung der sterischen Wechselwirkungen. Für die planare Konformation von **CAAC_Mod_C₂H₅_Cl** beträgt die Auslenkung von der Planarität nur noch -8.5° und ist damit eindeutig geringer als beim entsprechenden *Full*-System **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (38.6°). Aber dafür sind im *Mod*-System die R_{Diff} -Werte für Cl-H_B (-0.48 \AA), H_C-H_B (-0.36 \AA) und Cl-H_N (-0.51 \AA) sehr klein. Die sterischen

Wechselwirkungen sind somit ausreichend groß, dass **CAAC_Mod_C₂H₅_Cl** den UM062X (AP)-Energien zufolge die verdrehte Konformation um 9.7 kcal/mol bevorzugt. Interessanterweise zeigt die planare Anordnung von **CAAC_Mod_CH₃_Cl** mit einem Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ von 15.7° eine ersichtlich stärkere Auslenkung als **CAAC_Mod_C₂H₅_Cl** (-8.5°), obwohl die verdrehte Konformation nur noch um 6.4 kcal/mol favorisiert wird. Allerdings sind die R_{Diff} -Werte für Cl-H_B (-0.34 Å), H_C-H_B (-0.08 Å) und Cl-H_N (-0.41 Å) größer, wodurch die sterischen Abstoßungen schwächer ausfallen und somit zu einem höheren $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert führen. Als weitere Verbindung weist **CAAC_Mod_CH₃_Br** in der planaren Konformation einen relativ großen Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ auf (17.4°), der sich in einem negativen $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert (-9.2 kcal/mol) widerspiegelt. Bei allen anderen planaren *Mod*-Systemen weicht der Substituenten R nur minimal von der Planarität ($|\angle C^1B^1C^2R^5| \leq 5.0^\circ$) ab, so dass folglich positive $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte erhalten werden. Dabei ist **CAAC_Mod_H_H** die einzige Verbindung, bei der im Prinzip keine sterischen Wechselwirkungen in der planaren Anordnung vorhanden sind. So beträgt der Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2R^5$ exakt 0.0° und die R_{Diff} -Werte für Cl-H_B (0.42 Å), H_C-H_B (0.24 Å) und Cl-H_N (0.42 Å) sind ausschließlich positiv.

Die starken Auslenkungen der Ethylgruppen bei der planaren Konformation von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** ($\angle C^1B^1C^2R^5 = 38.6^\circ$) bewirken zum einen eine Abnahme der Spannungen im System und zum anderen eine Pyramidalisierung von C² und C³. Die sp³-Hybridisierung verhindert die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen, wodurch das System zusätzlich destabilisiert wird und sich ein biradikalisches System bildet. Ob eine Pyramidalisierung stattfindet, kann anhand der Summe der Bindungswinkeln um C² und C³ festgestellt werden (Tabelle 26). Für die volloptimierte Konformation von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** ergibt die Summe der Bindungswinkel um das C²-Atom 359.8°, was fast dem zu erwartenden Wert von 360° eines sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms entspricht. Die Summe der Bindungswinkel für die planare Struktur von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** weicht hingegen mit 348.9° merklich von 360° ab, was genauso für **CAAC_Full_CH₃_Cl** (350.7°) gilt. Für die weiteren planaren *Full*-Systeme fällt die Abweichung sichtbar schwächer aus, wobei die Summe der Bindungswinkel mindestens 359.5° beträgt. Insbesondere das C²-Atom der planaren Konformation von **CAAC_Full_H_H** ist nahezu perfekt sp²-hybridisiert (359.9°), da die sterischen Wechselwirkungen vergleichsweise gering sind. Die Pyramidalisierungen von C² und C³ bei den planaren Konformationen von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl**

spiegeln sich auch in den kleinen S_0-T_0 -Energielücken (1.0 bzw. 1.3 kcal/mol bei UM062X/6-311G(d,p) (AP)) sowie in den großen $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werten (1.00 bzw. 0.99) und in den großen γ -Werten für die Singulettzustände (0.82 bzw. 0.79 bei RI-NEVPT2/def2-TZVP) wider. Zwar zeigen **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** mit einem $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert von -42.0 bzw. -37.4 kcal/mol (UM062X/6-311G(d,p) (AP)) eine starke Bevorzugung der verdrehten Konformation, jedoch wären bei einer komplett planaren Anordnung der Substituenten R, ohne die Auslenkung der Alkylgruppen ($\angle C^1B^1C^2R^5 = 0^\circ$) und ohne die Bildung einer biradikalischen Spezies, die sterischen Abstoßungen bei weitem größer, was zu noch kleineren $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werten führen würde. Unter Berücksichtigung der Stabilisierungsenergie des ausgedehnten π -Elektronensystems von 19.5 kcal/mol beträgt das Ausmaß der sterischen Spannungen somit mindestens 61.5 bzw. 56.9 kcal/mol für die planaren Konformationen von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl**, wobei die tatsächlichen Werte (für $\angle C^1B^1C^2R^5 = 0^\circ$) noch deutlicher höher sind.

Tabelle 26: Bindungswinkeln [°] um C² ($\angle B^1C^2R^5$, $\angle R^5C^2C^3$, $\angle B^1C^2C^3$) mit Angabe der Summe Σ aus den drei Bindungswinkeln. Bindungswinkeln um C³ ($\angle B^2C^3R^5$, $\angle R^5C^3C^2$, $\angle B^2C^3C^2$) ergeben dieselben Werte (Ausnahme für **CAAC_Full_C₂H₅_H** (vollopt.): $\angle B^2C^3R^5 = 118.5^\circ$). R⁵ entspricht dem ersten Atom des Substituenten R an der C₂R₂-Brücke.

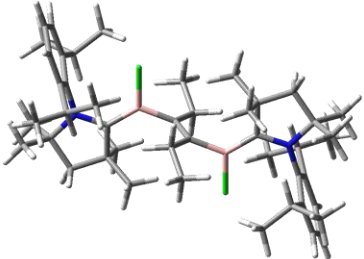
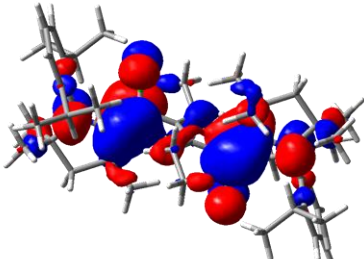
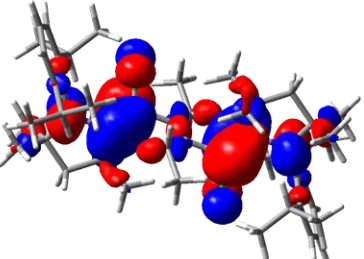
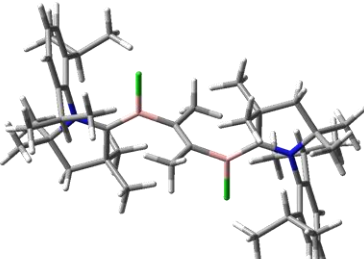
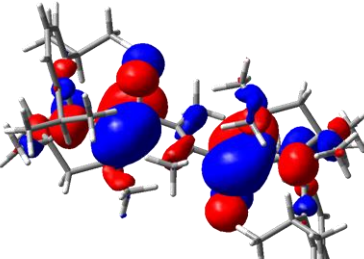
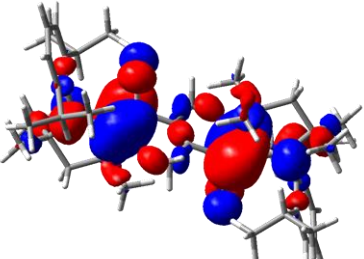
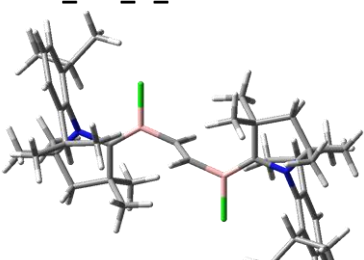
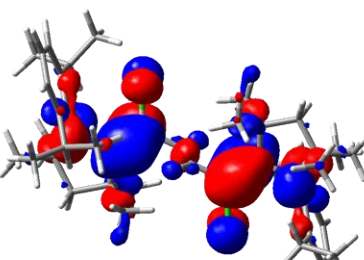
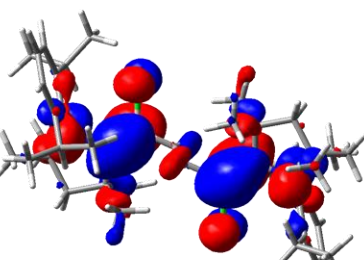
CAAC_Full_R_X	$\angle B^1C^2R^5$	$\angle R^5C^2C^3$	$\angle B^1C^2C^3$	Σ
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (Kristall)	119.2	119.6	121.1	359.9
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	118.9	120.6	120.3	359.8
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	119.0	120.5	120.4	359.9
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	109.1	114.1	125.7	348.9
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (Kristall)	117.0	120.7	121.9	359.6
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	113.7	121.7	124.2	359.6
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	114.1	121.7	123.7	359.5
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	110.4	115.3	125.0	350.7
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	119.3	115.0	125.6	359.9
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	116.6	117.2	125.8	359.6
CAAC_Full_H_Cl (planar)	119.2	114.9	125.7	359.8
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	118.6	119.5	121.9	360.0
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	118.3	119.5	122.2	360.0
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	119.5	119.7	120.3	359.5
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	112.6	120.9	126.1	359.6
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	113.0	120.8	125.6	359.4
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	121.2	118.7	119.7	359.6
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	122.5	114.5	123.0	360.0
CAAC_Full_H_H (verdreht)	117.1	116.1	126.5	359.7
CAAC_Full_H_H (planar)	122.6	114.4	122.9	359.9

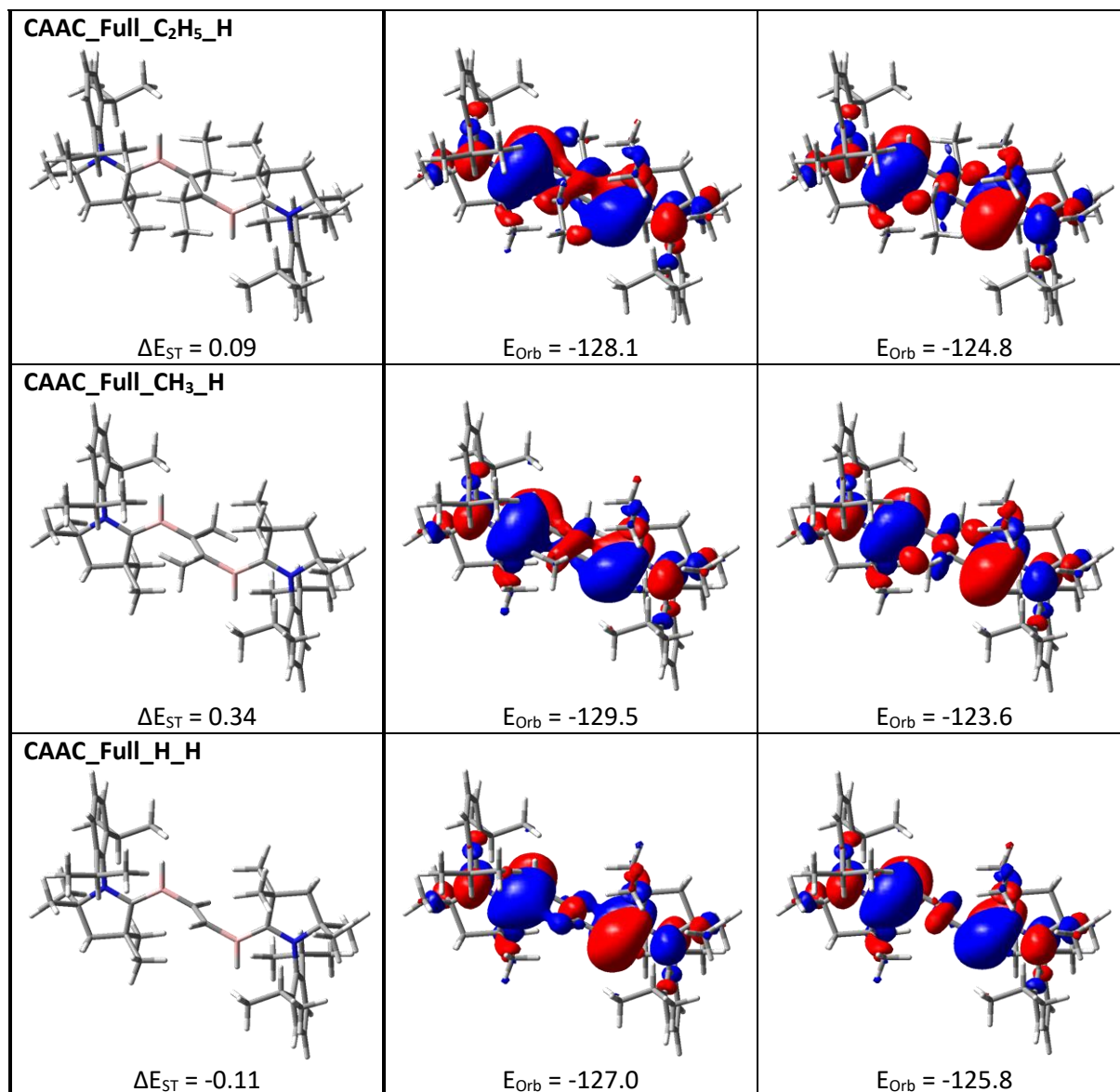
4.2.2 Elektronische Eigenschaften

Nach der Betrachtung der sterischen Wechselwirkungen werden im Folgenden die elektronischen Eigenschaften der Diborylalkene präziser analysiert. Den experimentellen Ergebnissen zufolge besitzen die beiden Verbindungen **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** einen offenschaligen Singulettgrundzustand, wobei für letztere Verbindung eine sehr kleine S₀-T₀-Energielücke von 0.017 kcal/mol bestimmt wurde.⁵¹² Auch den quantenchemischen Rechnungen zufolge nehmen die S₀-T₀-Energielücken der volloptimierten Strukturen von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** mit 0.05 bzw. 0.37 kcal/mol bei UM062X/6-311G(d,p) (AP) und 0.05 bzw. 0.40 kcal/mol bei RI-NEVPT2/def2-TZVP geringe Werte an. Demzufolge sind die Wechselwirkungen zwischen den beiden Radikalzentren äußerst schwach. Theoretisch betrachtet könnten die π-Systeme der beiden Radikalzentren durch ihre gleiche Ausrichtung gut miteinander wechselwirken, falls die beiden Radikalzentren nicht durch die verdrehte C₂R₂-Brücke voneinander getrennt wären. Die verdrehten Konformationen der **CAAC_Full_R_X**-Verbindungen repräsentieren zwar nicht in allen Fällen die Grundzustandsstruktur, wie z. B. für **CAAC_Full_H_X**, aber nichtsdestotrotz wurden für diese Verbindungen die Wechselwirkungen der Radikalzentren in der verdrehten Konformation genauer untersucht, um so die Einflüsse der verschiedenen Substituenten bestimmen zu können. Hierzu wurden die einfach besetzten Molekülorbitale (SOMO1 und SOMO2) für die verdrehten **CAAC_Full_R_X**-Verbindungen unter zusätzlicher Angabe der Orbitalenergien und S₀-T₀-Energielücken in der Tabelle 27 zusammengefasst. Ob der Singulett- oder Triplettzustand in einem biradikalischen System energetisch bevorzugt wird, hängt von den Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren ab. Treten keine Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren auf, so wird gemäß der Hundschen Regel der Triplettzustand bevorzugt. Mit steigenden Wechselwirkungen nehmen quantenchemisch betrachtet auch die sogenannten Störungsparameter größere Werte an, wodurch der offenschalige Singulettzustand immer stärker stabilisiert wird, bis dieser bei ausreichend großen Wechselwirkungen energetisch günstiger als der Triplettzustand ist. Weitere Informationen befinden sich in den theoretischen Grundlagen (2.3). Auf den ersten Blick wäre es zu erwarten gewesen, dass eine alkylierte C₂R₂-Brücke die Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren stärker mindert als eine kleine C₂H₂-Brücke. Aufgrund der Tatsache, dass die experimentellen Daten⁵¹² einen offenschaligen Singulettgrundzustand für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** zeigen, würde man für das verdrehte **CAAC_Full_H_Cl** einen noch

energetisch niedrigeren Singulettzustand und demzufolge eine größere S_0 - T_0 -Energilücke vermuten. Zwar sind für die verdrehte Konformation von **CAAC_Full_H_Cl** keine experimentellen Werte verfügbar, da im Grundzustand die planare Konformation bevorzugt wird, jedoch ermöglichen die berechneten S_0 - T_0 -Energilücken einen Vergleich.

Tabelle 27: SOMO1 und SOMO2 der verdrehten Strukturen (T_0) von **CAAC_Full_R_X**. Die Energien [kcal/mol] für die S_0 - T_0 -Lücke ΔE_{ST} und für die SOMO-Orbitale E_{Orb} wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) berechnet.

CAAC_Full_R_X	SOMO1	SOMO2
CAAC_Full_C₂H₅_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.08$	 $E_{Orb} = -132.8$	 $E_{Orb} = -129.7$
CAAC_Full_CH₃_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.31$	 $E_{Orb} = -134.3$	 $E_{Orb} = -129.0$
CAAC_Full_H_Cl  $\Delta E_{ST} = -0.13$	 $E_{Orb} = -132.7$	 $E_{Orb} = -132.4$

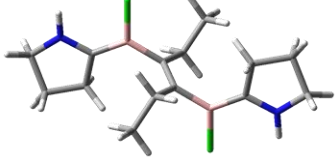
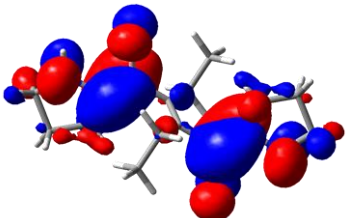
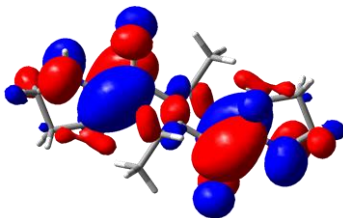


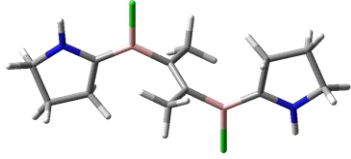
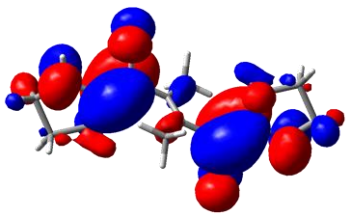
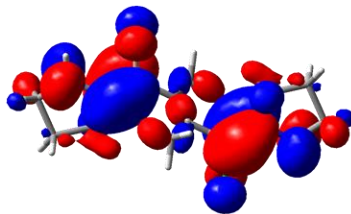
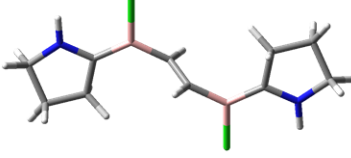
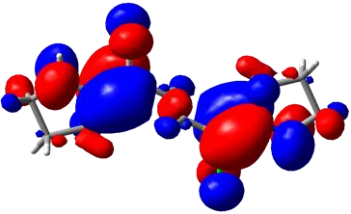
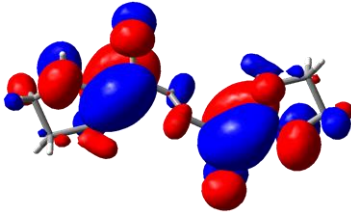
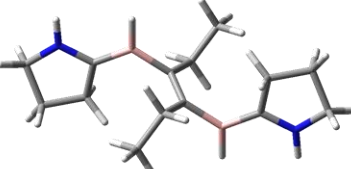
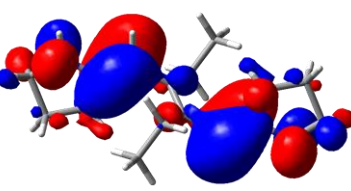
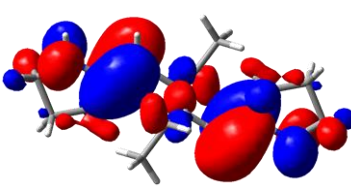
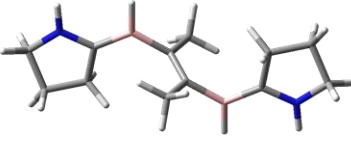
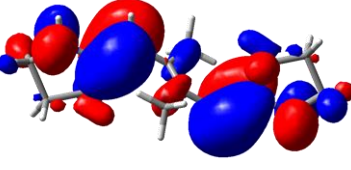
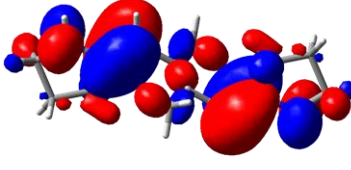
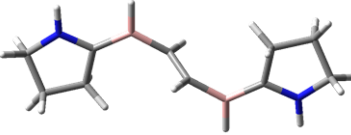
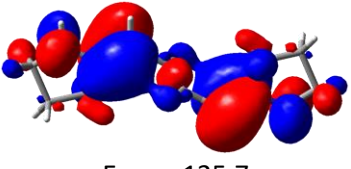
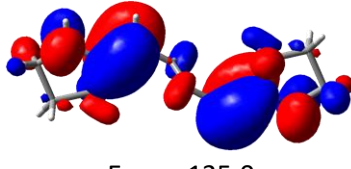
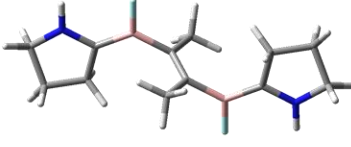
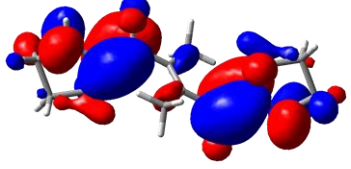
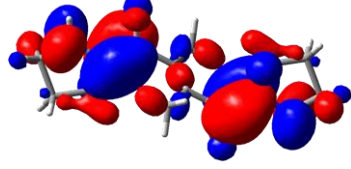
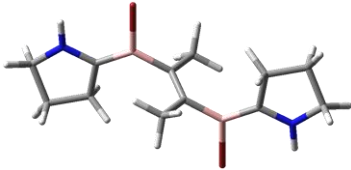
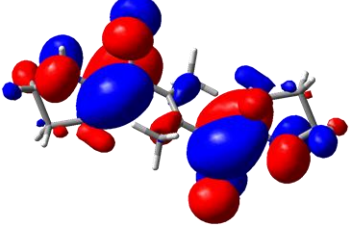
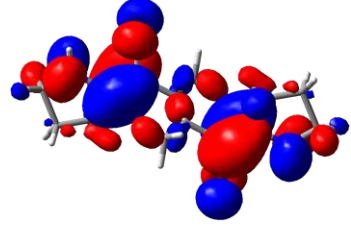
Zur großen Verwunderung besitzen die beiden Verbindungen mit einer C₂H₂-Brücke, **CAAC_Full_H_Cl** und **CAAC_Full_H_H**, als einzige Verbindungen in der verdrehten Anordnung eine negative S₀-T₀-Energilücke mit dem Wert -0.13 bzw. -0.11 kcal/mol (UM062X (AP)) und bevorzugen demnach einen Triplettgrundzustand. Entgegen den Erwartungen lässt sich daraus folgern, dass die Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren bei einem Austausch der Alkylgruppen durch Wasserstoffatome an der C₂R₂-Brücke abnehmen, wodurch der Triplettzustand begünstigt wird. Die hierfür verantwortlichen Gründe können anhand der Orbitalenergien der einfach besetzten Molekülorbitale (Tabelle 27) erklärt werden. Der energetische Abstand zwischen den SOMOs beträgt für die ethylalkylierten Verbindungen (**CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅_H**) 3.1 und 3.3 kcal/mol, für die methylalkylierten Verbindungen (**CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_H**) 5.3 und 5.9 kcal/mol und für die

Verbindungen mit einer C_2H_2 -Brücke (**CAAC_Full_H_Cl** und **CAAC_Full_H_H**) nur 0.3 und 1.2 kcal/mol. Für die Verbindungen mit alkyli-substituierter C_2R_2 -Brücke besteht SOMO1 aus der bindenden und SOMO2 aus der antibindenden Linearkombination der π -B-CAAC-Systeme. Bei genauerer Betrachtung von SOMO1 ist auf dem Substituent R der C_2R_2 -Brücke eine weitere Linearkombination von den zwei σ -C-(CH₃)- bzw. σ -C-(C₂H₅)-Bindungen zu erkennen. Diese Linearkombination weist einen antibindenden Charakter zu den π -B-CAAC-Systemen auf. Für SOMO2 treten noch zusätzlich weitere antibindende Beiträge bei den σ -C-H-Bindungen an der C_2R_2 -Brücke auf, die einen Anstieg der Orbitalenergien hervorrufen. Diese antibindenden Beiträge der σ -C-H-Bindungen fehlen hingegen bei den Verbindungen mit einer C_2H_2 -Brücke. Dies führt zu einem Wechsel der energetischen Reihenfolge von SOMO1 und SOMO2, zu einer Abnahme der Energiedifferenz der SOMOs und schließlich zu einer Bevorzugung des Triplettzustands.

Neben den *Full*-Systemen wurden ebenso für die *Mod*-Systeme die SOMOs, die Orbitalenergien und die S_0 - T_0 -Energilücken der verdrehten **CAAC_Mod_R_X**-Verbindungen in der Tabelle 28 zusammengefasst. Analog zu den *Full*-Systemen zeigen alle Verbindungen, bis auf diese mit einer C_2H_2 -Brücke, im SOMO1 die bindende und im SOMO2 die antibindende Linearkombination der π -B-CAAC-Systeme. Ausschließlich bei **CAAC_Mod_H_Cl** und **CAAC_Mod_H_H** wird die energetische Reihenfolge von SOMO1 und SOMO2 vertauscht und der Triplettzustand bevorzugt. Auch die Energiedifferenzen der SOMOs sind mit jeweils 0.7 kcal/mol mit Abstand am geringsten, während diese für die anderen Verbindungen 4-7 kcal/mol betragen. Daraus folgt, dass im Gegensatz zum Substituent R an der C_2R_2 -Brücke weder der Substituent X an den Boratomen noch der Übergang vom *Full*- zum *Mod*-System die energetische Reihenfolge der SOMOs entscheidend beeinflusst.

Tabelle 28: SOMO1 und SOMO2 der verdrehten Strukturen (T_0) von **CAAC_Mod_R_X**. Die Energien [kcal/mol] für die S_0 - T_0 -Lücke ΔE_{ST} und für die SOMO-Orbitale E_{Orb} wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) berechnet.

CAAC_Mod_R_X	SOMO1	SOMO2
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl  $\Delta E_{ST} = 0.24$	 $E_{Orb} = -134.8$	 $E_{Orb} = -130.0$

CAAC_Mod_CH₃_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.35$	 $E_{Orb} = -134.9$	 $E_{Orb} = -129.3$
CAAC_Mod_H_Cl  $\Delta E_{ST} = -0.07$	 $E_{Orb} = -133.0$	 $E_{Orb} = -132.3$
CAAC_Mod_C₂H₅_H  $\Delta E_{ST} = 0.35$	 $E_{Orb} = -129.0$	 $E_{Orb} = -122.9$
CAAC_Mod_CH₃_H  $\Delta E_{ST} = 0.48$	 $E_{Orb} = -129.0$	 $E_{Orb} = -122.1$
CAAC_Mod_H_H  $\Delta E_{ST} = -0.05$	 $E_{Orb} = -125.7$	 $E_{Orb} = -125.0$
CAAC_Mod_CH₃_F  $\Delta E_{ST} = 0.29$	 $E_{Orb} = -127.3$	 $E_{Orb} = -122.2$
CAAC_Mod_CH₃_Br  $\Delta E_{ST} = 0.38$	 $E_{Orb} = -136.1$	 $E_{Orb} = -130.5$

Um die Zusammenhänge zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Diborylalkene noch besser zu verstehen, wurde für die Berechnungen der S_0 - T_0 -Energilücken die ungesättigte C_2R_2 -Brücke durch eine gesättigte und lineare Kohlenwasserstoffbrücke (C_3H_6 , C_2H_4 , CH_2) ersetzt und die relative Orientierung der Radikalzentren durch die Drehung des Diederwinkels ($\angle C^3C^4B^2C^5$, $\angle C^2C^3B^2C^4$, $\angle B^1C^2B^2C^3$) auf 180° oder 90° variiert (Tabelle 29). Unabhängig von der Drehung des Diederwinkels können die beiden π -B-CAAC-Systeme nicht mit der gesättigten Kohlenwasserstoffbrücke interagieren, so dass immer ein biradikalisches System entsteht. Auf diese Weise kann der Einfluss der räumlichen Entfernung und der Orientierung zwischen den Spinzentren auf die S_0 - T_0 -Energilücke durchleuchtet werden.

Tabelle 29: S_0 - T_0 -Energilücken [kcal/mol] für *Full*- und *Mod*-Systeme mit gesättigten Alkylbrücken verschiedener Kettenlänge. Die Einzelpunktenergien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und NEVPT2(2,2)/def2-TZVP (RI-Näherung für *Full*-Systeme) berechnet, wobei letztere Methode auf einer CASCI(2,2) basiert. Die Drehung des Diederwinkels beeinflusst die relative Orientierung der Radikalzentren. Bei positiver S_0 - T_0 -Lücke ist das Singulett stabiler. Die Diederwinkel $\angle C^3C^4B^2C^5$, $\angle C^2C^3B^2C^4$, $\angle B^1C^2B^2C^3$ für die C_3H_6 -, C_2H_4 -, CH_2 -Brücke wurden auf 180° oder 90° fixiert. Alle weiteren Diederwinkel entlang des N^1 - N^2 -Grundgerüsts wurden auf 180° fixiert. Die Triplettsgeometrien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert. Die Singulett-einzelpunkt-rechnungen basieren ebenfalls auf den Triplettsgeometrien.

C_nH_{2n} (n = 1-3)	<i>Full</i> -System		<i>Mod</i> -System			
C_3H_6 -Brücke						
	$\angle C^3C^4B^2C^5$		180°	90°	180°	90°
	ΔE_{ST}	UM062X	0.03	-0.01	0.03	-0.01
NEVPT2		0.06	0.00	0.06	0.00	
C_2H_4 -Brücke						
	$\angle C^2C^3B^2C^4$		180°	90°	180°	90°
	ΔE_{ST}	UM062X	0.06	-0.12	0.07	-0.10
NEVPT2		0.30	-0.03	0.21	-0.04	
CH_2 -Brücke						
	$\angle B^1C^2B^2C^3$		180°	90°	180°	90°
	ΔE_{ST}	UM062X	0.24	-0.72	0.46	-0.40
NEVPT2		0.54	-0.07	0.69	-0.15	

Aus diesen DFT- und Multireferenzrechnungen geht hervor, dass die bevorzugte Multiplizität des Grundzustands von der relativen Orientierung der Spinzentren abhängt. So wird bei einer planaren Anordnung der π -B-CAAC-Systeme der Singulettgrundzustand bevorzugt, während bei einer vertikalen Konformation der Triplettgrundzustand favorisiert wird. Die Ausnahmen stellen hierbei die (RI)-NEVPT2-Rechnungen für das *Full*- und *Mod*-System mit einer C_3H_6 -Brücke und einem Diederwinkel $\angle C^3C^4B^2C^5$ von 90° dar, bei denen weder der Singulett- noch der Triplettgrundzustand präferiert wird ($\Delta E_{ST} = 0.00$ kcal/mol). Mit abnehmender Länge der gesättigten Alkylkette verstärken sich die Wechselwirkungen zwischen den Radikalzentren und somit die energetischen Unterschiede zwischen dem Singulett- und Triplettgrundzustand. So steigt für das *Full*-System die S_0-T_0 -Energilücke für UM062X beim Übergang von der C_3H_6 - zur CH_2 -Brücke bei planarer Anordnung der π -B-CAAC-Systeme von 0.03 auf 0.24 kcal/mol und sinkt bei vertikaler Anordnung von -0.01 auf -0.72 kcal/mol. Die RI-NEVPT2-Energien bevorzugen den Singulettzustand stärker als UM062X, so dass die S_0-T_0 -Energilücken größere Werte annehmen.

4.2.3 ONIOM-Methode

Aufgrund der großen Atomanzahl ist die Berechnung der *Full*-Systeme mit NEVPT2 ohne die RI-Näherung selbst für den def2-SVP-Basissatz zu zeitintensiv. Dennoch bietet sich unter der Verwendung der ONIOM-ME(QM1/QM2)-Methode die Möglichkeit, den wichtigsten Teil des Gesamtsystems mit einer rechenintensiven Methode (QM1) zu berechnen und das restliche System beispielsweise mit einem DFT-Funktional (QM2). Mithilfe eines von Dr. Susanne Sauer in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Engels entwickelten Programms konnte ausgehend von der Geometrie der *Full*-Systeme **CAAC_Full_R_X** ein verkleinerter Teil des Systems bestimmt werden, wobei alle Bindungsbrüche unter Beibehaltung der Bindungswinkel mit Wasserstoffatomen im Gleichgewichtsabstand abgesättigt wurden. Dieses verkleinerte System wird dabei nicht optimiert und entspricht in der Zusammensetzung dem *Mod*-System mit der Definition **CAAC_Mod_R_X**. Die Vorgehensweise wird am Beispiel von **CAAC_Full_H_Cl** in der Abbildung 27 graphisch dargestellt. Als nächstes wurden die ONIOM-Energien für **CAAC_Full_R_X** ermittelt. Hierzu wurde die innere *model*-Schicht (**CAAC_Mod_R_X**) mit der *high-level*-Methode NEVPT2/def2-SVP und der *low-level*-Methode UM062X/6-311G(d,p) (C oder AP) berechnet, wobei letztere Methode auch für die Berechnung des *real*-Systems (**CAAC_Full_R_X**) verwendet wurde. Für die Bestimmung der ONIOM-Gesamtenergie wurde die Gleichung (214) bzw. (215) benutzt.

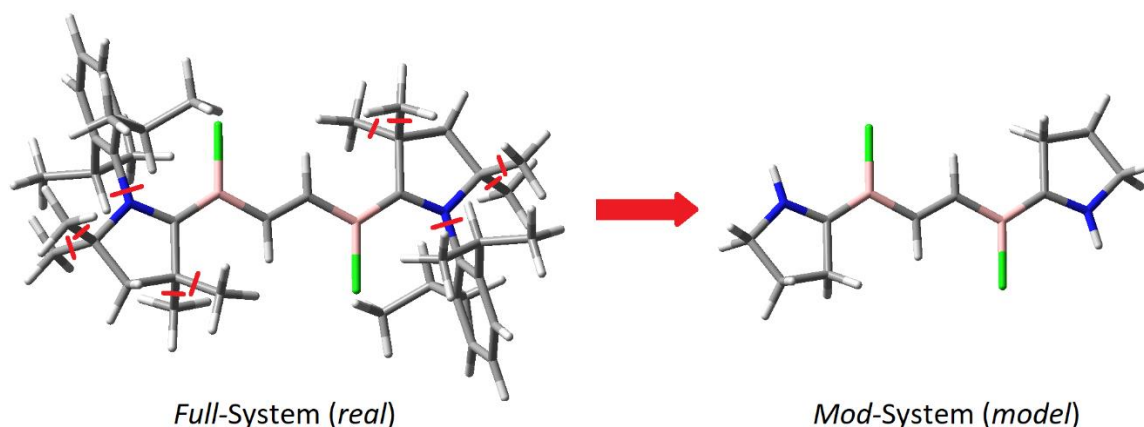


Abbildung 27: Übergang vom *Full*- zum *Mod*-System über Bindungsbrüche (rote Linien) und Absättigung mit H-Atomen am Beispiel der planaren Konformation von **CAAC_Full_H_Cl**.

Die relativen NEVPT2/def2-SVP-Energien für **CAAC_Mod_R_X** und die relativen ONIOM-Energien für **CAAC_Full_R_X** sind in der Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Relative ONIOM-ME(QM1/QM2)-Energien für **CAAC_Full_R_X**, berechnet mit NEVPT2(4,6)/def2-SVP (QM1_{high}) und UM062X/6-311G(d,p) (QM2_{low}). *Mod*-System **CAAC_Mod_R_X** befindet sich innerhalb des *Full*-Systems. Die Bindungsbrüche sind mit H-Atomen abgesättigt.

CAAC_Full_R_X	NEVPT2(4,6)/def2-SVP				ONIOM (C)			ONIOM (AP)		
	CAAC_Mod_R_X				Mit Spinkont. (C)			Ohne Spinkont. (AP)		
	S ₀	T ₀	ΔE _{ST}	γ (S ₀)	S ₀ (C)	T ₀	ΔE _{ST} (C)	S ₀ (AP)	T ₀	ΔE _{ST} (AP)
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (voll.)	-27.5	-27.4	0.1	0.93	-42.0	-42.0	0.0	-42.0	-42.0	0.0
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verd.)	-27.2	-27.2	0.0	0.91	-41.6	-41.5	0.1	-41.5	-41.5	0.0
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (plan.)	0.0	2.9	2.9	0.81	0.0	2.6	2.6	0.0	2.6	2.6
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (voll.)	-20.8	-20.6	0.2	0.86	-37.9	-37.7	0.2	-38.0	-37.8	0.2
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verd.)	-21.3	-21.0	0.3	0.87	-36.8	-36.5	0.3	-36.9	-36.6	0.3
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (plan.)	0.0	1.9	1.9	0.79	0.0	1.3	1.3	0.0	1.2	1.2
CAAC_Full_H_Cl (voll.)	-0.3	6.7	7.0	0.30	-2.0	4.6	6.6	-2.0	4.5	6.5
CAAC_Full_H_Cl (verd.)	24.1	24.0	-0.1	0.98	16.4	16.2	-0.2	16.3	16.1	-0.2
CAAC_Full_H_Cl (plan.)	0.0	6.8	6.8	0.30	0.0	6.3	6.3	0.0	6.2	6.2
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (voll.)	2.0	2.0	0.0	0.91	-7.5	-7.5	0.0	-7.7	-7.7	0.0
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verd.)	2.2	2.3	0.1	0.91	-7.3	-7.2	0.1	-7.5	-7.4	0.1
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (plan.)	0.0	10.9	10.9	0.39	0.0	12.0	12.0	0.0	11.9	11.9
CAAC_Full_CH ₃ _H (voll.)	4.1	4.4	0.3	0.86	-6.2	-5.9	0.3	-6.3	-6.1	0.2
CAAC_Full_CH ₃ _H (verd.)	4.7	5.1	0.4	0.85	-5.6	-5.2	0.4	-5.7	-5.4	0.3
CAAC_Full_CH ₃ _H (plan.)	0.0	10.7	10.7	0.30	0.0	9.9	9.9	0.0	9.8	9.8
CAAC_Full_H_H (voll.)	-0.7	9.2	9.9	0.23	-1.2	8.0	9.2	-1.2	7.9	9.1
CAAC_Full_H_H (verd.)	23.4	23.3	-0.1	0.96	21.2	21.1	-0.1	21.1	20.9	-0.2
CAAC_Full_H_H (plan.)	0.0	10.0	10.0	0.24	0.0	9.4	9.4	0.0	9.2	9.2

Interessanterweise weisen die ONIOM (C)- und ONIOM (AP)-Ergebnisse die nahezu identischen Energiewerte (max. Abweichung ≤ 0.2 kcal/mol) auf, während bei den reinen DFT-Rechnungen zum Teil größere energetische Unterschiede zwischen UM062X (C) und UM062X (AP) festzustellen sind. Das liegt daran, dass der Einfluss der Spinkontamination durch die subtraktive ONIOM-Methode größtenteils eliminiert wird, da in beiden UM062X (C)-

Rechnungen (*real*- und *model*-System) in etwa der gleiche $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert erhalten wird. Demnach sind die ONIOM (C)- und ONIOM (AP)-Gesamtenergien fast gleich groß, während sich die einzelnen DFT-Energien zwischen den UM062X (C)- und UM062X (AP)-Rechnungen stärker unterscheiden (vgl. Tabelle 19). Beim Vergleich der RI-NEVPT2/def2-SVP-Energien (Tabelle 21, *links*) mit den Energien der ONIOM (AP)-Rechnung fällt auf, dass ähnliche Werte sowohl für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ als auch für ΔE_{ST} erhalten werden, die sich weniger als 4 kcal/mol voneinander unterscheiden. Doch im Gegensatz zu den RI-NEVPT2/def2-SVP-Rechnungen (Tabelle 21) sind bei ONIOM (AP) die S_0 - T_0 -Lücken der verdrehten Konformation von **CAAC_Full_H_X** mit einem Wert von -0.2 kcal/mol eindeutig negativ. Negative S_0 - T_0 -Lücken erhält man ebenfalls für die inneren *Mod*-Systeme **CAAC_Mod_H_X** (-0.1 kcal/mol) mit NEVPT2/def2-SVP (*high-level*-Methode). Des Weiteren sind die Energien $\Delta E_{p \rightarrow v}$ für die **CAAC_Mod_R_X**-Verbindungen des *model*-Systems (NEVPT2/def2-SVP) im Vergleich zu den ONIOM-Energien um 2-16 kcal/mol größer. Daraus folgt, dass durch die Berücksichtigung der Dip- und Methylgruppen am CAAC-Liganden die verdrehte Anordnung begünstigt wird. Darüber hinaus wurde der Einfluss auf die ONIOM-Energien untersucht, wenn für die *high-level*-Methode NEVPT2 der Basissatz von def2-SVP auf def2-TZVP vergrößert wird (Tabelle 31).

Tabelle 31: Relative ONIOM-ME(QM1/QM2)-Energien für **CAAC_Full_R_X**, berechnet mit NEVPT2(4,6)/def2-TZVP (QM1_{high}) und UM062X/6-311G(d,p) (QM2_{low}). *Mod*-System **CAAC_Mod_R_X** befindet sich innerhalb des *Full*-Systems. Die Bindungsbrüche sind mit H-Atomen abgesättigt.

CAAC_Full_R_X	NEVPT2(4,6)/def2-TZVP				ONIOM (C)			ONIOM (AP)		
	CAAC_Mod_R_X				Mit Spinkont. (C)			Ohne Spinkont. (AP)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$y(S_0)$	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)
CAAC_Full_C2H5_Cl (voll.)	-26.5	-26.4	0.1	0.92	-41.1	-41.0	0.1	-41.0	-40.9	0.1
CAAC_Full_C2H5_Cl (verd.)	-25.9	-25.8	0.1	0.91	-40.3	-40.1	0.2	-40.2	-40.1	0.1
CAAC_Full_C2H5_Cl (plan.)	0.0	1.6	1.6	0.81	0.0	1.3	1.3	0.0	1.3	1.3
CAAC_Full_CH3_Cl (voll.)	-20.0	-19.6	0.4	0.85	-37.1	-36.8	0.3	-37.2	-36.9	0.3
CAAC_Full_CH3_Cl (verd.)	-20.2	-19.8	0.4	0.86	-35.7	-35.3	0.4	-35.7	-35.4	0.3
CAAC_Full_CH3_Cl (plan.)	0.0	2.8	2.8	0.76	0.0	2.2	2.2	0.0	2.1	2.1
CAAC_Full_H_Cl (voll.)	0.2	8.2	8.0	0.27	-1.5	6.1	7.6	-1.5	6.0	7.5
CAAC_Full_H_Cl (verd.)	27.0	26.9	-0.1	0.98	19.3	19.2	-0.1	19.2	19.1	-0.1
CAAC_Full_H_Cl (plan.)	0.0	8.7	8.7	0.27	0.0	8.3	8.3	0.0	8.2	8.2
CAAC_Full_C2H5_H (voll.)	4.3	4.2	-0.1	0.91	-5.3	-5.3	0.0	-5.4	-5.5	-0.1
CAAC_Full_C2H5_H (verd.)	4.4	4.5	0.1	0.91	-5.1	-5.0	0.1	-5.2	-5.1	0.1
CAAC_Full_C2H5_H (plan.)	0.0	11.0	11.0	0.37	0.0	12.1	12.1	0.0	12.0	12.0
CAAC_Full_CH3_H (voll.)	5.1	5.5	0.4	0.85	-5.1	-4.8	0.3	-5.3	-5.0	0.3
CAAC_Full_CH3_H (verd.)	5.7	6.1	0.4	0.85	-4.5	-4.2	0.3	-4.7	-4.3	0.4
CAAC_Full_CH3_H (plan.)	0.0	12.5	12.5	0.28	0.0	11.8	11.8	0.0	11.6	11.6
CAAC_Full_H_H (voll.)	-0.6	8.7	9.3	0.19	-1.1	7.5	8.6	-1.1	7.3	8.4
CAAC_Full_H_H (verd.)	24.2	24.2	0.0	0.96	22.1	22.0	-0.1	21.9	21.8	-0.1
CAAC_Full_H_H (plan.)	0.0	9.0	9.0	0.20	0.0	8.4	8.4	0.0	8.2	8.2

Auch hier zeigen die ONIOM (AP)-Rechnungen sehr ähnliche $\Delta E_{p \rightarrow v^-}$ und ΔE_{ST} -Werte wie die RI-NEVPT2/def2-TZVP-Rechnungen (Tabelle 21). Die Abweichungen betragen weniger als 4 kcal/mol. Werden die ONIOM (AP)-Energien mit denen des kleineren Basissatzes def2-SVP (Tabelle 30) verglichen, so fallen die um bis zu 3 kcal/mol höheren $\Delta E_{p \rightarrow v^-}$ -Werte auf. Die Energiezunahme ist darauf zurückzuführen, dass der Basissatz def2-TZVP im Vergleich zum def2-SVP stärker den geschlossenschaligen Singulettzustand bevorzugt.

4.2.4 Lösungsmiteleinfluss (C-PCM)

Um den Lösungsmiteleinfluss auf die CAAC-stabilisierten Diborylalkene zu untersuchen, wurden jeweils die Singulett- und Triplettgeometrien unter Verwendung der C-PCM-Methode mit UM062X optimiert. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Dichlormethan ausgewählt. Zuerst wurden die relativen Einzelpunktenergien für die **CAAC_Full_R_X**-Systeme mit UM062X (AP) berechnet und in der Tabelle 32 zusammengefasst. Beim Vergleich der relativen Energien der Vakuum- (Tabelle 19, *rechts*) und Benzolerggebnisse werden nur relativ geringe Unterschiede beobachtet.

Tabelle 32: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

CAAC_Full_R_X	UM062X/6-311G(d,p)							
	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-42.0	-41.9	0.1	1.01	-41.3	-41.2	0.1	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-41.2	-41.1	0.1	1.01	-40.5	-40.4	0.1	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	1.1	1.1	1.00	0.0	1.2	1.2	1.00
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-38.7	-38.3	0.4	1.01	-38.6	-38.2	0.4	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-37.3	-37.0	0.3	1.01	-37.2	-36.8	0.4	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	1.5	1.5	0.99	0.0	1.6	1.6	0.99
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	-1.7	7.0	8.7	0.81	-1.6	8.0	9.6	0.75
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	14.0	13.8	-0.2	1.01	15.3	15.1	-0.2	1.01
CAAC_Full_H_Cl (planar)	0.0	8.7	8.7	0.81	0.0	9.7	9.7	0.77
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-8.9	-8.8	0.1	1.01	-7.8	-7.8	0.0	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-8.5	-8.4	0.1	1.01	-7.4	-7.3	0.1	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	10.4	10.4	0.89	0.0	11.1	11.1	0.88
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-8.4	-8.1	0.3	1.01	-7.4	-7.0	0.4	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-7.9	-7.6	0.3	1.01	-6.9	-6.5	0.4	1.01
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	8.2	8.2	0.85	0.0	8.9	8.9	0.82
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-0.6	8.6	9.2	0.82	-0.6	9.4	10.0	0.78
CAAC_Full_H_H (verdreht)	17.7	17.6	-0.1	1.01	19.0	18.8	-0.2	1.01
CAAC_Full_H_H (planar)	0.0	9.2	9.2	0.82	0.0	10.0	10.0	0.78

In Benzol kommt es zu einer schwachen Zunahme der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte um bis zu 1.5 kcal/mol. Die Auswirkungen auf die S_0 - T_0 -Energienlücken fallen dabei sogar noch etwas geringer aus. Auch beim Übergang von Benzol zum deutlich polarerer Dichlormethan sind kaum größere Unterschiede feststellbar. Für die meisten Verbindungen kommt es bloß zu einem weiteren leichten Anstieg der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte um dieselbe Größenordnung. Die nahezu identischen Trends lassen sich außerdem für die UM062X (C)-Energien identifizieren (Tabelle 87 (C), Anhang). Der Einfluss des Lösungsmittels auf die S_0 - und T_0 -Zustände von **CAAC_Mod_R_X** ist ebenfalls nur marginal. Die zugehörigen UM062X (AP)-Ergebnisse sind der Tabelle 33 zu entnehmen.

Tabelle 33: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

CAAC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p)							
	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-8.8	-8.5	0.3	1.01	-7.8	-7.5	0.3	1.01
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	7.8	7.8	0.84	0.0	9.0	9.0	0.77
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	-5.4	-5.0	0.4	1.00	-4.4	-3.9	0.5	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	7.8	7.8	0.84	0.0	8.9	8.9	0.77
CAAC_Mod_H_Cl (verdreht)	21.5	21.4	-0.1	1.01	22.7	22.6	-0.1	1.01
CAAC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	11.3	11.3	0.69	0.0	12.2	12.2	0.52
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	8.3	8.7	0.4	1.00	9.4	9.9	0.5	1.00
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	9.2	9.2	0.81	0.0	10.2	10.2	0.75
CAAC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	8.3	8.8	0.5	1.00	9.6	10.2	0.6	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	8.7	8.7	0.83	0.0	9.8	9.8	0.78
CAAC_Mod_H_H (verdreht)	21.4	21.4	0.0	1.01	23.0	22.9	-0.1	1.01
CAAC_Mod_H_H (planar)	0.0	11.4	11.4	0.73	0.0	12.6	12.6	0.62
CAAC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	4.7	5.0	0.3	1.00	5.3	5.6	0.3	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	5.2	5.2	0.92	0.0	6.0	6.0	0.90
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	-8.1	-7.7	0.4	1.00	-7.1	-6.7	0.4	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	10.4	10.4	0.83	0.0	11.3	11.3	0.75

Vergleicht man die Resultate für Benzol mit denen für das Vakuum (Tabelle 23), so nehmen die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - und ΔE_{ST} -Werte um weniger als 2 kcal/mol zu. Im selben Ausmaß steigen diese Werte beim Übergang von Benzol zu Dichlormethan. Die Zunahme der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte durch die Berücksichtigung der Lösungsmittel ist auf die Stabilisierung der geschlossenschaligen Singulettgrundzustände zurückzuführen. Dies lässt sich durch die stetige Abnahme des $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wertes für die planaren Singulettkonformationen von Vakuum über Benzol zu Dichlormethan beobachten. Die beinahe gleichen Lösungsmittelleffekte werden auch für die

UM062X (C)-Energien der *Mod*-Systeme verzeichnet (Tabelle 88, Anhang). Zur Veranschaulichung der Lösungsmittelleffekte ist in der Abbildung 28 der Anstieg der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte (UM062X (AP)) im Lösungsmittel relativ zum Vakuum (Referenz) dargestellt.

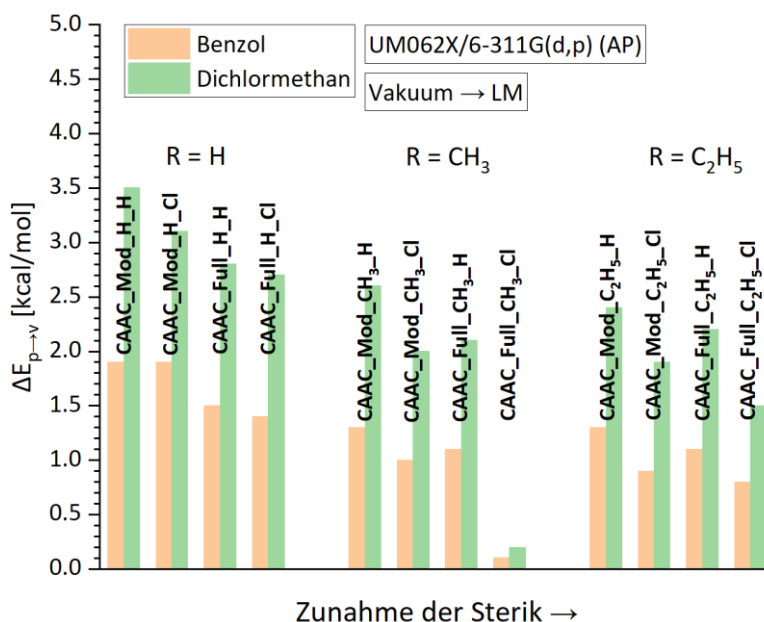


Abbildung 28: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes vom Lösungsmittel für **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und C-PCM, wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

Die energetischen Auswirkungen der Lösungsmittelleffekte auf die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte von Vakuum zu Benzol und von Benzol zu Dichlormethan weisen eine ähnliche Größenordnung auf, obwohl der Zuwachs der statischen Dielektrizitätskonstante von Vakuum ($\epsilon_{\text{stat}} = 1.000$) zu Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$) merklich geringer ausfällt als zwischen Benzol und Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$). Des Weiteren kann festgestellt werden, dass eine stärkere Energiezunahme für die Systeme stattfindet, bei denen eine C_2H_2 -Brücke anstatt einer alkylierten C_2R_2 -Brücke oder $X = H$ anstelle von $X = Cl$ vorliegt. Nichtsdestotrotz fallen die Lösungsmittelleffekte nicht nur für die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte, sondern auch für die ΔE_{ST} -Werte im Allgemeinen relativ schwach aus. Während sich die S_0 - T_0 -Energielücken für die verdrehten Spezies nur um maximal 0.1 kcal/mol verändern, sind immerhin für die planaren Konformationen etwas größere Unterschiede feststellbar (Abbildung 29). So nehmen die S_0 - T_0 -Energielücken für die planaren *Mod*-Systeme kräftiger zu als für die entsprechenden *Full*-Systeme. Analog zu den $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werten steigen die ΔE_{ST} -Werte für die Systeme mit einer C_2H_2 -Brücke etwas stärker an. Die Systeme **CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** zeigen in der planaren wie auch in der verdrehten Konformation nur einen sehr kleinen Lösungsmittelinfluss auf die S_0 - T_0 -Energilücke.

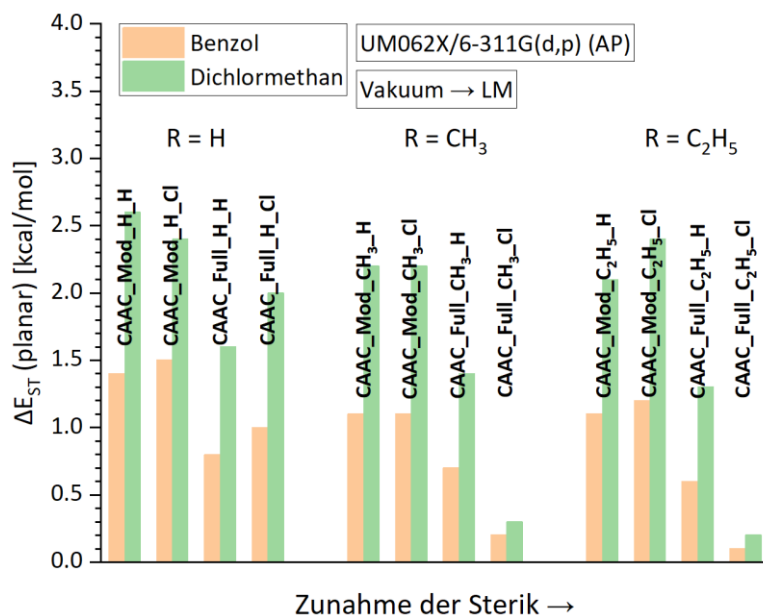


Abbildung 29: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes vom Lösungsmittel für die planaren Konformationen von **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und C-PCM, wobei die ΔE_{ST} -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

Als nächstes wurde noch überprüft, inwieweit sich die NEVPT2-Energien von den UM062X (AP)-Energien der CAAC-stabilisierten Diborylalkene im Lösungsmittel Benzol unterscheiden. Hierzu wurden die jeweiligen $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte berechnet, wobei die Ergebnisse für Benzol im Anhang in der Abbildung 70 und die relativen energetischen Unterschiede zum Vakuum in der Abbildung 30 dargestellt sind.

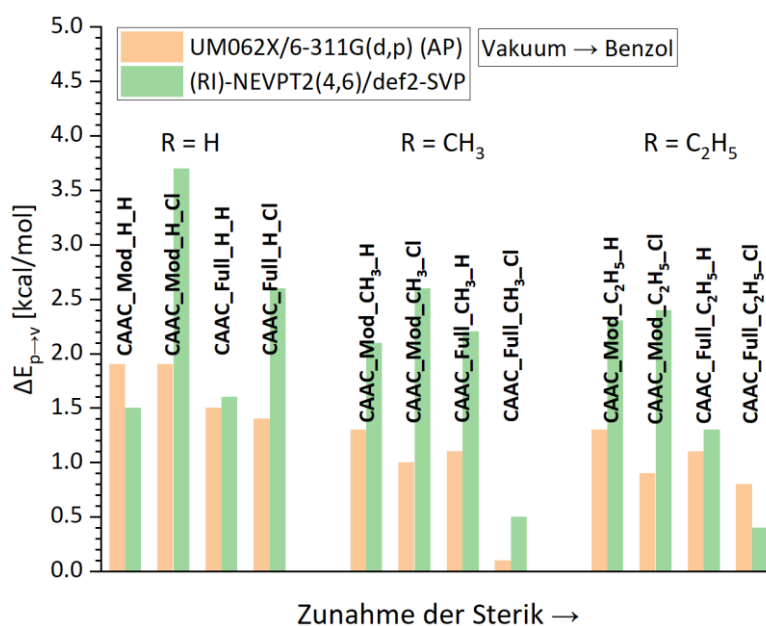


Abbildung 30: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes vom Lösungsmittel für **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und NEVPT2(4,6)/def2-SVP mit C-PCM, wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen. Die RI-Näherung wurde für die Full-Systeme angewandt.

Im Vergleich zu UM062X führen die Lösungsmittelleffekte bei der Multireferenzmethode (RI)-NEVPT2 in den meisten Fällen zu einem etwas stärkeren Anstieg der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte, welche teilweise sogar doppelt so groß sind. Jedoch werden analog zu den DFT-Ergebnissen die insgesamt geringsten Lösungsmittelleffekte bei den beiden biradikalischen Systemen **CAAC_Full_CH₃_Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** registriert.

4.3 NHC-stabilisierte Systeme

4.3.1 Sterische Eigenschaften

Im Gegensatz zu **CAAC_Full_R_Cl** sind für die NHC-Analoga keine experimentellen Daten verfügbar, da deren Synthesen bis dato noch nicht realisiert werden konnten. Nichtsdestotrotz wurden die sterischen und elektronischen Eigenschaften der NHC-stabilisierten Diborylalkene quantenchemisch genauer analysiert und die Unterschiede zu den entsprechenden CAAC-Systemen herausgearbeitet. Analog zu den CAAC-stabilisierten Diborylalkenen wurden die NHC-Analoga in ein *Full*- und *Mod*-System unterteilt, wobei für das kleinere System die vier Dip-Substituenten durch H-Atome ersetzt wurden (Abbildung 31).

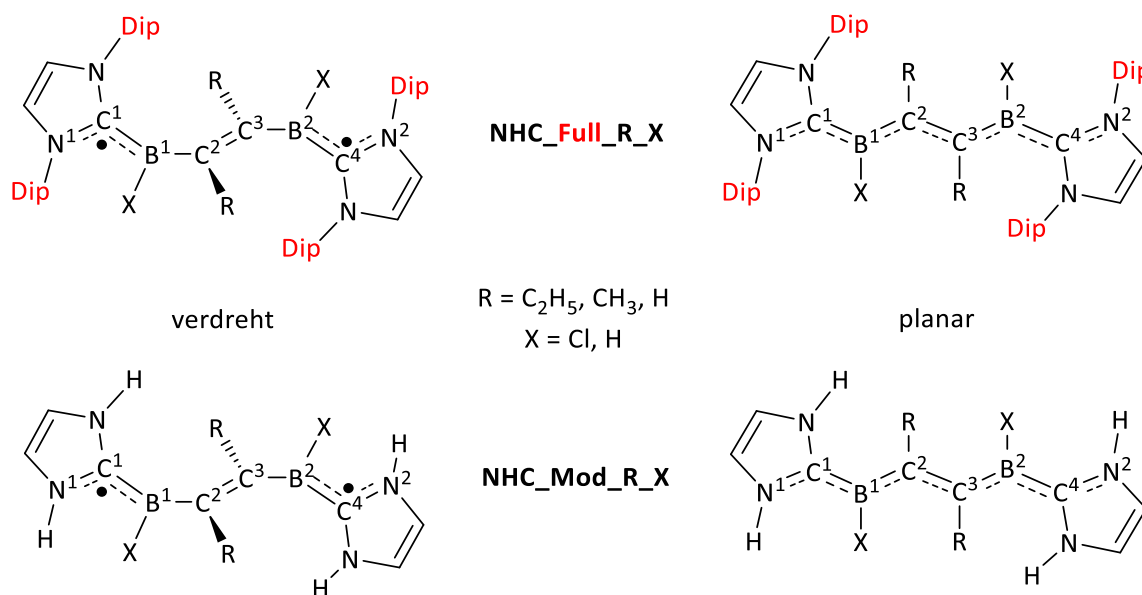


Abbildung 31: Strukturformel von **NHC_Full_R_X** (oben) und **NHC_Mod_R_X** (unten) in der verdrehten (links) und planaren (rechts) Konformation.

Bei der Moleküloptimierung wurden für die „planare“ Konformation die Diederwinkel $\angle N^1C^1B^1C^2$, $\angle C^1B^1C^2C^3$, $\angle B^1C^2C^3B^2$, $\angle C^2C^3B^2C^4$ und $\angle C^3B^2C^4N^2$ auf 180° festgesetzt. Die „verdrehte“ Konformation unterschied sich von der „planaren“ Anordnung ausschließlich in den Diederwinkeln $\angle C^1B^1C^2C^3 = -90^\circ$ und $\angle C^2C^3B^2C^4 = 90^\circ$. Zusätzlich wurden die *Full*-Systeme auch volloptimiert, d. h. es wurden keine geometrischen Parameter während des Optimierungsprozesses festgesetzt. Die Optimierung der NHC-stabilisierten Diborylalkene

erfolgte mit UM062X, welches im Benchmark (4.1.7) die günstigsten Energien lieferte. Zusätzlich wurden die *Full*-Systeme mit UMN12L optimiert und die relativen Einzelpunktenergien (AP) für die beiden DFT-Methoden in der Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von NHC_Full_R_X (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UMN12L/6-311G(d,p) (AP) und UM062X/6-311G(d,p) (AP). Die Geometrien wurden mit denselben Methoden optimiert.

NHC_Full_R_X	UMN12L/6-311G(d,p) (AP)				UM062X/6-311G(d,p) (AP)			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-28.8	-22.2	6.6	0.00	-30.2	-22.1	8.1	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-18.7	-18.4	0.3	1.00	-20.2	-20.1	0.1	1.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	10.7	10.7	0.00	0.0	6.6	6.6	0.79
NHC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-27.3	-19.0	8.3	0.00	-28.9	-22.4	6.5	0.00
NHC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-10.6	-10.6	0.0	0.95	-20.4	-20.1	0.3	1.01
NHC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	5.5	5.5	0.00	0.0	4.5	4.5	0.00
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	-2.0	12.6	14.6	0.00	-3.4	8.4	11.8	0.00
NHC_Full_H_Cl (verdreht)	28.0	28.0	0.0	1.01	19.9	19.6	-0.3	1.01
NHC_Full_H_Cl (planar)	0.0	16.3	16.3	0.00	0.0	10.4	10.4	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-13.4	-7.7	5.7	0.00	-9.5	-1.7	7.8	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-1.3	-0.9	0.4	1.01	2.9	3.1	0.2	1.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	12.1	12.1	0.00	0.0	11.0	11.0	0.55
NHC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-10.4	-4.5	5.9	0.00	-6.7	-4.6	2.1	0.00
NHC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-3.7	-0.1	3.6	0.94	-3.1	-2.6	0.5	1.01
NHC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	14.9	14.9	0.00	0.0	10.5	10.5	0.44
NHC_Full_H_H (vollopt.)	-0.7	11.6	12.3	0.00	-0.7	10.5	11.2	0.28
NHC_Full_H_H (verdreht)	20.5	20.5	0.0	1.01	19.1	18.7	-0.4	1.02
NHC_Full_H_H (planar)	0.0	14.0	14.0	0.00	0.0	12.3	12.3	0.27

Beim Vergleich der DFT (AP)-Energien mit den entsprechenden DFT (C)-Energien (Tabelle 89, Anhang) fällt auf, dass sich die $\Delta E_{p \rightarrow v^-}$ und ΔE_{ST} -Werte bei den UMN12L-Rechnungen nur geringfügig voneinander unterscheiden (maximal 1 kcal/mol), während die energetischen Unterschiede bei UM062X mit bis zu 4 kcal/mol deutlich ausgeprägter sind. Diese größeren Abweichungen beruhen auf den erhöhten $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werten (0.27-0.79) für die planaren Singulettzustände. Wie auch schon bei den entsprechenden CAAC-stabilisierten Verbindungen zeigt das UMN12L-Funktional geringere $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte als UM062X, woraus gefolgert werden kann, dass es eine planare und geschlossenschalige Singulettkonfiguration und somit die Stabilisierungseffekte des ausgedehnten π -Elektronensystems stärker bevorzugt. Das lässt sich vor allem bei den DFT (C)-Ergebnissen beobachten, bei denen das UMN12L (C)-Funktional im Vergleich zu UM062X (C) für die meisten Verbindungen einen deutlich höheren $\Delta E_{p \rightarrow v^-}$ -Wert generiert. In den Fällen, bei denen für die planare Konformation

keine Spinkontamination ($\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.00$) oder für die verdrehte Konformation die Spinkontamination des Erwartungswertes der BS-Methode auftritt ($\langle \hat{S}^2 \rangle = 1.00$), wirkt sich die Spinkontamination kaum auf die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte aus. Vergleicht man die UMN12L (AP)- und UM062X (AP)-Energien untereinander, sind vor allem bei **NHC_Full_CH₃_Cl** und **NHC_Full_H_Cl** große Unterschiede bezüglich der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte von bis zu 10 kcal/mol festzustellen. Des Weiteren werden auch bei den beiden verdrehten **NHC_Full_H_X**-Verbindungen unterschiedliche Ergebnisse für die ΔE_{ST} -Werte erhalten. Während bei UM062X (AP) negative S_0 - T_0 -Energieslücken (-0.3 bis -0.4 kcal/mol) ermittelt werden, liegt bei UMN12L (AP) keine eindeutige Präferenz für den Singulett- oder Triplettzustand ($\Delta E_{ST} = 0.0$ kcal/mol) vor. Im Gegensatz zu allen **CAAC_Full_R_X**-Verbindungen (Tabelle 20) weichen einige volloptimierte NHC-Analoga von der planaren oder verdrehten Konformation energetisch stark ab. So ist z. B. bei UM062X (AP) die volloptimierte Struktur von **NHC_Full_C₂H₅_Cl** um 10.0 kcal/mol stabiler als die verdrehte Konformation und um 30.2 kcal/mol stabiler als die planare Konformation. Dieser hohe energetische Unterschied tritt dann auf, wenn die Abweichungen der optimierten Diederwinkel von der verdrehten oder planaren Konformation besonders groß sind. Eine Übersicht der mit UM062X berechneten Diederwinkel für die NHC-Verbindungen befindet sich in der Tabelle 35.

Tabelle 35: Ausgewählte Diederwinkel [°] von **NHC_Full_R_X** (S_0), optimiert mit UM062X/6-311G(d,p).

NHC_Full_R_X	$\angle N^1C^1B^1C^2$	$\angle C^1B^1C^2C^3$	$\angle B^1C^2C^3B^2$	$\angle C^2C^3B^2C^4$	$\angle C^3B^2C^4N^2$
NHC_Full_C₂H₅_Cl (vollopt.)	126.5	-175.0	130.6	-178.5	122.3
NHC_Full_CH₃_Cl (vollopt.)	130.4	176.7	-166.2	176.4	130.7
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	155.9	-179.1	179.8	179.7	-155.5
NHC_Full_C₂H₅_H (vollopt.)	127.0	-165.9	180.0	165.8	-127.0
NHC_Full_CH₃_H (vollopt.)	148.9	173.3	180.0	-173.3	-148.9
NHC_Full_H_H (vollopt.)	171.3	176.2	-177.4	173.5	-171.0

Im Gegensatz zu den volloptimierten Strukturen von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** weichen die Diederwinkel zwischen dem N^1 - N^2 -Grundgerüst der entsprechenden NHC-Analoga von der verdrehten Konformation stark ab. So zeigen z. B. für **NHC_Full_C₂H₅_Cl** die Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2C^3$ und $\angle C^3B^2C^4N^2$ eine große Abweichung von 85.0° bzw. 57.7°. Ein interessantes Beispiel stellt das System **NHC_Full_C₂H₅_H** dar. So weicht der Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2C^3$ um 75.9° von der verdrehten Struktur (-90.0°) und der Diederwinkel $\angle N^1C^1B^1C^2$ um 53.0° von der planaren bzw. verdrehten Struktur (180.0°) ab. Demzufolge ist bei **NHC_Full_C₂H₅_H** die volloptimierte Struktur weder der planaren noch der

verdrehten Konformation ähnlich, weshalb die planare und die verdrehte Struktur um 9.5 bzw. 12.4 kcal/mol (UM062X (AP)) energiereicher sind als die volloptimierte Struktur. Dies erklärt auch die Tatsache, dass ein größerer $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert für **NHC_Full_C₂H₅_H** (2.9 kcal/mol) als für die kleinere Verbindung **NHC_Full_CH₃_H** (-3.1 kcal/mol) erhalten wird. Allerdings zeigen im Allgemeinen die $\Delta E_{p \rightarrow \text{vollopt}}$ -Werte für die NHC-Systeme analog zu den CAAC-Analoga mit abnehmender Größe der C₂R₂-Brücke einen klaren energetischen Anstieg bzw. eine geringere Abweichung vom Energiewert der planaren Anordnung. So ist z. B. für **NHC_Full_H_H** die volloptimierte Struktur nur noch um 0.7 kcal/mol stabiler als die planare Orientierung, was auf die vergleichsweise kleinen Diederwinkelabweichungen um maximal 9.0° ($\angle C^3B^2C^4N^2$) von der planaren Konformation zurückzuführen ist. Für die Optimierungen mit UMN12L sind die Abweichungen der Diederwinkel von der planaren und der verdrehten Orientierung teilweise noch stärker ausgeprägt (Tabelle 36). So nehmen die Verbindungen mit großem sterischen Anspruch, wie beispielsweise **NHC_Full_CH₃_Cl**, eine helikale Struktur an, da sich die Werte für die Winkelpaare $\angle N^1C^1B^1C^2$ und $\angle C^3B^2C^4N^2$ sowie $\angle C^1B^1C^2C^3$ und $\angle C^2C^3B^2C^4$ stark unterscheiden im Gegensatz zu den entsprechenden CAAC-Verbindungen. Die ungleichen Werte für die Winkelpaare sind bei den UM062X-optimierten Verbindungen weniger stark ausgeprägt.

Tabelle 36: Ausgewählte Diederwinkel [°] von **NHC_Full_R_X** (S₀), optimiert mit UMN12L/6-311G(d,p).

NHC_Full_R_X	$\angle N^1C^1B^1C^2$	$\angle C^1B^1C^2C^3$	$\angle B^1C^2C^3B^2$	$\angle C^2C^3B^2C^4$	$\angle C^3B^2C^4N^2$
NHC_Full_C₂H₅_Cl (vollopt.)	141.4	162.4	140.2	173.8	125.3
NHC_Full_CH₃_Cl (vollopt.)	156.3	148.7	165.6	-177.9	119.3
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	174.8	-166.1	163.6	-170.3	178.6
NHC_Full_C₂H₅_H (vollopt.)	-160.9	-167.0	-144.7	144.9	172.6
NHC_Full_CH₃_H (vollopt.)	167.3	157.0	179.8	-156.3	-167.4
NHC_Full_H_H (vollopt.)	171.1	-166.5	163.4	-165.9	157.4

Die großen Abweichungen der Diederwinkel (entlang des N¹-N²-Grundgerüsts) von der verdrehten Konformation wirken sich auch auf die relativen Orientierungen zwischen den beiden NHC-Ringebenen und derer Dip-Gruppen aus, was anhand der Größe der Diederwinkel $\angle N^1C^1C^4N^2$ bzw. $\angle C^{\text{Dip}1}N^1N^2C^{\text{Dip}2}$ beobachtet werden kann. Hierzu wurden die Werte für die Diederwinkel der NHC-Verbindungen mit denen der CAAC-Systeme verglichen (Tabelle 37).

Tabelle 37: Ausgewählte Diederwinkel [°] von **NHC_Full_R_X** (S_0) und **CAAC_Full_R_X** (S_0), optimiert mit UM062X/6-311G(d,p) und UMN12L/6-311G(d,p). Mit $C^{\text{Dip}1}$ bzw. $C^{\text{Dip}2}$ wird das erste Kohlenstoffatom der Dip-Gruppe bezeichnet, welches direkt an N^1 bzw. N^2 gebunden ist.

Full_R_X	NHC		CAAC	
	UM062X	UMN12L	UM062X	UMN12L
	$\angle C^{\text{Dip}1}N^1N^2C^{\text{Dip}2}$			
Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	33.5	37.1	180.0	180.0
Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	77.9	39.7	180.0	180.0
Full_H_Cl (vollopt.)	-179.5	173.3	180.0	180.0
Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	180.0	-151.4	179.9	164.3
Full_CH ₃ _H (vollopt.)	180.0	-179.6	180.0	180.0
Full_H_H (vollopt.)	175.1	144.5	180.0	180.0
	$\angle N^1C^1C^4N^2$			
Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-3.8	0.1	180.0	180.0
Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	58.0	39.0	180.0	180.0
Full_H_Cl (vollopt.)	-179.4	141.4	180.0	180.0
Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	180.0	-125.0	179.9	172.1
Full_CH ₃ _H (vollopt.)	180.0	179.7	180.0	180.0
Full_H_H (vollopt.)	-176.6	115.6	180.0	180.0

Mit Ausnahme von **CAAC_Full_C₂H₅_H** ergeben die betrachteten Diederwinkel für die CAAC-Verbindungen einen Wert von 180.0°, woraus folgt, dass sowohl die beiden NHC-Ringebenen als auch die beiden Dip-Gruppen eine parallele Ausrichtung besitzen. Auf diese Weise wird ein maximaler Abstand zwischen den Dip-Resten gewährleistet. Die NHC-Verbindungen umfassen statt zwei insgesamt vier Dip-Gruppen, wodurch sterische Abstoßungen aber zugleich auch π - π -Wechselwirkungen theoretisch eine wichtigere Rolle spielen könnten. Für die UMN12L-optimierten NHC-Systeme treten allgemein große Abweichungen von einer parallelen Ausrichtung (0° bzw. 180°) auf. Dagegen zeigen die Resultate der UM062X-Optimierungen ausschließlich für die sterisch anspruchsvolleren Verbindungen wie **NHC_Full_C₂H₅_Cl** und **NHC_Full_CH₃_Cl** stärkere Abweichungen von den Werten 0° bzw. 180°. Für **NHC_Full_C₂H₅_Cl** weicht der Diederwinkel $\angle C^{\text{Dip}1}N^1N^2C^{\text{Dip}2}$ bereits um 33.5° ab, während interessanterweise bei der kleineren Verbindung **NHC_Full_CH₃_Cl** eine noch größere Auslenkung ($\angle C^{\text{Dip}1}N^1N^2C^{\text{Dip}2}$) von 77.9° stattfindet. Die unterschiedlichen Ausrichtungen der Dip-Gruppen für die beiden UM062X-optimierten Verbindungen lassen sich in der Abbildung 32 gut erkennen.

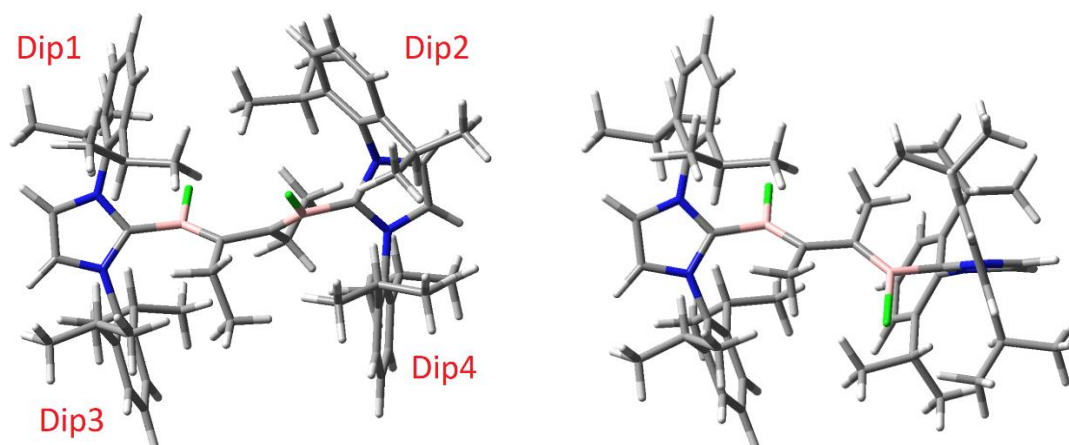


Abbildung 32: Volloptimierte Struktur von **NHC_Full_C₂H₅_Cl** (links) und **NHC_Full_CH₃_Cl** (rechts) mit UM062X/6-311G(d,p).

Verantwortlich sind hierfür die unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen den Dip-Gruppen, den Chloratomen und den Substituenten an der C₂R₂-Brücke. Bei einer verdrehten oder planaren Anordnung würde der Diederwinkel $\angle B^1C^2C^3B^2$ in beiden Fällen exakt 180.0° betragen. Dieser Diederwinkel ist aber für die volloptimierte **NHC_Full_C₂H₅_Cl**-Verbindung (130.6°) um 49.4° (Tabelle 35) ausgelenkt. Trotz dieser starken Auslenkung sind die beiden NHC-Ringebenen ($\angle N^1C^1C^4N^2 = -3.8^\circ$) und die Dip3- und Dip4-Gruppe ($\angle C^{Dip3}N^3N^4C^{Dip4} = 1.9^\circ$) fast parallel ausgerichtet. Allerdings findet eine größere Auslenkung zwischen der Dip1- und Dip2-Gruppe ($\angle C^{Dip1}N^1N^2C^{Dip2} = 33.5^\circ$) statt, d. h. die beiden Diederwinkeln $\angle N^1C^1C^4N^2$ und $\angle C^{Dip1}N^1N^2C^{Dip2}$ weichen stärker voneinander ab, was auf starke sterische Wechselwirkungen im System schließen lässt. Die Sterik der Methylgruppen ist geringer als die der Ethylgruppen, so dass der Diederwinkel $\angle B^1C^2C^3B^2$ für **NHC_Full_CH₃_Cl** (-166.2°) lediglich um 13.8° statt 49.4° abweicht. Aber dafür sind bei **NHC_Full_CH₃_Cl** sowohl die NHC-Ringebenen ($\angle N^1C^1C^4N^2 = 58.0^\circ$) als auch die Dip-Gruppen ($\angle C^{Dip1}N^1N^2C^{Dip2} = 77.9^\circ$) noch stärker ausgelenkt als für **NHC_Full_C₂H₅_Cl**. Nichtsdestotrotz beträgt gemäß den RI-NEVPT2-Einzelpunktenergien (Tabelle 38) der energetische Unterschied der $\Delta E_{p \rightarrow \text{vollopt}}$ -Werte zwischen **NHC_Full_C₂H₅_Cl** (-25.0 kcal/mol) und **NHC_Full_CH₃_Cl** (-23.8 kcal/mol) nur 1.2 kcal/mol. Im Allgemeinen treten aber große energetische Unterschiede zwischen den RI-NEVPT2-Energien und den UM062X (AP)-Energien (Tabelle 34, rechts) auf. Besonders auffällig ist die enorme Abweichung der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte. So sind für RI-NEVPT2 die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte zwischen 7 und 18 kcal/mol höher als für UM062X (AP), d. h. dass RI-NEVPT2 die planare gegenüber der verdrehten Anordnung merklich stärker als UM062X (AP) bevorzugt. Dagegen fällt die Abweichung für die $\Delta E_{p \rightarrow \text{vollopt}}$ -Werte etwas

schwächer aus, wobei die Werte für RI-NEVPT2 teilweise um bis zu 10 kcal/mol kleiner oder bis zu 6 kcal/mol größer sind. Anhand der γ -Werte lässt sich feststellen, dass im Gegensatz zu den verdrehten Anordnungen die planaren und die volloptimierten Strukturen eine geschlossenschalige Konfiguration aufweisen. Einzig für **NHC_Full_C₂H₅_Cl** (planar) ist ein leichter Anstieg des Biradikalcharakters ($\gamma = 0.16$) feststellbar. Während für die planaren S_0 - T_0 -Energielücken die RI-NEVPT2-Werte um bis zu fast 16 kcal/mol größer sind als die entsprechenden UM062X (AP)-Werte, zeigen sich für die offenschaligen verdrehten Konfigurationen nur geringe Abweichungen von max. 0.2 kcal/mol. Es werden sowohl für RI-NEVPT2 als auch für UM062X (AP) die einzigen negativen S_0 - T_0 -Energielücken für die verdrehten Anordnungen von **NHC_Full_H_X** erhalten. Im Gegensatz zu **CAAC_Full_R_X** (Tabelle 21, *links*) weisen die volloptimierten und planaren NHC-stabilisierten Systeme (RI-NEVPT2/def2-SVP) ausschließlich nur sehr geringe Werte für γ (S_0) auf, was auf das Vorliegen von rein geschlossenschaligen Konfigurationen schließen lässt.

Tabelle 38: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP. Die Geometrien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

NHC_Full_R_X	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP			
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	γ (S_0)
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-25.0	-10.2	14.8	0.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-8.1	-7.9	0.2	0.88
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	10.5	10.5	0.16
NHC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-23.8	-7.0	16.8	0.00
NHC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-3.3	-3.0	0.3	0.84
NHC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	19.7	19.7	0.01
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	-7.0	21.5	28.5	0.01
NHC_Full_H_Cl (verdreht)	35.0	34.9	-0.1	0.94
NHC_Full_H_Cl (planar)	0.0	19.0	19.0	0.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-11.0	9.0	20.0	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	15.0	15.3	0.3	0.86
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	20.7	20.7	0.04
NHC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-16.6	3.0	19.6	0.01
NHC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	4.6	5.2	0.6	0.78
NHC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	16.5	16.5	0.05
NHC_Full_H_H (vollopt.)	-2.5	21.7	24.2	0.02
NHC_Full_H_H (verdreht)	27.9	27.5	-0.4	0.97
NHC_Full_H_H (planar)	0.0	22.5	22.5	0.02

Um den Einfluss der Substituenten des NHC-Liganden auf die relativen Energien der NHC-stabilisierten Diborylalkene zu untersuchen, wurden als nächstes die Dip-Gruppen durch Wasserstoffatome ersetzt. Die relativen Einzelpunktenergien der **NHC_Mod_R_X**-Systeme

wurden mit UM062X (AP) berechnet und sind in der Tabelle 39 aufgelistet. Im Gegensatz zu den *Full*-Systemen besitzen alle **NHC_Mod_R_X**-Verbindungen positive $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte, d. h. die sterischen Wechselwirkungen sind in den *Mod*-Systemen so gering, dass immer die planare gegenüber der verdrehten Konformation bevorzugt wird. Selbst für das **NHC_Mod_CH₃Br**-System mit dem verhältnismäßig großen Bromatom wird die planare Konformation ($\Delta E_{p \rightarrow v} = 0.2$ kcal/mol) schwach präferiert. Wird der Substituent X am Bor verkleinert, findet erwartungsgemäß eine Zunahme der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte statt, was bei **NHC_Mod_CH₃Cl** (2.0 kcal/mol) und **NHC_Mod_CH₃F** (13.2 kcal/mol) zu erkennen ist. Eine weitere Verkleinerung des Substituenten von X = F zu X = H bei **NHC_Mod_CH₃H** führt aber interessanterweise zu einer Abnahme des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes (10.1 kcal/mol). Diese Abnahme tritt aber nur für UM062X (AP) auf, während hingegen bei UM062X (C) der Wert für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ konstant bleibt (Tabelle 90, Anhang). Des Weiteren zeigen auch die Verbindungen mit Ethylgruppen **NHC_Mod_C₂H₅Cl** (3.2 kcal/mol) bzw. **NHC_Mod_C₂H₅H** (10.6 kcal/mol) höhere $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte als die entsprechenden Verbindungen mit den kleineren Methylgruppen **NHC_Mod_CH₃Cl** (2.0 kcal/mol) bzw. **NHC_Mod_CH₃H** (10.1 kcal/mol), obwohl für R = C₂H₅ stärkere sterische Wechselwirkungen zu erwarten wären als für R = CH₃.

Tabelle 39: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP). Die Geometrien wurden ebenfalls mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

NHC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (AP)			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Mod_C ₂ H ₅ Cl (verdreht)	3.2	3.7	0.5	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ Cl (planar)	0.0	14.2	14.2	0.00
NHC_Mod_CH ₃ Cl (verdreht)	2.0	2.6	0.6	1.01
NHC_Mod_CH ₃ Cl (planar)	0.0	12.6	12.6	0.00
NHC_Mod_HCl (verdreht)	22.9	22.8	-0.1	1.01
NHC_Mod_HCl (planar)	0.0	14.5	14.5	0.00
NHC_Mod_C ₂ H ₅ H (verdreht)	10.6	11.3	0.7	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ H (planar)	0.0	11.7	11.7	0.00
NHC_Mod_CH ₃ H (verdreht)	10.1	10.9	0.8	1.00
NHC_Mod_CH ₃ H (planar)	0.0	10.9	10.9	0.00
NHC_Mod_HH (verdreht)	18.5	18.5	0.0	1.01
NHC_Mod_HH (planar)	0.0	12.4	12.4	0.00
NHC_Mod_CH ₃ F (verdreht)	13.2	13.7	0.5	1.01
NHC_Mod_CH ₃ F (planar)	0.0	10.9	10.9	0.34
NHC_Mod_CH ₃ Br (verdreht)	0.2	0.8	0.6	1.01
NHC_Mod_CH ₃ Br (planar)	0.0	13.2	13.2	0.00

Auch für die *Mod*-Systeme findet eine starke Zunahme der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte statt (5-16 kcal/mol), wenn anstelle von UM062X (AP) die Einzelpunktenergien mit der Multireferenzmethode NEVPT2/def2-SVP (Tabelle 40, *links*) berechnet werden. Die NEVPT2-Resultate für den größeren def2-TZVP-Basissatz (Tabelle 40, *rechts*) unterscheiden sich nur minimal von denen des def2-SVP-Basissatzes. Im Gegensatz zu UM062X (AP) werden bei den NEVPT2-Rechnungen die Triplettzustände der verdrehten Anordnungen von **NHC_Mod_H_X** etwas stärker stabilisiert. Des Weiteren zeigen die NEVPT2/def2-TZVP-Rechnungen der NHC-stabilisierten planaren *Mod*-Systeme praktisch keinen biradikalischen Charakter ($y \leq 0.02$), während für die entsprechenden CAAC-Analoga deutlich größere Werte registriert werden ($0.15 \leq y \leq 0.52$).

Tabelle 40: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit NEVPT2(4,6) und den Basissätzen def2-SVP und def2-TZVP. Die Geometrien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

NHC_Mod_R_X	NEVPT2(4,6)/def2-SVP				NEVPT2(4,6)/def2-TZVP			
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$y(S_0)$	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$y(S_0)$
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	14.8	15.1	0.3	0.80	14.7	15.2	0.5	0.80
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	26.0	26.0	0.01	0.0	26.2	26.2	0.01
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	10.5	10.9	0.4	0.78	9.5	10.0	0.5	0.79
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	20.5	20.5	0.01	0.0	20.5	20.5	0.01
NHC_Mod_H_Cl (verdreht)	32.8	32.6	-0.2	0.95	33.0	32.7	-0.3	0.95
NHC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	24.9	24.9	0.01	0.0	24.9	24.9	0.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	23.7	24.2	0.5	0.79	24.2	24.7	0.5	0.78
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	25.6	25.6	0.01	0.0	25.2	25.2	0.01
NHC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	23.1	23.7	0.6	0.76	23.5	24.2	0.7	0.76
NHC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	24.0	24.0	0.01	0.0	23.8	23.8	0.01
NHC_Mod_H_H (verdreht)	33.9	33.7	-0.2	0.93	33.5	33.3	-0.2	0.92
NHC_Mod_H_H (planar)	0.0	28.0	28.0	0.00	0.0	27.2	27.2	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	18.6	18.9	0.3	0.83	19.0	19.3	0.3	0.82
NHC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	20.9	20.9	0.02	0.0	20.9	20.9	0.02
NHC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	11.9	12.5	0.6	0.78	11.5	12.1	0.6	0.77
NHC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	22.0	22.0	0.00	0.0	22.1	22.1	0.00

Um nicht nur die Einflüsse der Substituenten (R, X), sondern gleichermaßen die Einflüsse der Liganden (NHC, CAAC) miteinander vergleichen zu können, wurden die mit UM062X (AP) berechneten $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte für die *Full*- und *Mod*-Systeme in der Abbildung 33 zusammen aufgetragen.

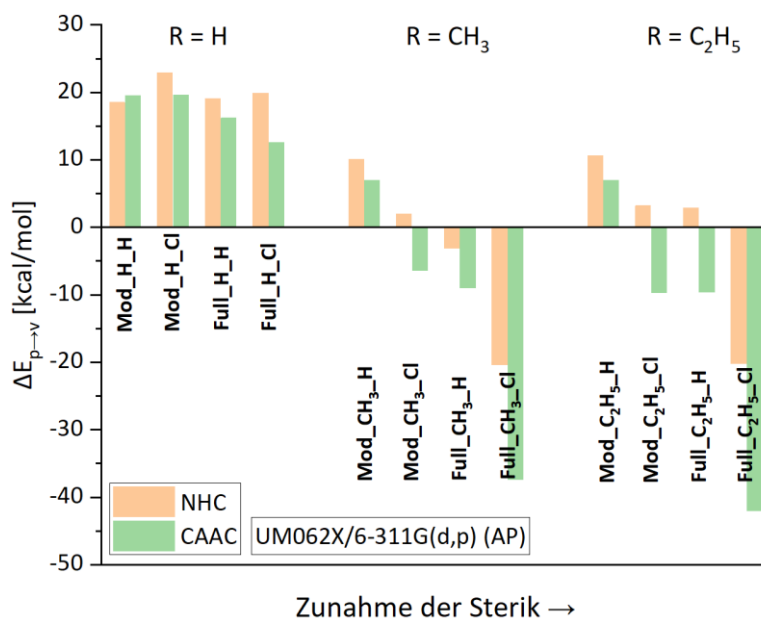


Abbildung 33: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP).

Im Vergleich zu den CAAC-stabilisierten Systemen weisen die entsprechenden NHC-Analoga in fast allen Fällen einen höheren $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert auf, wobei der energetische Unterschied deutlich stärker für X = Cl als für X = H ausgeprägt ist. Hieraus folgt, dass die CAAC-Systeme prinzipiell eine vertikale gegenüber einer planaren Anordnung stärker bevorzugen als die NHC-Systeme. Während der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert von **NHC_Mod_H_H** (18.5 kcal/mol) zu **NHC_Full_C₂H₅_Cl** (-20.2 kcal/mol) um 38.7 kcal/mol abnimmt, sinkt dieser von **CAAC_Mod_H_H** (19.5 kcal/mol) zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (-42.0 kcal/mol) um 61.5 kcal/mol. Auf den ersten Blick würde man aber im Allgemeinen erwarten, dass der sterische Anspruch bei den **NHC_Full_R_X**-Verbindungen im Vergleich zu **CAAC_Full_R_X** größer sein müsste, da sich vier statt zwei Dip-Reste im System befinden. Allerdings liegt im CAAC-Ligand in direkter Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom vor, an dem entweder zwei Methylgruppen (*Full*-System) oder zwei H-Atome (*Mod*-System) gebunden sind, die stark mit den Substituenten der alkylierten C₂R₂-Brücke wechselwirken. Diese Abstoßungen führen dazu, dass die Diederwinkel $\angle C^1B^1C^2C^3$ und $\angle C^2C^3B^2C^4$ von einer planaren Anordnung (180.0°) abweichen und demnach eine senkrechtere Anordnung bevorzugen. Der NHC-Ligand besitzt dagegen sowohl für die *Full*- als auch für die *Mod*-Systeme eine planare Struktur, wodurch die sterischen Wechselwirkungen mit der C₂R₂-Brücke schwächer ausfallen. Daraus folgt, dass z. B. für die Systeme **NHC_Mod_CH₃_Cl**, **NHC_Mod_C₂H₅_Cl** und **NHC_Mod_C₂H₅_X** eine planare Orientierung bevorzugt wird,

während für die CAAC-Analoga eine verdrehte Anordnung energetisch günstiger ist. Im Vergleich zu UM062X zeigen die RI-NEVPT2-Rechnungen noch höhere $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte, was dazu führt, dass auch **NHC_Full_CH₃_H** eine planare statt einer vertikalen Anordnung annimmt (Abbildung 34). Allerdings muss an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass im Gegensatz zu den **CAAC_Full_R_X**-Systemen einige der volloptimierten Strukturen der NHC-Verbindungen weder der verdrehten noch der planaren Anordnung ähneln. Nichtsdestotrotz zeigen aber auch die $\Delta E_{p \rightarrow \text{vollopt}}$ -Werte aus den Berechnungen mit RI-NEVPT2/def2-SVP und UM062X/6-311G(d,p) (AP) für beispielsweise **NHC_Full_C₂H₅_Cl** (-25.0 bzw. -30.2 kcal/mol) einen eindeutig höheren Wert als für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** (-43.1 bzw. -42.8 kcal/mol), woraus sich ebenfalls folgern lässt, dass die sterischen Abstoßungen innerhalb der CAAC-Systeme eine wichtigere Rolle spielen als für die NHC-Systeme.

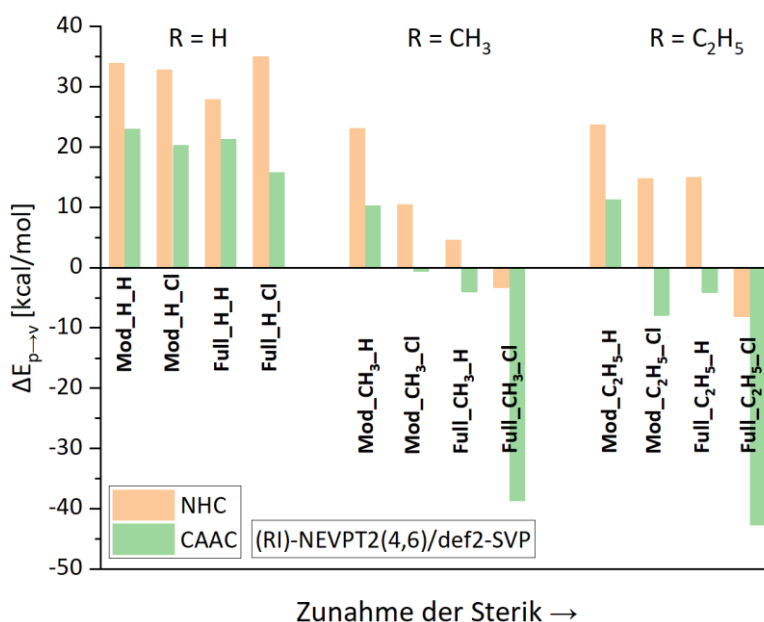


Abbildung 34: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit NEVPT2(4,6)/def2-SVP. Die RI-Näherung wurde für die Full-Systeme angewandt.

Neben den $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - und $\Delta E_{p \rightarrow \text{vollopt}}$ -Werten wurden auch die S_0 - T_0 -Energilücken zwischen den CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkenen miteinander verglichen. Die entsprechenden ΔE_{ST} -Werte für die verdrehten Spezies, welche mit UM062X (AP) berechnet wurden, sind in der Abbildung 35 graphisch dargestellt.

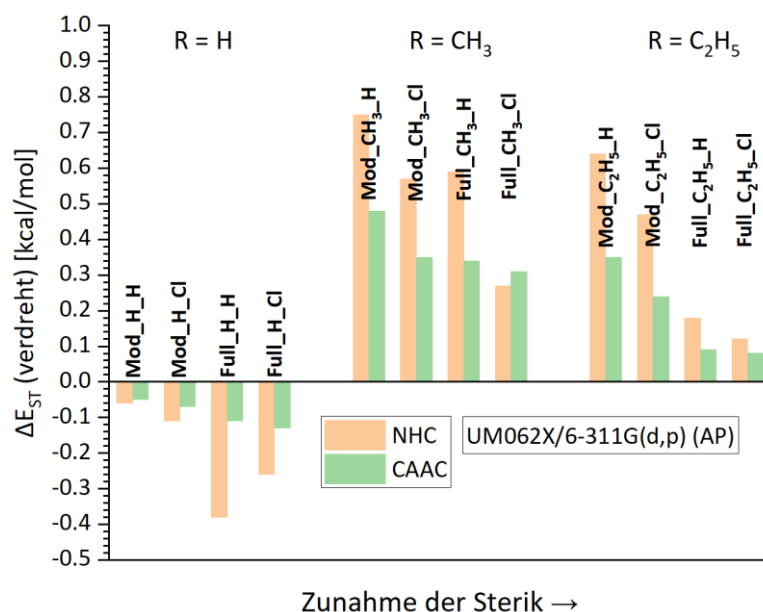


Abbildung 35: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten der verdrehten CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP).

Analog zu den CAAC-Verbindungen mit einer C_2H_2 -Brücke weisen auch die entsprechenden NHC-Analoga mit $R = H$ die kleinsten S_0-T_0 -Lücken auf, welche sogar negative Werte annehmen. Bei den Verbindungen mit alkylierter C_2R_2 -Brücke wird der offenschalige Singulettzustand gegenüber der Triplettkonfiguration bevorzugt, wobei die S_0-T_0 -Lücken für $R = CH_3$ etwas größer sind als für $R = C_2H_5$. Die mit (RI)-NEVPT2/def2-SVP berechneten ΔE_{ST} -Werte (Abbildung 71, Anhang) zeigen mit Ausnahme von **CAAC_Mod_H_Cl** und **CAAC_Full_H_H**, die eine marginal positive anstatt einer negativen S_0-T_0 -Energilücke besitzen, relativ ähnliche Ergebnisse wie UM062X (AP). Im Gegensatz zu den verdrehten Konformationen ist der Einfluss der Substituenten und der Liganden auf die S_0-T_0 -Energilücken der planaren Diborylalkene weitaus intensiver. Den UM062X (AP)-Berechnungen zufolge sind die ΔE_{ST} -Werte für die NHC-Verbindungen um 1-8 kcal/mol größer als für die CAAC-Analoga (Abbildung 36). Die Systeme **NHC_Full_CH₃-Cl** und **NHC_Full_C₂H₅-Cl** besitzen zwar unter den NHC-Verbindungen die kleinsten S_0-T_0 -Lücken, jedoch weisen die entsprechenden beiden CAAC-Systeme **CAAC_Full_CH₃-Cl** und **CAAC_Full_C₂H₅-Cl** nochmals erheblich geringere ΔE_{ST} -Werte auf.

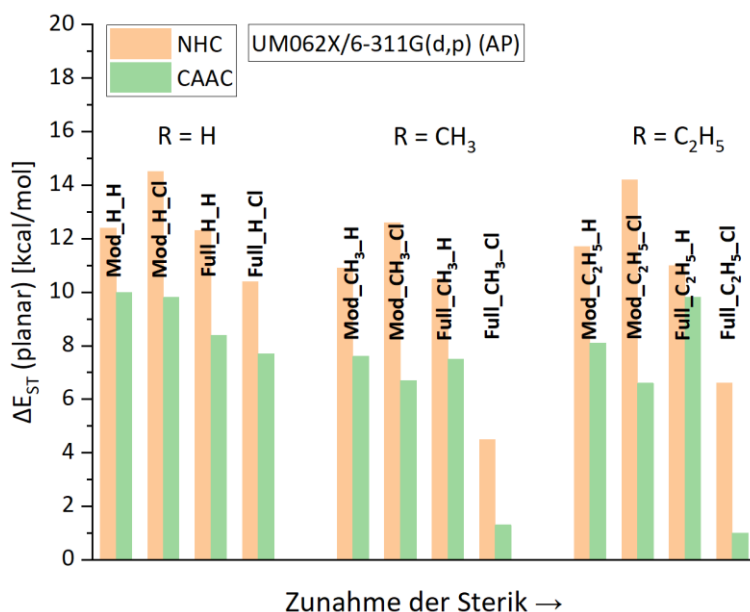


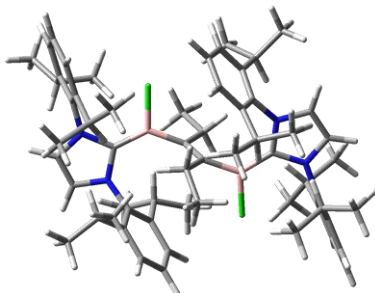
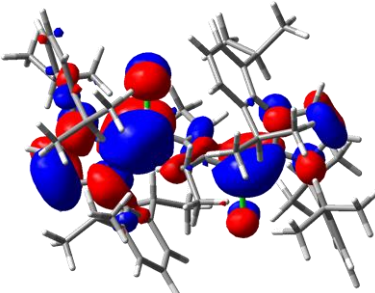
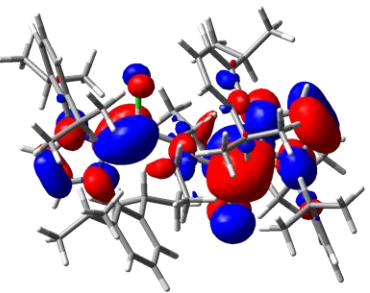
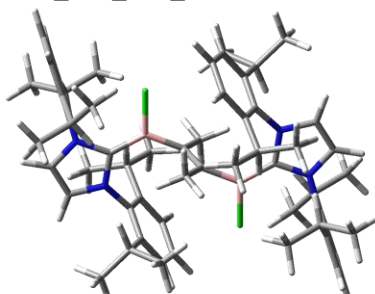
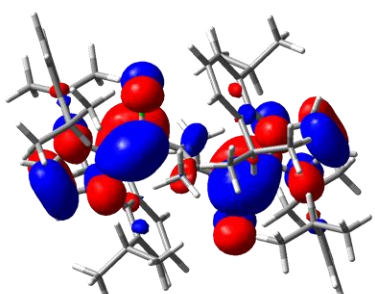
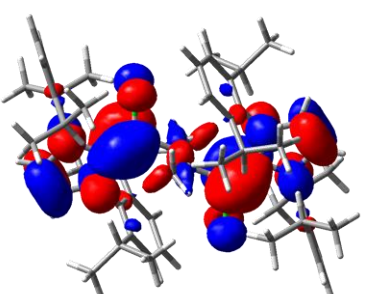
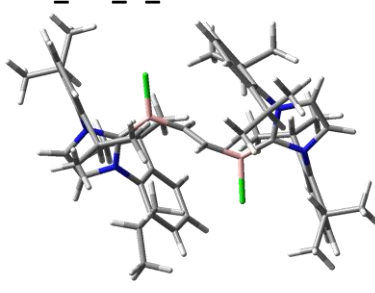
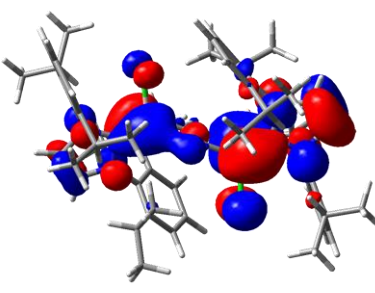
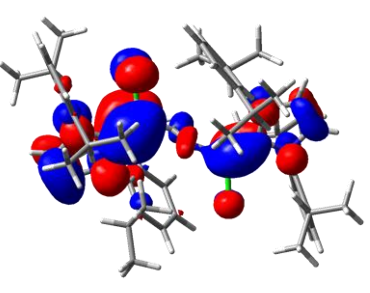
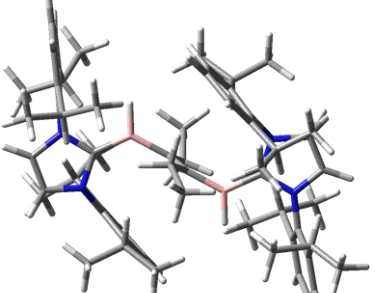
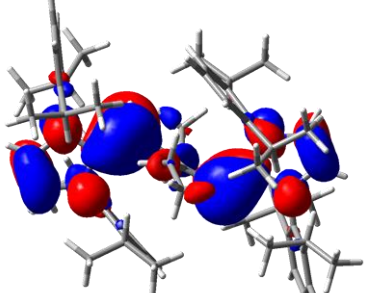
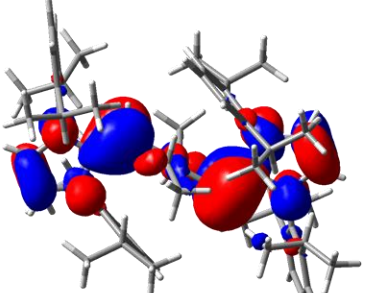
Abbildung 36: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten der planaren CAAC- und NHC-stabilisierten Diboryllalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP).

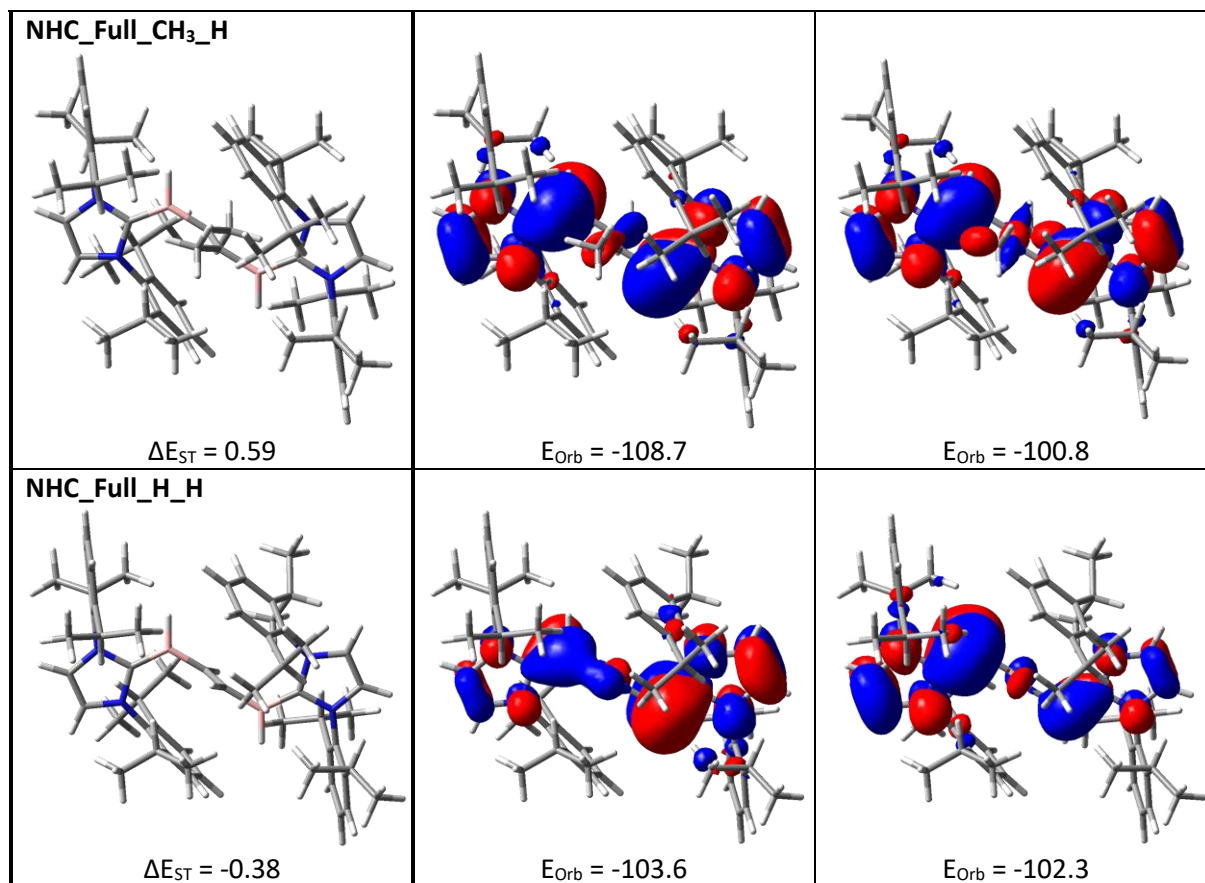
Die mit (RI)-NEVPT2 (Abbildung 72) und UM062X (C) (Abbildung 73) berechneten ΔE_{ST} -Werte für die planaren Anordnungen befinden sich im Anhang. Im Vergleich zu UM062X (AP) ist der energetische Unterschied zwischen den NHC- und CAAC-Verbindungen nochmals deutlich ausgeprägter.

4.3.2 Elektronische Eigenschaften

Im Gegensatz zu **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** stehen für die entsprechenden NHC-Verbindungen keine experimentellen Daten zur Verfügung, was den Vergleich zwischen den CAAC- und NHC-Systemen erschwert. Zusätzlich kommt noch hinzu, dass sich die volloptimierten NHC-stabilisierten Diboryllalkene im Gegensatz zu den CAAC-Analoga teilweise stark von den verdrehten und planaren Konformationen unterscheiden. Dies gilt vor allem für die Systeme mit großen sterischen Wechselwirkungen wie **NHC_Full_C₂H₅_X** und **NHC_Full_CH₃_Cl**. Nichtsdestotrotz ist es möglich z. B. die Wechselwirkungen der Spinzentren für die verdrehten Konformationen quantenchemisch zu analysieren und diese mit denen der CAAC-Analoga zu vergleichen. Eine Zusammenstellung der SOMOs für die verdrehten **NHC_Full_R_X**-Systeme mit Angabe der Orbitalenergien und ΔE_{ST} -Werte befindet sich in der Tabelle 41.

Tabelle 41: SOMO1 und SOMO2 der verdrehten Strukturen (T_0) von **NHC_Full_R_X**. Die Energien [kcal/mol] für die S_0 - T_0 -Lücke ΔE_{ST} und für die SOMO-Orbitale E_{Orb} wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) berechnet.

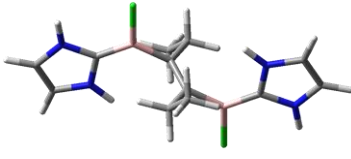
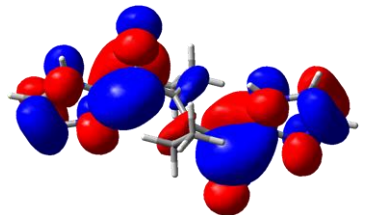
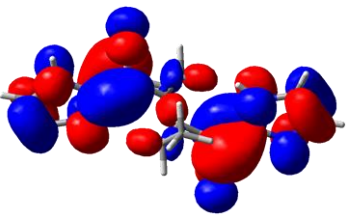
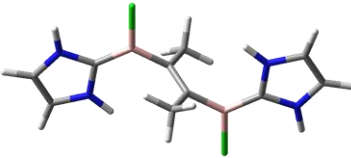
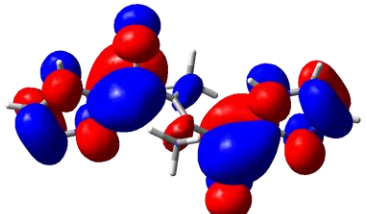
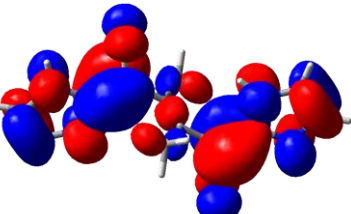
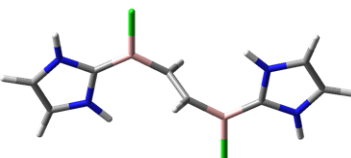
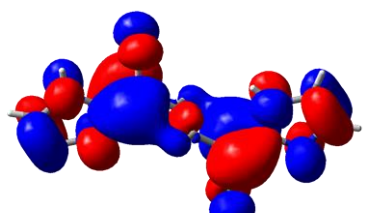
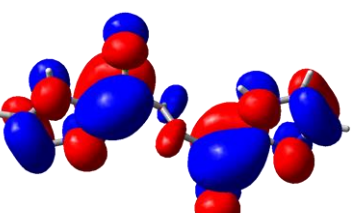
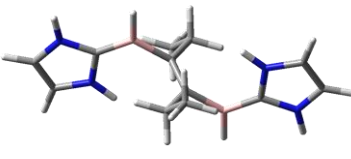
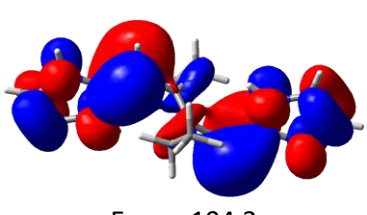
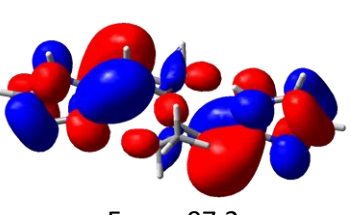
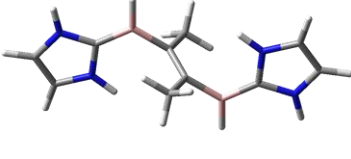
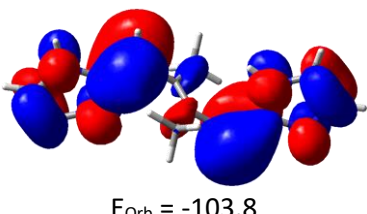
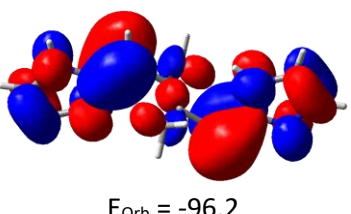
NHC_Full_R_X	SOMO1	SOMO2
NHC_Full_C₂H₅_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.12$	 $E_{Orb} = -111.0$	 $E_{Orb} = -106.7$
NHC_Full_CH₃_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.27$	 $E_{Orb} = -109.4$	 $E_{Orb} = -104.4$
NHC_Full_H_Cl  $\Delta E_{ST} = -0.26$	 $E_{Orb} = -109.1$	 $E_{Orb} = -106.5$
NHC_Full_C₂H₅_H  $\Delta E_{ST} = 0.18$	 $E_{Orb} = -108.6$	 $E_{Orb} = -103.5$

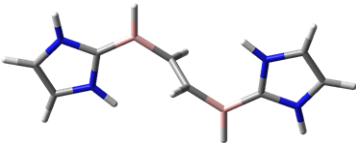
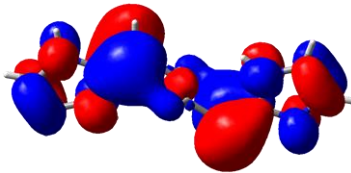
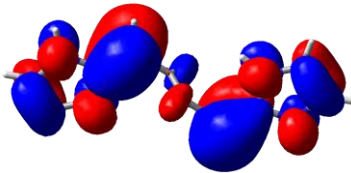
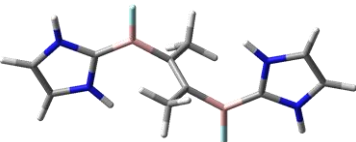
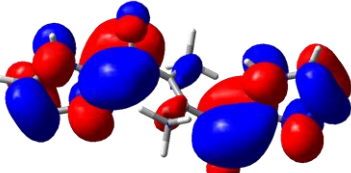
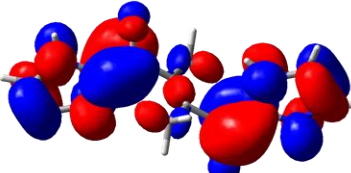
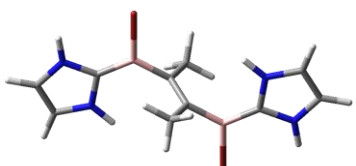
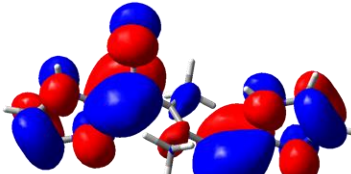
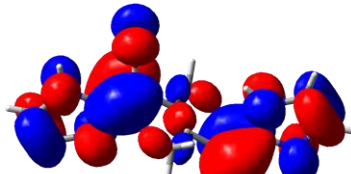


Analog zu den CAAC-Verbindungen favorisieren nur die NHC-Systeme mit einer C₂H₂-Brücke, **NHC_Full_H_Cl** und **NHC_Full_H_H**, den Triplettgrundzustand mit einer S₀-T₀-Lücke von -0.26 bzw. -0.38 kcal/mol (UM062X (AP)). Für diese beiden Verbindungen besteht SOMO1 aus der antibindenden und SOMO2 aus der bindenden Linearkombination der π-B-NHC-Systeme. Für die Verbindungen mit alkylierter C₂R₂-Brücke ist die energetische Reihenfolge beider SOMOs vertauscht, da für die antibindende Linearkombination der π-B-NHC-Systeme noch zusätzlich weitere antibindende Beiträge von den σ-C-H-Bindungen der C₂R₂-Brücke hinzukommen. Darüber hinaus sind für die **NHC_Full_H_X**-Systeme die Energieunterschiede zwischen den SOMOs geringer als für die anderen NHC-Verbindungen, was auf schwache gegenseitige Orbitalwechselwirkungen schließen lässt und zu einer Bevorzugung des Triplettzustands führt. Dabei unterscheiden sich im Allgemeinen die Energie und Form der SOMOs zwischen den NHC- und CAAC-Verbindungen. Die SOMO-Energien der NHC-Verbindungen sind ungefähr 19-26 kcal/mol höher als die der entsprechenden CAAC-Systeme. Das liegt daran, dass im Gegensatz zum CAAC-Liganden beim NHC-Liganden noch zusätzliche antibindende Beiträge am zweiten Stickstoffstoff und an der C-C-Doppelbindung auftreten. Diese Beobachtung kann nicht nur bei den *Full*-Systemen, sondern auch bei den *Mod*-Systemen gemacht werden. Die

SOMOs für die verdrehten **NHC_Mod_R_X**-Systeme sind in der Tabelle 42 zusammengetragen.

Tabelle 42: SOMO1 und SOMO2 der verdrehten Strukturen (T_0) von **NHC_Mod_R_X**. Die Energien [kcal/mol] für die S_0 - T_0 -Lücke (ΔE_{ST}) und für die SOMO (E_{Orb}) wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) berechnet.

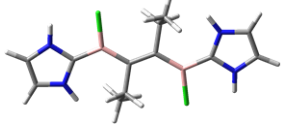
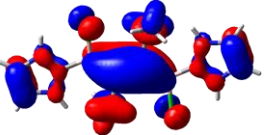
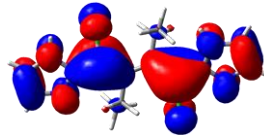
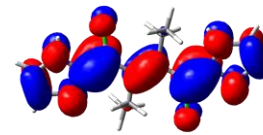
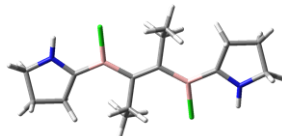
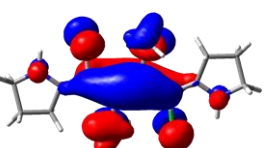
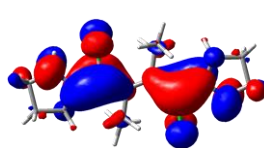
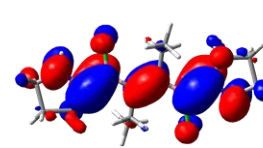
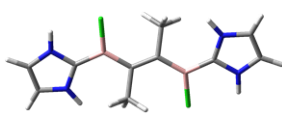
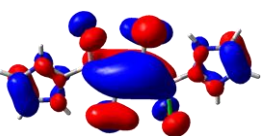
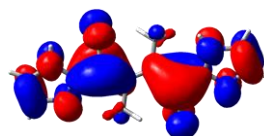
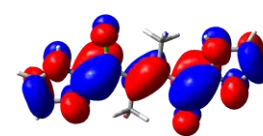
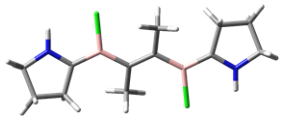
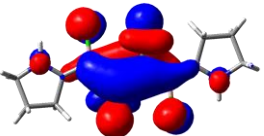
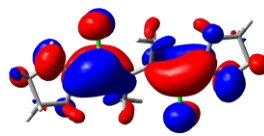
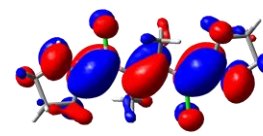
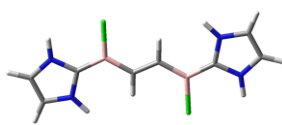
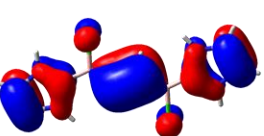
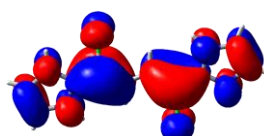
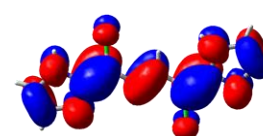
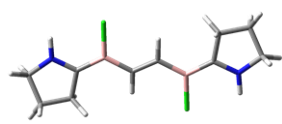
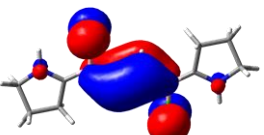
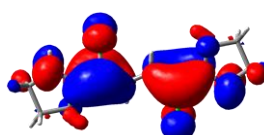
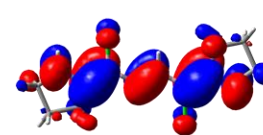
NHC_Mod_R_X	SOMO1	SOMO2
NHC_Mod_C₂H₅_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.47$	 $E_{Orb} = -110.4$	 $E_{Orb} = -104.4$
NHC_Mod_CH₃_Cl  $\Delta E_{ST} = 0.57$	 $E_{Orb} = -110.2$	 $E_{Orb} = -103.8$
NHC_Mod_H_Cl  $\Delta E_{ST} = -0.11$	 $E_{Orb} = -108.3$	 $E_{Orb} = -106.9$
NHC_Mod_C₂H₅_H  $\Delta E_{ST} = 0.64$	 $E_{Orb} = -104.2$	 $E_{Orb} = -97.2$
NHC_Mod_CH₃_H  $\Delta E_{ST} = 0.75$	 $E_{Orb} = -103.8$	 $E_{Orb} = -96.2$

<p>NHC_Mod_H_H</p>  <p>$E_{ST} = -0.06$</p>	 <p>$E_{Orb} = -100.6$</p>	 <p>$E_{Orb} = -99.0$</p>
<p>NHC_Mod_CH3_F</p>  <p>$\Delta E_{ST} = 0.48$</p>	 <p>$E_{Orb} = -101.2$</p>	 <p>$E_{Orb} = -95.2$</p>
<p>NHC_Mod_CH3_Br</p>  <p>$\Delta E_{ST} = 0.60$</p>	 <p>$E_{Orb} = -111.8$</p>	 <p>$E_{Orb} = -105.3$</p>

Den UM062X (AP)-Ergebnissen zufolge findet analog zu den *Full*-Systemen auch für **NHC_Mod_H_Cl** und **NHC_Mod_H_H** eine Bevorzugung des Triplettgrundzustands statt, jedoch ist die S_0 - T_0 -Lücke mit einem Wert von -0.11 bzw. -0.06 kcal/mol vergleichsweise etwas größer. Des Weiteren weisen unter den *Mod*-Systemen ebenfalls nur die zwei Verbindungen mit einer C_2H_2 -Brücke (**NHC_Mod_H_X**) für SOMO1 die antibindende und SOMO2 die bindende Linearkombination der π -B-NHC-Systeme auf. Dabei lässt sich bei beiden Molekülen anhand von SOMO1 die Orbitalüberlappung des π -B-NHC-Systems mit den σ -C-H-Bindungen beobachten, was zu einer Stabilisierung und Energieabnahme des einfach besetzten Orbitals SOMO1 führt. Für die anderen NHC-Verbindungen ist diese Orbitalüberlappung aufgrund von antibindenden Beiträgen an der C_2R_2 -Brücke nicht möglich.

Neben den verdrehten Orientierungen wurden auch die planaren Anordnungen der NHC-Systeme genauer untersucht. Im Vergleich zu den CAAC-Systemen besitzen sie deutlich größere S_0 - T_0 -Lücken sowohl für UM062X (AP) (Abbildung 36) bzw. UM062X (C) (Abbildung 73, Anhang) als auch für (RI)-NEVPT2 (Abbildung 72, Anhang). Um den vergleichsweise größeren S_0 - T_0 -Energilücken der planaren NHC-Spezies auf den Grund zu gehen, eignet sich ein Vergleich der Triplettorbitale und der Orbitalenergien (UM062X) zwischen den planaren *Mod*-Systemen der NHC- und CAAC-stabilisierten Diborylalkene (Tabelle 43).

Tabelle 43: SOMO-1, SOMO1 und SOMO2 der planaren *Mod*-Strukturen (T_0) von CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkenen. Die Energien [kcal/mol] für ΔE_{ST} und E_{Orb} wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) berechnet.

Mod_R_Cl	SOMO-1	SOMO1	SOMO2
NHC_Mod_C₂H₅_Cl  $\Delta E_{ST} = 14.2$	 $E_{Orb} = -183.6$	 $E_{Orb} = -120.2$	 $E_{Orb} = -89.9$
CAAC_Mod_C₂H₅_Cl  $\Delta E_{ST} = 6.6$	 $E_{Orb} = -187.3$	 $E_{Orb} = -139.4$	 $E_{Orb} = -118.1$
NHC_Mod_CH₃_Cl  $\Delta E_{ST} = 12.6$	 $E_{Orb} = -182.4$	 $E_{Orb} = -118.4$	 $E_{Orb} = -90.4$
CAAC_Mod_CH₃_Cl  $\Delta E_{ST} = 6.7$	 $E_{Orb} = -186.6$	 $E_{Orb} = -138.4$	 $E_{Orb} = -117.8$
NHC_Mod_H_Cl  $\Delta E_{ST} = 14.5$	 $E_{Orb} = -193.6$	 $E_{Orb} = -120.4$	 $E_{Orb} = -88.1$
CAAC_Mod_H_Cl  $\Delta E_{ST} = 9.8$	 $E_{Orb} = -203.3$	 $E_{Orb} = -141.4$	 $E_{Orb} = -116.0$

Analog zu den SOMOs der verdrehten Spezies zeigen die Orbitale SOMO-1, SOMO1 und SOMO2 der planaren **NHC_Mod_X_Cl**-Verbindungen ebenfalls höhere Energien E_{Orb} als für die entsprechenden CAAC-Verbindungen aufgrund der zusätzlichen antibindenden Beiträge an den NHC-Liganden. Doch während die Energieunterschiede für SOMO-1 verhältnismäßig gering ausfallen (3-10 kcal/mol), unterscheiden sich die Energien für SOMO1 (19-21 kcal/mol) und für SOMO2 (27-29 kcal/mol) erheblich stärker. Dabei ist insbesondere der energetische

Abstand zwischen SOMO1 und SOMO2 interessant, der für **NHC_Mod_C₂H₅_Cl**, **NHC_Mod_CH₃_Cl** und **NHC_Mod_H_Cl** um 9.0, 7.4 und 6.9 kcal/mol größer ist als für die entsprechenden CAAC-Analoga. Demzufolge kann der CAAC-Ligand im Vergleich zum NHC-Liganden die Triplettzustände besser stabilisieren, so dass die ΔE_{ST} -Werte für die planaren CAAC-Verbindungen **CAAC_Mod_C₂H₅_Cl**, **CAAC_Mod_CH₃_Cl** und **CAAC_Mod_H_Cl** um 7.6, 5.9 und 4.7 kcal/mol (UM062X (AP)) kleiner sind als für die NHC-Verbindungen. Nichtsdestotrotz ähneln sich aber die Orbitalformen der CAAC- und NHC-Systeme sehr. So weisen alle Verbindungen zwischen dem Grundgerüst bestehend aus B¹-C²-C³-B² für SOMO-1 eine Knotenebene, für SOMO1 zwei Knotenebenen und für SOMO2 drei Knotenebenen auf.

4.3.3 Lösungsmiteleinfluss (C-PCM)

Der Einfluss des Lösungsmittels wurde analog zu den CAAC-stabilisierten Diborylalkenen ebenfalls mit C-PCM berechnet. In der Tabelle 44 sind die UM062X (AP)-Ergebnisse für die NHC-stabilisierten *Full*-Systeme in Benzol und in Dichlormethan aufgelistet.

Tabelle 44: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

NHC_Full_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (AP)							
	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-32.9	-22.2	10.7	0.00	-34.0	-20.0	14.0	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-20.6	-20.5	0.1	1.01	-18.2	-18.1	0.1	1.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	5.7	5.7	0.00	0.0	7.6	7.6	0.00
NHC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-29.1	-19.4	9.7	0.00	-29.5	-20.6	8.9	0.00
NHC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-17.8	-17.5	0.3	1.01	-15.6	-15.3	0.3	1.01
NHC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	6.4	6.4	0.00	0.0	8.0	8.0	0.00
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	-3.2	10.7	13.9	0.00	-3.2	12.7	15.9	0.00
NHC_Full_H_Cl (verdreht)	22.9	22.6	-0.3	1.02	25.7	25.4	-0.3	1.02
NHC_Full_H_Cl (planar)	0.0	12.7	12.7	0.00	0.0	14.7	14.7	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-11.5	-1.7	9.8	0.00	-13.9	-2.4	11.5	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	3.3	3.5	0.2	1.01	3.0	3.2	0.2	1.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	10.7	10.7	0.29	0.0	9.8	9.8	0.00
NHC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-10.4	-6.1	4.3	0.00	-8.0	-1.5	6.5	0.00
NHC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-4.1	-3.5	0.6	1.01	0.8	1.4	0.6	1.01
NHC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	8.7	8.7	0.00	0.0	13.0	13.0	0.00
NHC_Full_H_H (vollopt.)	-0.4	10.1	10.5	0.00	-0.1	12.3	12.4	0.00
NHC_Full_H_H (verdreht)	19.8	19.4	-0.4	1.02	22.6	22.2	-0.4	1.02
NHC_Full_H_H (planar)	0.0	11.9	11.9	0.00	0.0	13.9	13.9	0.00

Im Vergleich zu den Vakuumergebnissen (Tabelle 34) sind die Spinkontaminationen für die planaren Konformationen von **NHC_Full_C₂H₅_Cl** und **NHC_Full_R_H** in Benzol erheblich kleiner, so dass nur $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte von 0.00 erhalten werden, mit Ausnahme von **NHC_Full_C₂H₅_H** (0.29). Für diese Verbindungen ist der Lösungsmittelleffekt von Vakuum zu Benzol nur sehr gering ausgeprägt, da dieser durch die Abnahme des $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wertes für UM062X (AP) kompensiert wird. Hingegen liegt bei den UM062X (C)-Ergebnissen ein größerer Effekt beim Übergang vom Vakuum (Tabelle 89, Anhang) zu Benzol (Tabelle 91, Anhang) vor. Allerdings findet sowohl für UM062X (AP) als auch für UM062X (C) ein relativ starker Lösungsmittelleffekt von Benzol zu Dichlormethan statt, so dass ein Anstieg der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - und ΔE_{ST} -Werte von bis zu 5 kcal/mol beobachtet wird. Die Wirkung der Lösungsmittelleffekte auf die energetischen Zustände ist bei den *Mod*-Systemen einfacher zu bestimmen, weil für die planaren Konformationen die $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte auch schon im Vakuum 0.00 betragen (Ausnahme: **NHC_Mod_CH₃_F** (0.34)). Daher ist bereits beim Übergang vom Vakuum zu Benzol bei UM062X (AP) (Tabelle 92, Anhang) eine starke Zunahme der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - und ΔE_{ST} -Werte um bis zu max. 6 bzw. 4 kcal/mol zu erkennen. Die nahezu identischen Energiewerte und Trends werden auch für UM062X (C) (Tabelle 93, Anhang) erhalten.

Als nächstes wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der NHC- und CAAC-Verbindungen miteinander verglichen. Beim Übergang vom Vakuum zu Benzol nehmen die $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte für die UM062X-Berechnungen von **CAAC_Full_R_X** (planar) deutlich schwächer ab als für **NHC_Full_R_X** (planar), wobei aber einige NHC-Systeme (**NHC_Full_C₂H₅_Cl**, **NHC_Full_R_H**) bereits im Vakuum einen $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert von null zeigen. Diese ungleiche Verteilung für die NHC-Systeme offenbart die Schwäche der AP-Methode, welche die Spinkontamination nur näherungsweise entfernen kann. Als Folge entstehen bei UM062X (AP) bezüglich der Werte für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ (Abbildung 74, Anhang) und ΔE_{ST} (Abbildung 75, Anhang) einige Ausreißer. Ein viel homogeneres Bild wird bei UM062X (C) für die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - (Abbildung 76, Anhang) und ΔE_{ST} -Werte (Abbildung 77, Anhang) erzielt, welche im Falle für die NHC-Systeme teilweise ein Vielfaches größer sind als für die CAAC-Analoga. Beim Übergang von Benzol zu Dichlormethan findet sowohl für die CAAC- als auch für die NHC-Systeme nur eine geringe Änderung der $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte statt, wodurch die Spinkontamination einen geringeren Einfluss auf die Energiewerte ausübt, so dass somit ein einfacher Vergleich der Lösungsmittelleffekte möglich ist. Den UM062X (C)-Ergebnissen zufolge bewirkt die Erhöhung der statischen Dielektrizitätskonstante von Benzol

zu Dichlormethan eine mindestens doppelt so große Zunahme der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte für die NHC-Systeme als für die CAAC-Analoga (Abbildung 37).

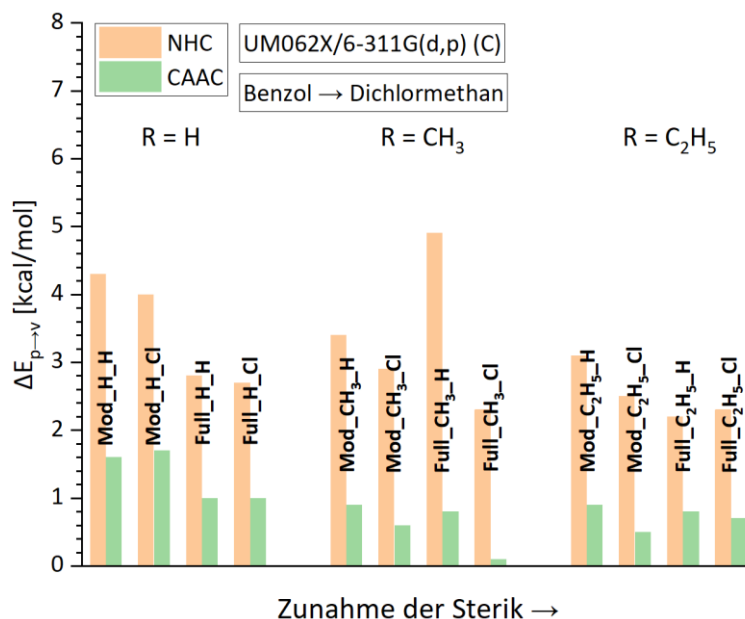


Abbildung 37: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes vom Lösungsmittel (Benzol \rightarrow Dichlormethan) und von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) und C-PCM, wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte in Benzol als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

Ein sehr ähnliches Bild zeigt sich auch beim Vergleich der ΔE_{ST} -Werte (Abbildung 38).

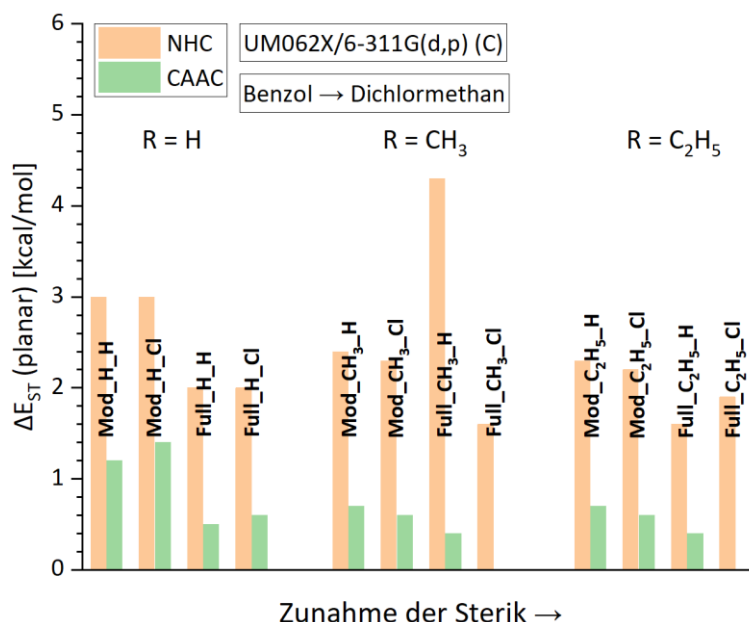


Abbildung 38: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes vom Lösungsmittel (Benzol \rightarrow Dichlormethan) und von den Substituenten für die planaren Konformationen der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) und C-PCM, wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte in Benzol als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

Diese Trends sind nicht nur bei UM062X (C), sondern größtenteils auch bei den UM062X (AP)-Ergebnissen für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ (Abbildung 78, Anhang) und ΔE_{ST} (Abbildung 79, Anhang) vorzufinden, abgesehen von der **NHC_Full_C₂H₅_H**-Verbindung, die einen negativen $\Delta E_{p \rightarrow v}$ - und ΔE_{ST} -Wert bei der AP-Methode wegen des stark Abfallenden $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wertes zeigt. Nichtsdestotrotz lässt sich festhalten, dass im Allgemeinen bei einer Erhöhung des ϵ_{stat} -Wertes die planaren Singulettkonfigurationen der NHC-Verbindungen stärker als die der CAAC-Verbindungen stabilisiert werden, was zu größeren Werten für $\Delta E_{p \rightarrow v}$ und ΔE_{ST} (planar) führt.

Schließlich wurden noch die Lösungsmittelleffekte (Vakuum \rightarrow Benzol) der beiden hergestellten Verbindungen **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** sowie der entsprechenden NHC-Analoga mit RI-NEVPT2 berechnet und miteinander verglichen (Tabelle 45). Wie bei den UM062X-Berechnungen zeigen auch die RI-NEVPT2-Berechnungen einen intensiveren Lösungsmittelinfluss bei den NHC-stabilisierten Verbindungen. Große energetische Unterschiede sind insbesondere bei dem $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert von **NHC_Full_C₂H₅_Cl** zu erkennen, welcher im Vakuum noch -8.1 kcal/mol beträgt und in Benzol auf -1.3 kcal/mol zunimmt, was einer Differenz von 6.8 kcal/mol entspricht. Für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** steigt der $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wert von -42.7 kcal/mol auf -42.3 kcal/mol bloß um 0.4 kcal/mol. Ähnlich verhält es sich beim Vergleich der planaren ΔE_{ST} -Lücken, welche für die NHC-Verbindungen beim Übergang von Vakuum zu Benzol deutlich stärker zunehmen als für die CAAC-Systeme.

Tabelle 45: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Full_R_X** und **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Vakuum oder C-PCM). Die Geometrien wurden mit UM062X/6-311G(d,p) (Vakuum oder C-PCM) optimiert.

Full_R_X	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP							
	Vakuum				Benzol ($\epsilon_{stat} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴			
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$y(S_0)$	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$y(S_0)$
NHC_Full_C₂H₅_Cl (vollopt.)	-25	-10.2	14.8	0.01	-20.6	-3.6	17.0	0.01
NHC_Full_C₂H₅_Cl (verdreht)	-8.1	-7.9	0.2	0.88	-1.3	-1.1	0.2	0.88
NHC_Full_C₂H₅_Cl (planar)	0.0	10.5	10.5	0.16	0.0	16.9	16.9	0.01
NHC_Full_CH₃_Cl (vollopt.)	-23.8	-7.0	16.8	0.00	-24.8	-6.3	18.5	0.00
NHC_Full_CH₃_Cl (verdreht)	-3.3	-3.0	0.3	0.84	-1.7	-1.4	0.3	0.83
NHC_Full_CH₃_Cl (planar)	0.0	19.7	19.7	0.01	0.0	20.0	20.0	0.00
CAAC_Full_C₂H₅_Cl (vollopt.)	-43.1	-43.1	0.0	0.93	-42.8	-42.7	0.1	0.92
CAAC_Full_C₂H₅_Cl (verdreht)	-42.7	-42.6	0.1	0.92	-42.3	-42.3	0.0	0.91
CAAC_Full_C₂H₅_Cl (planar)	0.0	0.9	0.9	0.83	0.0	0.9	0.9	0.81
CAAC_Full_CH₃_Cl (vollopt.)	-37.8	-37.5	0.3	0.86	-39.3	-39.1	0.2	0.85
CAAC_Full_CH₃_Cl (verdreht)	-38.7	-38.4	0.3	0.87	-38.2	-38	0.2	0.86
CAAC_Full_CH₃_Cl (planar)	0.0	1.1	1.1	0.79	0.0	1.2	1.2	0.78

5 Perylenbisimide

Innerhalb der letzten Jahrzehnte ist die Bedeutung von organischen Halbleitern stark gestiegen. Dazu haben im Besonderen die Substanzen beigetragen, die auf Perylenbisimiden (PBIs) und deren Derivaten basieren. Diese Verbindungen werden für organische Dünnschichttransistoren,⁵²⁷⁻⁵³⁰ OLEDs,⁵³¹⁻⁵³³ Solarzellen,⁵³⁴⁻⁵³⁶ Sensoren⁵³⁷⁻⁵³⁹ sowie für biologische und medizinische Anwendungen⁵⁴⁰⁻⁵⁴² verwendet. Der große Anwendungsbereich ist auf die sehr vielfältigen Eigenschaften der PBIs zurückzuführen, zu denen beispielsweise eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute von über 90 % in allen gängigen organischen Lösungsmitteln zählt.^{543,544} Hierfür ist zum einen der starre und planare Aufbau aber zum anderen auch der energetisch tief liegende T_1 -Zustand verantwortlich, wodurch ISC-Prozesse (*intersystem crossing*) von $S_1 \rightarrow T_1$ sehr stark unterbunden werden, so dass eine Fluoreszenzlebensdauer in der Größenordnung von 4 ns erreicht werden kann.⁵⁴⁵⁻⁵⁴⁷ Spielen allerdings Spin-Bahn-Kopplungen, wie für bestimmte PBI-Übergangsmetallsysteme, eine wichtige Rolle, so kann es durch einen schnellen ISC-Prozess zu einer Population des Triplettzustands kommen.^{548,549} In gewissen Fällen kann sogar eine Phosphoreszenz beobachtet werden.⁵⁵⁰ Im Allgemeinen besitzen die PBI-Verbindungen eine ausgeprägte thermische, chemische und photochemische Stabilität, da aufgrund des elektronenarmen Charakters des π -konjugierten Gerüsts das Ablaufen von oxidativen und diversen anderen Zersetzungsreaktionen erschwert wird.⁵⁴⁵ Dabei lassen sich die Eigenschaften durch verschiedene Funktionalisierungen des PBI-Grundgerüsts (Abbildung 39) an den Positionen R, X, Y und Z gezielt ändern.^{545,551,552}

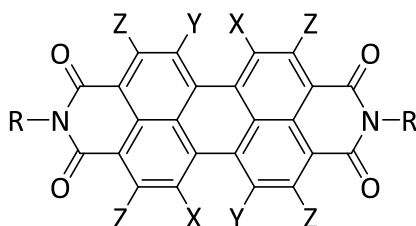


Abbildung 39: Verschiedene Funktionalisierungen des PBIs an den Positionen R, X, Y und Z.⁵⁴⁵

Anhand von quantenchemischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die HOMO-LUMO-Lücke im Wesentlichen dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang entspricht und keine elektronische Verbindung zwischen den Imidsubstituenten R und dem inneren Perylengerüst besteht. Demzufolge ist der Einfluss der Substituenten R der Imidgruppe auf die niedrigsten elektronischen Übergänge nur marginal. Ob eine gebundene Alkyl- oder Arylgruppe an der

Imidgruppe eines PBI-Systems vorliegt, wirkt sich auf die Anregungsenergien kaum aus.⁵⁴⁵ Dagegen ist der Lösungsmittelleffekt auf die elektronischen Zustände etwas stärker. So verschiebt sich die Lage des Absorptionsmaximums für eine arylsubstituierte monomere PBI-Verbindung mit zunehmender Polarität bathochrom von 515 nm (*n*-Hexan) zu 528 nm (Chloroform). Für das entsprechende aggregierte PBI-System wird hingegen eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 492 nm (*n*-Hexan) beobachtet. Die Polarität des Lösungsmittels wirkt sich allerdings nur minimal auf die Anregungsenergien der aggregierten Systeme aus.⁵⁵³ Während der Einfluss der Imidsubstituenten auf die elektronischen Anregungen relativ schwach ist, können dagegen die Fluoreszenzeigenschaften stark beeinflusst werden. Für calixarensubstituierte PBI-Systeme konnte festgestellt werden, dass die Fluoreszenzemission in Dichlormethan fast komplett gequencht wird. Hierfür ist ein Elektronentransfer von den Substituenten zum elektronenarmen Perylengerüst verantwortlich.⁵⁵⁴ Die Substituenten am Perylengerüst X, Y und Z haben im Gegensatz zu den Imidsubstituenten R einen großen Einfluss auf die Redoxpotentiale und Anregungsenergien. In Abhängigkeit der jeweiligen Substituenten variieren die Anregungsenergien in einem Bereich von 512 nm (X = H; Y = H; Z = NH) bis 573 nm (X = OPh; Y = OPh; Z = H). Durch den Einsatz von pyrrolidinylsubstituierten Verbindungen (X = N*; Y = H; Z = H) erfolgt die Anregung sogar bei noch merklich größeren Wellenlängen (686 nm), wobei aber in diesem Fall der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang einen CT-Charakter (*charge transfer*) aufweist und lediglich eine geringe Fluoreszenz stattfindet.⁵⁴⁵ So bleibt festzuhalten, dass die elektronischen und optischen Eigenschaften überwiegend von den Substituenten am Perylengerüst (Y, Y, Z) beeinflusst werden, während die Imidsubstituenten (R) einen großen Effekt auf die Aggregation und Löslichkeit haben.^{545,555}

Des Weiteren können sich auch die Eigenschaften der PBIs durch eine geordnete Anordnung in einem Festkörper stark verändern. Für verschiedene Imidsubstituenten R konnte gezeigt werden, dass die PBI-Festkörpersysteme unterschiedliche Farben von Rot bis Schwarz annehmen konnten, obwohl deren PBI-Grundgerüste in allen Fällen unsubstituiert (X = Y = Z = H) und planar vorlagen und die Imidsubstituenten nicht im sichtbaren Licht absorbierten.^{556,557} Die Variation der Imidsubstituenten führt zu einer unterschiedlichen relativen Anordnung der PBIs im Kristall, was eine Änderung des Absorptionsverhaltens der PBI-Chromophore durch die unterschiedlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen bewirkt.⁵⁵⁸ An weiteren PBI-Festkörpersystemen konnte der Einfluss einer H- oder

J-Aggregation auf die energetische Lage und Charakteristik der Absorptionsbanden untersucht werden. Im Vergleich zum Monomer erfolgt für die H-Aggregate eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden, wobei gleichzeitig eine Verbreiterung und ein Intensitätsverlust stattfinden. Umgekehrt verhält es sich für die J-Aggregate, bei denen die Absorptionsbanden bathochrom verschoben sind sowie eine schmalere Form und höhere Intensität aufweisen.^{545,559,560} Der große Einfluss der Kristallanordnung auf die energetische Lage der Grundzustände und angeregten Zustände konnte zudem anhand von verschiedenen Modellsystemen quantenchemisch nachgewiesen werden.^{561,562}

Die Position, an welcher die Derivatisierung des PBIs erfolgen soll, kann exakt gesteuert werden (Abbildung 39). So lassen sich die Substituenten gezielt z. B. an den Positionen R,^{563,564} X,⁵⁶⁵⁻⁵⁶⁷ Z,⁵⁶⁸⁻⁵⁷¹ X+Y⁵⁷²⁻⁵⁷⁴ oder X+Y+Z^{575,576} modifizieren. Mittlerweile wurden bereits viele verschiedene PBI-Systeme synthetisiert, für deren Aufbau diverse Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielen.^{545,577} Ein großer Teil umfasst lineare,^{578,579} verzweigte^{580,581} und makrozyklische^{582,583} PBI-Systeme, die über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Ebenso wichtig sind übereinander gestapelte PBI-Systeme, deren blockartige Strukturen durch π - π -Wechselwirkungen entstehen.^{559,584,585} Es sind außerdem viele weitere PBI-Systeme bekannt, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen,^{560,586-588} elektrostatische Kräfte⁵⁸⁹⁻⁵⁹¹ oder Metallion-Ligand-Wechselwirkungen⁵⁹²⁻⁵⁹⁵ die strukturellen Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Außerdem existieren nicht nur geschlossenschalige PBI-Verbindungen, sondern ebenfalls auch radikalische⁵⁹⁶ oder biradikalische⁵⁹⁷ PBI-Systeme. Eine sehr interessante Verbindung stellt in diesem Zusammenhang ein bestimmtes Perylenderivat dar, dessen Grundzustand sich durch drei mesomere Grenzstrukturen beschreiben lässt (Abbildung 40). Die experimentellen Messungen und die quantenchemischen Berechnungen zeigten, dass der biradikalische Charakter von der Lösungsmittelpolarität abhängt. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels nimmt der Biradikalcharakter ab. Während das Perylenderivat beispielsweise in Chloroform, Tetrahydrofuran und Dichlormethan einen ausgeprägten Biradikalcharakter aufweist, besitzt es dagegen in Dimethylsulfoxid, Methanol und Aceton einen geschlossenschaligen Zustand. Die Lösungsmittelpolarität übt nicht nur einen großen Effekt auf den Grundzustand, sondern auch auf die angeregten Zustände des Perylenderivats aus. Dabei konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Polarität eine ungewöhnliche hyperchrome Verschiebung der Absorptionsbanden stattfindet.⁵⁹⁸

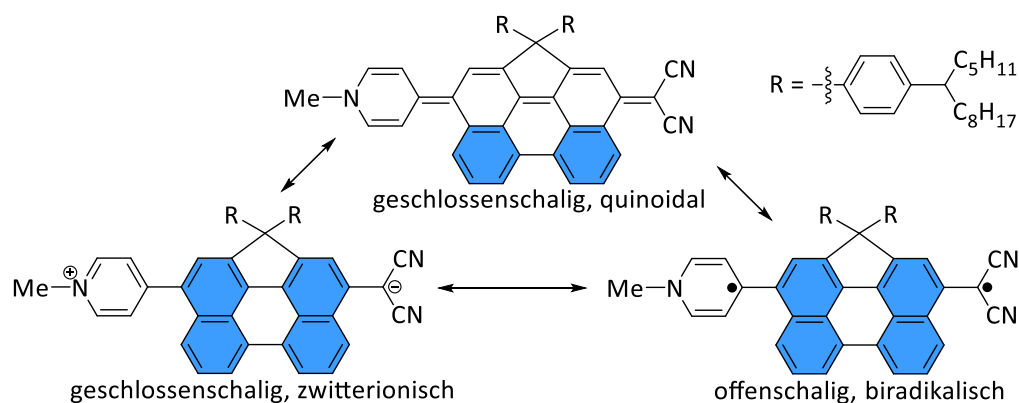


Abbildung 40: Drei Resonanzstrukturen des Donator-Akzeptor-Perylenderivats **DA-Per**.⁵⁹⁸

Die makrozyklischen Systeme mit drei (Abbildung 41) bis sechs PBI-Chromophoren,^{599,600} welche über die Imidsubstituenten miteinander verbunden sind, zeigen äußerst interessante strukturelle und photophysikalische Eigenschaften. Während die kleinen Ringsysteme eine geringe strukturelle Flexibilität besitzen, nimmt diese mit zunehmender Ringgröße zu. Daraus folgt, dass das Tri- und Tetramer eine höhere Photostabilität und einen besseren Anregungsenergietransfer aufweisen als das Penta- und Hexamer.⁶⁰¹ Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der multichromophoren Ringsysteme unterscheiden sich hingegen kaum von denen der jeweiligen Monomerspektren, wobei mit zunehmender Ringgröße ein Intensitätsanstieg zu verzeichnen ist.⁶⁰² Es existiert demnach zwischen den PBI-Chromophoren in den Ringsystemen nur eine schwach ausgeprägte Dipolkopplung, was auf eine nichtparallele Geometrie der PBI-Chromophore zurückzuführen ist.^{600,602}

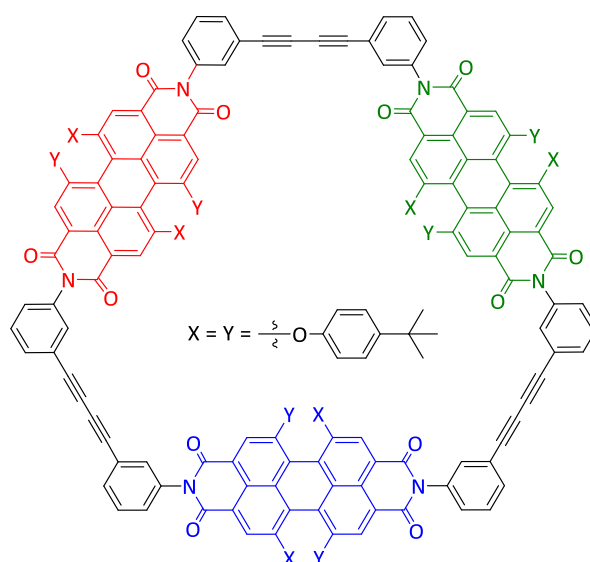


Abbildung 41: Makrozyklisches System mit drei PBI-Chromophoren, substituiert an X und Y.^{599,600}

Ein weiteres interessantes PBI-Trimersystem (Abbildung 42) mit einer zyklischen Form wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Klaus Müllen synthetisiert und in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Basché spektroskopisch analysiert. Es besteht aus drei PBI-Chromophoren, welche am Perylengerüst unsubstituiert vorliegen und über Linkereinheiten miteinander verknüpft sind.

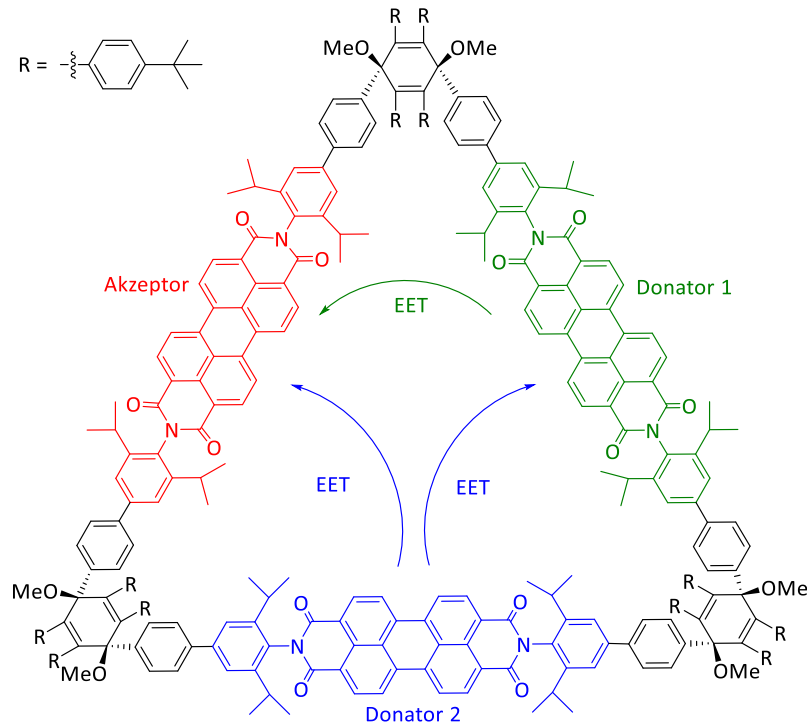


Abbildung 42: Makrozyklisches System mit drei PBI-Chromophoren. Der Akzeptor ist rot, der Donator 1 ist grün und der Donator 2 ist blau eingefärbt. Die möglichen Übertragungswege des elektronischen Energietransfers (EETs) sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Dieses makrozyklische PBI-Trimersystem (Abbildung 42) zeigt besonders interessante photophysikalische Eigenschaften. Von diesem System wurden drei Anregungsspektren in einer PMMA-Matrix bei 1.2 K aufgenommen, wobei die Polarisationsrichtung des eingestrahlten linear polarisierten Lichtes in 60°-Schritten variiert wurde. Die Absorptionsmaxima der jeweiligen PBI-Chromophore innerhalb des PBI-Trimers sind der Tabelle 46 zu entnehmen.

Tabelle 46: Absorptionsmaxima aus den experimentellen Anregungsspektren eines einzelnen Trimermoleküls, eingebettet in einer PMMA-Matrix und gemessen bei 1.2 K. Die Anregung erfolgte mit linear polarisiertem Licht (Polarisation ist senkrecht zum Übergangsdipolmoment).

Polarisationswinkel [°]	Absorptionsmaxima [eV]		
60	2.31	2.36	-
120	2.31	-	2.39
180	-	2.36	2.39

In jedem Absorptionsspektrum wurden anstelle von drei dominanten Peaks ausschließlich zwei Peaks aufgezeichnet, die jeweils entsprechend ihrem Absorptionsmaximum einem bestimmten Chromophor zugeordnet werden können. Jede der Anregungen ist nur exakt auf einem PBI-Chromophor lokalisiert, d. h. das rot eingefärbte Absorptionsmaximum des S_1 -Zustands (Tabelle 46) wird dem Akzeptor (Abbildung 42), das grün eingefärbte Absorptionsmaximum des S_2 -Zustands dem Donator 1 und das blau eingefärbte Absorptionsmaximum des S_3 -Zustands dem Donator 2 zugeordnet. Das Chromophor, welches nicht an der Absorption bei einem bestimmten Polarisationswinkel beteiligt ist, variiert in jedem der drei Spektren. Die außergewöhnliche Charakteristik dieser Anregungsspektren kann die Folge verschiedener molekularer Gegebenheiten sein. Einerseits können hierfür die Konformationen der PBI-Einheiten verantwortlich sein, d. h. wie die PBI-Chromophore relativ zueinander bzw. relativ zur Molekülebene ausgerichtet sind. Andererseits ist die Ursache womöglich auf eine unsymmetrische Matrixumgebung zurückzuführen. Welcher dieser Fälle ausschlaggebend ist, soll mithilfe von quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden.

Jedoch sind angesichts der Systemgröße von über 600 Atomen quantenchemische Berechnungen mit den *ab-initio*-Methoden zu zeitintensiv und dadurch ungeeignet. Demzufolge wurden die Berechnungen mit TD-DFT und semiempirischen Methoden durchgeführt. Des Weiteren war es nur möglich die vertikalen angeregten Zustände zu berechnen. Für die Berechnung eines Absorptionsspektrums müssten unter anderem die angeregten Zustände optimiert werden, was wegen der enormen Systemgröße nicht durchführbar wäre. Um die Lösungsmittelleffekte in den quantenchemischen Rechnungen zu berücksichtigen, wurden sowohl implizite (IEF-PCM)³⁰⁹⁻³¹¹ als auch explizite Lösungsmittelmodelle verwendet. Für die Charakteranalyse der angeregten Zustände wurde das Programm TheoDORE 1.7.2⁶⁰³ benutzt.

5.1 Dimer-Modellsysteme

Aufgrund der hohen Atomanzahl des makrozyklischen PBI-Trimersystems (Abbildung 42) wurde zuerst anhand von Dimer-Modellsystemen überprüft, ob für die Berechnung der angeregten Zustände auch semiempirische Methoden geeignet sind. Es wurden hierzu eine T-förmige- und eine 60°-Anordnung eines PBI-Dimersystems berechnet, da diese PBI-Orientierungen im experimentellen Trimersystem eine wichtige Rolle spielen könnten. Ähnliche PBI-Berechnungen von PBI-Dimersystemen, bei denen unter anderem

Rotationsverschiebungen und longitudinale Verschiebungen untersucht worden sind, wurden bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Engels vollzogen (siehe Literatur^{561,562,604-608}). Um die Qualität der Resultate der semiempirischen Rechnungen einordnen zu können, wurden diese mit *ab-initio*- und TD-DFT-Methoden verglichen. Die verwendeten DFT- bzw. TD-DFT-Methoden und die semiempirischen Methoden wurden mit Gaussian 09 (Revision E.01)⁶⁰⁹ und die *ab-initio*-Methoden mit dem *Turbomole V7.0.1*-Programmpaket berechnet.^{610,611} Im ersten Schritt wurde das unsubstituierte PBI-Monomersystem (Abbildung 43) mit SCS-MP2 unter Verwendung des Basissatzes TZVP geometrieoptimiert, welches für den Aufbau der Dimer-Modellsysteme verwendet wurde.

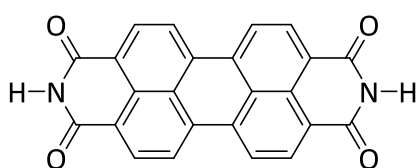


Abbildung 43: Struktur des PBI-Monomersystems.

5.1.1 T-förmige Anordnung

Bei der ersten getesteten Systemvariation werden die beiden PBI-Monomere so zusammengesetzt, dass die langen Molekülseiten senkrecht zueinander stehen und eine T-Form bilden, so wie es in der Abbildung 44 dargestellt ist.

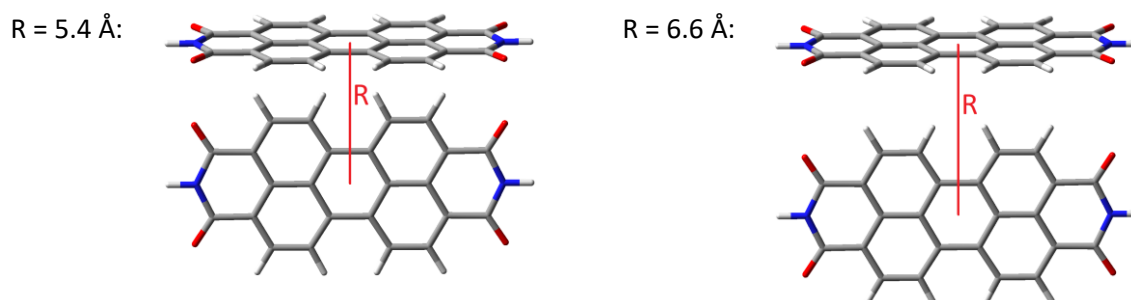


Abbildung 44: T-förmige Anordnung der PBI-Dimere.

Für die Bestimmung der energetisch günstigsten Struktur wurde der Abstand zwischen den PBI-Mittelpunkten von 5.4 Å zu 6.6 Å in 0.1 Å-Schritten vergrößert und die zugehörige Einzelpunktenergie des jeweiligen PBI-Dimers mit B3LYP-D3/cc-pVDZ⁶¹² berechnet (Abbildung 45).

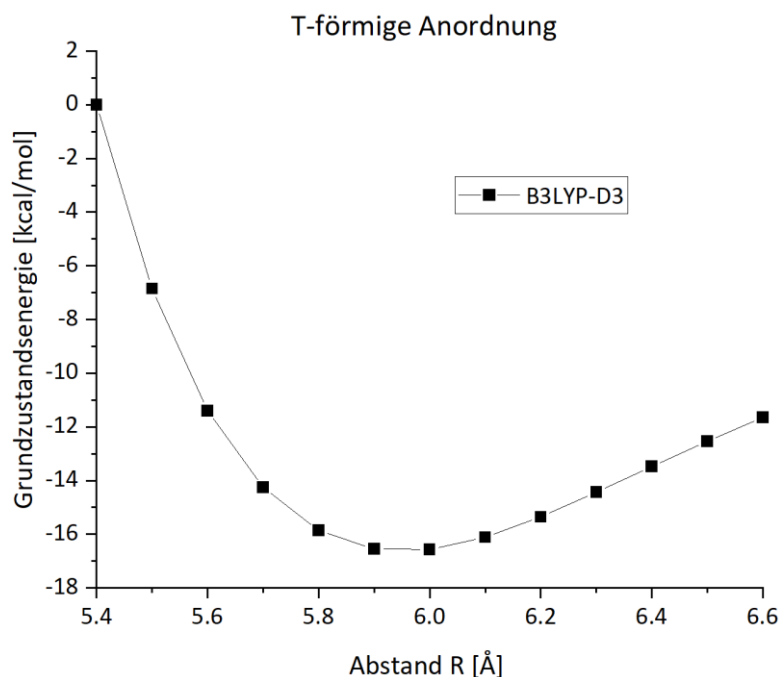


Abbildung 45: Energieverlauf der T-förmigen Anordnung in Abhängigkeit des Abstands R, berechnet mit B3LYP-D3/cc-pVDZ.

Die energetisch günstigste Dimerkonstellation befindet sich bei einem Abstand von 6.0 Å, welcher dementsprechend im Anschluss für die Berechnung der angeregten Zustände verwendet wurde. Bei einem Abstand unterhalb von 6.0 Å nehmen die repulsiven Wechselwirkungen stark zu, während bei einem Abstand oberhalb von 6.0 Å die attraktiven Wechselwirkungen abnehmen. In der Abbildung 46 sind die ersten sechs berechneten Anregungsenergien für die T-förmige Anordnung graphisch dargestellt. Die angeregten Zustände wurden mit den Methoden CAM-B3LYP-D3, ω B97XD, ZINDO/S und SCS-ADC(2) berechnet, wobei letztere Methode als Referenz dient und in der Regel Ergebnisse auf einem Niveau von SCS-CC2 liefert (siehe 2.2). Keine der getesteten Methoden gibt die energetische Reihenfolge der angeregten Zustände von der Referenzrechnung wieder. Beim Vergleich der beiden *range-separated* DFT-Funktionale schneidet ω B97XD eindeutig besser als CAM-B3LYP-D3 ab. Zwar unterschätzen beide Methoden den 3. und 6. AZ (violette und blaue Kurve), jedoch ist die Abweichung bei CAM-B3LYP-D3 im Vergleich zu ω B97XD um zusätzliche 0.3 eV stärker ausgeprägt. Dagegen werden der 4. und 5. AZ (türkise und orangene Kurve) bei beiden DFT-Methoden um ca. 0.2 eV überschätzt. Daraus folgt, dass der 6. AZ der SCS-ADC(2)-Berechnung energetisch dem 4. AZ der DFT-Berechnungen entspricht. Die semiempirische Methode ZINDO/S unterschätzt bei allen betrachteten Singulettzuständen die Anregungsenergien um 0.1-0.3 eV, wobei sich für den 6. AZ die energetische Reihenfolge

ändert. Allerdings generiert ZINDO/S als kostengünstige Methode für die ersten drei angeregten Zustände relativ gute Resultate. Alle verwendeten Methoden weisen ähnliche CT-Charaktere und Oszillatorstärken f_{OSZ} auf. Während für den hellen 2. AZ die Oszillatorstärken durch CAM-B3LYP-D3 und ω B97XD unterschätzt werden, zeigt ZINDO/S eine deutliche Überschätzung. Der Übergang vom Grundzustand in den 1. AZ ist verboten und wird von allen Methoden korrekt beschrieben ($f_{OSZ} \approx 0$).

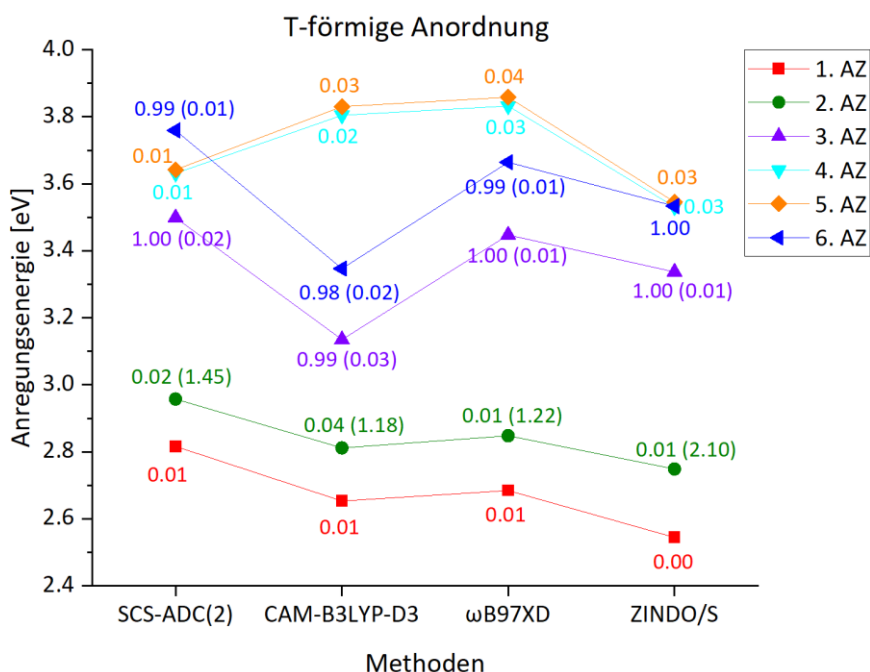
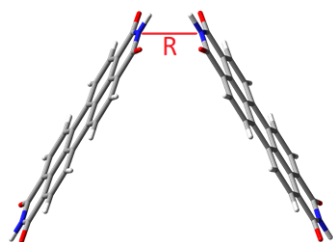


Abbildung 46: Anregungsenergien der T-förmigen Anordnung unter Angabe der CT-Charaktere (farbige Werte) und Oszillatorstärken (in Klammern). Als Basissatz wurde cc-pVDZ verwendet.

5.1.2 60°-Anordnung

Als zweite Systemvariation wurden beide PBI-Monomere so ausgerichtet, dass diese in einem Winkel von 60° zueinander stehen. Analog zur T-förmigen Anordnung wurde zuerst die stabilste Struktur bestimmt, indem der N-N-Abstand der beiden zueinander ausgerichteten Monomerseiten im Bereich von 3.0-5.0 Å in 0.1 Å Schritten variiert wurde (Abbildung 47).

R = 3.0 Å:



R = 5.0 Å:

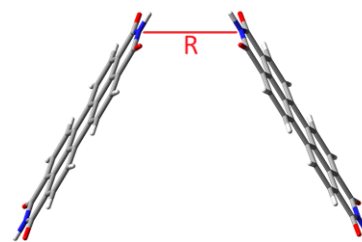


Abbildung 47: 60°-Anordnung der PBI-Dimere.

Die Einzelpunktenergien für die verschiedenen PBI-Systeme wurden ebenfalls mit B3LYP-D3 ermittelt und sind in der Abbildung 48 graphisch aufgetragen.

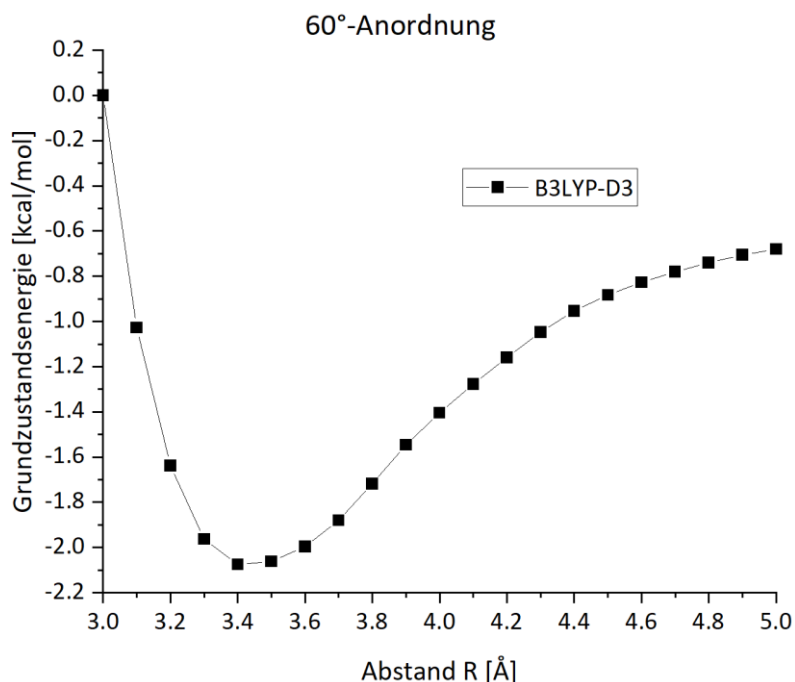


Abbildung 48: Energieverlauf der 60°-Anordnung in Abhängigkeit des Abstands R, berechnet mit B3LYP-D3/cc-pVDZ.

Bei einem Abstand von 3.4 Å wird das stabilste PBI-Dimersystem für eine 60°-Anordnung gebildet. Die graphische Auftragung der angeregten Zustände für den Abstand von 3.4 Å befindet sich in der Abbildung 49. Für die ersten vier angeregten Zustände zeigen beide DFT-Methoden relativ genaue Anregungsenergien. Die Abweichungen von den SCS-ADC(2)-Werten betragen hierbei maximal 0.2 eV, wobei der 1. und 2. AZ (rote und grüne Kurve) unterschätzt und der 3. und 4. AZ (violette und blaue Kurve) überschätzt werden. Beim Vergleich der beiden DFT-Funktionale schneidet CAM-B3LYP-D3 erneut schlechter ab, da die beiden CT-Zustände (schwarzer und oranger Punkt), die bei höheren Anregungen zu erwarten wären, sich energetisch unterhalb des 3. und 4. AZs befinden. Demzufolge erzielt ω B97XD wie bei der T-förmigen Anordnung die zuverlässigeren Ergebnisse, während CAM-B3LYP-D3 bei gewissen Dimerkonstellationen größere Schwächen aufweist. Analog zur T-förmigen Anordnung unterschätzt ZINDO/S die Energien der ersten vier angeregten Zustände um 0.1-0.3 eV. Allerdings ist die energetische Reihenfolge der mit ZINDO/S und SCS-ADC(2) berechneten angeregten Zustände identisch. Im Gegensatz zur T-förmigen Anordnung besitzt den SCS-ADC(2)-Ergebnissen zufolge keiner der ersten vier angeregten Zustände einen CT-Charakter. Ein weiterer Unterschied ist, dass der 1. AZ eine relativ große Oszillatorstärke

zeigt ($f_{Osz} = 0.49$). Die Oszillatorstärken der ersten beiden angeregten Zustände werden von den DFT-Methoden leicht unterschätzt, während diese von ZINDO/S in einem etwas stärkeren Ausmaß überschätzt werden. Nichtsdestotrotz sind in Anbetracht der sehr kurzen Rechenzeit die ZINDO/S-Ergebnisse sowohl für die 60°-Anordnung als auch für die T-förmige Anordnung des Dimer-Modellsystems auf einem guten Niveau, weswegen ZINDO/S für die Berechnungen der angeregten Zustände des Trimersystems verwendet wurde.

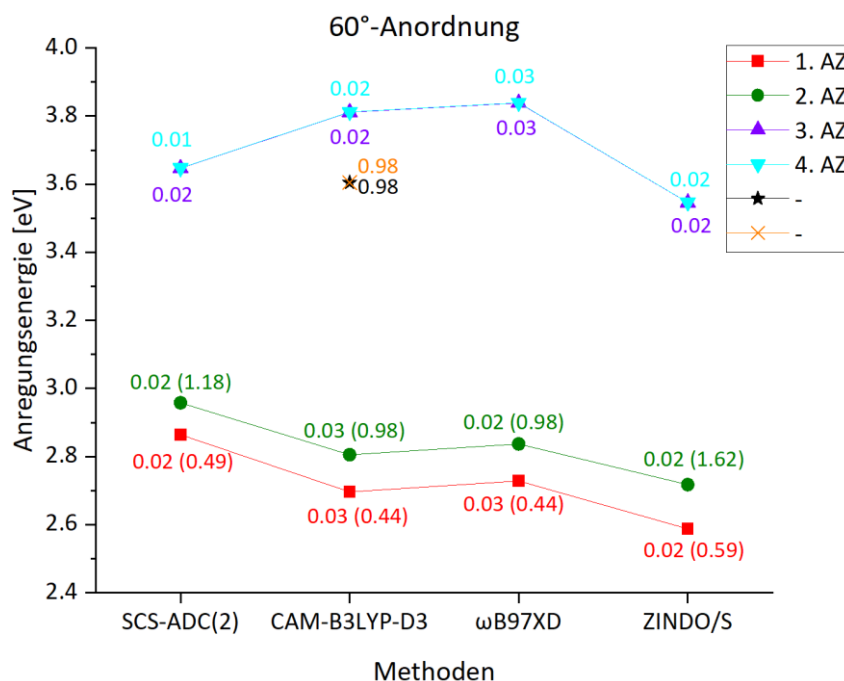


Abbildung 49: Anregungsenergien der 60°-Anordnung unter Angabe der CT-Charaktere (farbige Werte) und Oszillatorstärken (in Klammern). Als Basissatz wurde cc-pVDZ verwendet.

5.2 Trimer

5.2.1 Geometrische Analyse des Grundzustands

Für die Berechnung der Trimersysteme wurden sowohl semiempirische Methoden als auch DFT-Methoden eingesetzt, die mit dem Programmpaket Gaussian 16 (Revision A.03)⁵¹⁴ durchgeführt worden sind. An erster Stelle wurde der elektronische Grundzustand des Trimers mit ωB97XD¹⁷² in Konjugation mit dem Pople-Basissatz 6-31G(d)⁵¹⁶ im Vakuum geometrieoptimiert. In der finalen Struktur waren alle PBI-Einheiten näherungsweise senkrecht (90°) zur planaren Molekülebene angeordnet. Um den Einfluss der PBI-Stellung auf die energetische Lage des Trimers zu bestimmen, wurden nacheinander die PBI-Einheiten planar (0°) angeordnet und anschließend nochmals unter den vorherigen Bedingungen nachoptimiert. Auf diese Weise erhielt man für das Trimersystem verschiedene lokale Minimumstrukturen, die in der Abbildung 50 dargestellt sind.

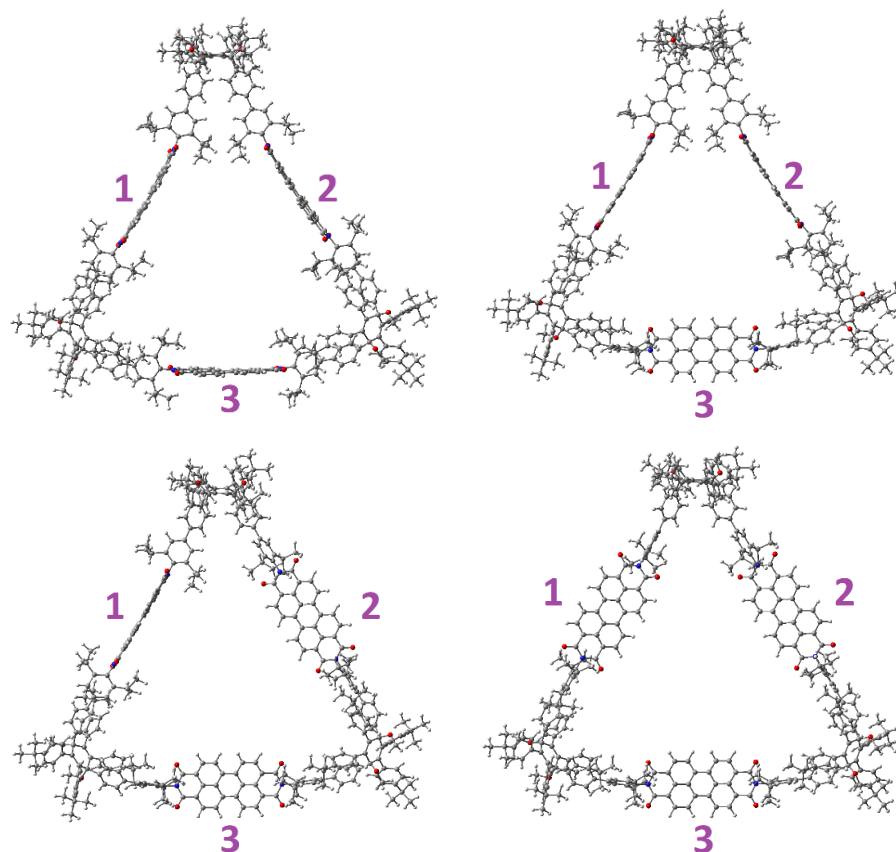


Abbildung 50: Molekulare Strukturen der vier verschiedenen PBI-Trimerkonformere. Die PBI-Chromophore werden im Uhrzeigersinn mit den Ziffern 1, 2 und 3 bezeichnet.

Die zugehörigen relativen Energien der Trimerkonformere sind in der Tabelle 47 zusammengefasst. Anhand dieser Resultate ist es ersichtlich, dass mit jeder weiteren planar angeordneten PBI-Einheit die Gesamtenergie des Trimers zunimmt.

Tabelle 47: Relative Energien [kcal/mol] der Trimerkonformere in Abhängigkeit von verschiedenen PBI-Winkeln [°] (näherungsweise 0° oder 90°) in Bezug zur Molekülebene. Die Energien sind in Bezug auf die Minimumstruktur angegeben. Die Optimierungen und Einzelpunktenergierechnungen wurden mit ω B97XD/6-31G(d) im Vakuum durchgeführt.

Winkel von PBI			Relative Energie
1	2	3	
90	90	90	0
90	90	0	0.50
90	0	0	2.95
0	0	0	4.68

Um die Ursache für diesen Energieanstieg genauer auf den Grund zu gehen, wurden ausgehend vom gesamten Trimersystem zwei verkleinerte Modellsysteme (Abbildung 51) aufgebaut, indem bestimmte Atome der Linkereinheit entfernt wurden. Die Positionen der verbliebenen Atome aus den beiden Modellsystemen sind mit den Atompositionen des ursprünglichen Trimersystems identisch.

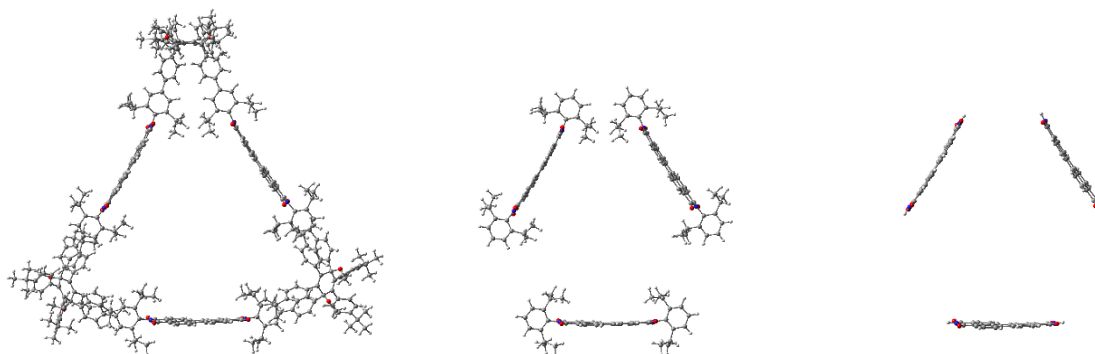


Abbildung 51: Vergleich der Strukturen des Trimers mit den beiden Modellsystemen am Beispiel des Systems mit vertikal angeordneten PBI-Einheiten. *Links*: Trimer (666 Atome). *Mitte*: 3 PBI-Monomere und 6 Arylsubstituenten (288 Atome). *Rechts*: 3 PBI-Monomere (120 Atome). Die Absättigung der Atome an der Stelle des Bindungsbruches erfolgte mit Wasserstoffatomen.

Das Größere (Abbildung 51, *Mitte*) der beiden Modellsysteme besteht aus drei PBI-Monomeren, an deren beiden Stickstoffenden insgesamt sechs der nächsten Aryleinheiten gebunden sind. Dagegen setzt sich das kleinere System (Abbildung 51, *rechts*) nur aus den drei PBI-Monomeren (ohne weitere Arylgruppen) zusammen. In der Tabelle 48 sind die zugehörigen Einzelpunktenergien aufgelistet.

Tabelle 48: Relative Energien [kcal/mol] der beiden verkleinerten Modellsysteme (288 und 120 Atome) in Abhängigkeit von verschiedenen PBI-Winkeln [°] in Bezug zur Molekülebene. Die Energien sind in Bezug auf die Minimumstruktur angegeben. Die Einzelpunktenergierechnungen wurden mit ω B97XD/6-31G(d) im Vakuum durchgeführt.

Winkel von PBI			Relative Energie	
1	2	3	3 PBI und 6 Arylreste (288 Atome)	3 PBI (120 Atome)
90	90	90	0	0
90	90	0	0.13	-0.16
90	0	0	2.63	-0.50
0	0	0	2.91	-0.22

Betrachtet man lediglich die Energie der drei PBI-Monomere, so zeigt sich sogar ein leicht gegenläufiger Trend im Vergleich zum gesamten Trimersystem. Die Energien der Konformere mit mindestens einer planaren PBI-Einheit sind etwas niedriger als wenn sich alle PBI-Einheiten senkrecht zur Molekülebene befinden. Allerdings fällt der Energieunterschied mit maximal -0.50 kcal/mol äußerst gering aus, da die einzelnen PBI-Einheiten eine sehr ähnliche Geometrie aufweisen und voneinander zu weit entfernt sind, als dass eine stärkere Wechselwirkung unter den einzelnen Monomeren auftreten könnte. Betrachtet man hingegen noch zusätzlich die nächsten sechs Arylsubstituenten, so ändert sich schlagartig die Tendenz. Die Energie der Konformere nimmt mit jeder planaren PBI-Einheit weiter zu. Das

Ausmaß des Energieanstiegs ist sogar für das gesamte Trimersystem noch ausgeprägter (Tabelle 47). Demzufolge resultiert der Energieanstieg des Trimers allein durch die sterische Abstoßung der Linkereinheiten, welche bei einer planaren Anordnung der PBI-Einheiten größer ist als bei einer senkrechten Anordnung.

5.2.2 Vergleich zwischen TD-DFT und Semiempirik für angeregte Zustände

Die Berechnung der angeregten Zustände erfolgte zuerst am energetisch günstigsten Trimerkonformer (PBI 1, 2, 3 = 90°). Wegen der hohen Atomanzahl ist eine Berechnung der angeregten Zustände mit bewährten *ab-initio*-Methoden wie SCS-ADC(2) oder SCS-CC2 zu zeit- und kostenintensiv. Demzufolge mussten andere quantenchemische Methoden angewandt werden, wie z. B. die semiempirische Methode ZINDO/S,^{207,208} die gute Ergebnisse in einer kurzen Rechenzeit generiert. Zusätzlich wurde ferner noch das DFT-Funktional ω B97XD/6-31+G(d)⁶¹³ verwendet, welches in manchen Fällen zwar noch präzisere und zuverlässigere Resultate liefert, aber dafür vergleichsweise sehr rechenintensiv ist. Mit den beiden Methoden wurden die vertikalen angeregten Zustände sowie die zugehörigen Oszillatorstärken (f_{Osz}) und CT-Charaktere berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tabelle 49 zusammengefasst.

Tabelle 49: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und CT-Charaktere für S₁-S₆ des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) im Vakuum.

Zustand	ω B97XD/6-31+G(d)			ZINDO/S		
	E [eV]	f_{Osz}	CT	E [eV]	f_{Osz}	CT
S ₁	2.725	0.006	0.007	2.655	0.022	0.000
S ₂	2.758	2.117	0.014	2.693	2.206	0.000
S ₃	2.774	2.017	0.003	2.706	2.131	0.001
S ₄	3.745	0.000	0.051	3.099	0.000	0.128
S ₅	3.787	0.000	0.051	3.115	0.000	0.099
S ₆	3.847	0.000	0.003	3.135	0.001	0.128

Beide Methoden zeigen ähnliche Resultate für die ersten drei angeregten Zustände. Für S₄ bis S₆ können die etwas größeren Abweichungen vernachlässigt werden, weil für die Interpretation der Anregungsspektren nur S₁ bis S₃ von Relevanz sind. Die Zustände S₁ bis S₃ sind sogenannte Frenkel-Zustände, da die Werte für den CT-Charakter nahe an null sind, d. h. es findet bei den Anregungen kein Ladungstransfer von einer zur anderen PBI-Einheit statt. Die berechneten Anregungsenergien mit ZINDO/S liegen um ca. 0.07 eV unterhalb der Werte von ω B97XD und weichen somit sogar weniger stark von den experimentell bestimmten Werten (2.31 eV, 2.36 eV, 2.39 eV) ab. Nichtsdestotrotz werden die Anregungsenergien noch

um fast 0.4 eV überschätzt. Bei ω B97XD betragen die Aufspaltungen 0.033 eV (S_1 - S_2) und 0.016 eV (S_2 - S_3), während diese bei ZINDO/S die Werte 0.038 eV (S_1 - S_2) und 0.013 eV (S_2 - S_3) annehmen. Die Tatsache, dass S_2 und S_3 aufspalten und nicht entartet sind, ist auf eine Abweichung der Gleichgewichtsgeometrie des Trimers von dem eines perfekt angeordneten Dreiecks zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind die berechneten Aufspaltungen aufgrund der großen Abstände (über 15 Å) und der Orientierung zwischen den PBI-Einheiten bedeutend kleiner als bei perfekt angeordneten PBI-Aggregaten. Für parallel ausgerichtete PBI-Aggregate mit einem Abstand von 3.3 Å wurden bereits Aufspaltungen in der Größenordnung von ca. 0.3 eV gemessen.⁶⁰⁸ Beim Vergleich der Oszillatorstärken zeigen die Werte von ω B97XD und ZINDO/S ein ähnliches Bild. Die beiden hellen Zustände S_2 und S_3 weisen eine ausgeprägte Oszillatorstärke ($f_{Osz} > 2.0$) als Folge eines starken Übergangsdipolmoments μ auf. Hingegen ist die Oszillatorstärke von S_1 nahezu null, d. h. der Übergang ist verboten, was aber nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Auch für die energetisch höher liegenden Trimerkonformere sind die S_1 -Zustände dunkel (Tabelle 50).

Tabelle 50: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken, CT-Charaktere und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für S_1 - S_3 der Trimerkonformere, berechnet mit ZINDO/S im Vakuum.

Winkel	PBI 1, 2, 3 = 90°					PBI 1, 2 = 90°; PBI 3 = 0°				
Zustand	E [eV]	f_{Osz}	CT	PBI	L [%]	E [eV]	f_{Osz}	CT	PBI	L [%]
S_1	2.655	0.022	0.000	1	38	2.655	0.045	0.001	1	39
				2	30				2	33
				3	26				3	22
S_2	2.693	2.206	0.000	3	68	2.697	2.179	0.000	3	71
				1	18				1	18
S_3	2.706	2.131	0.001	2	55	2.706	2.132	0.001	2	56
				1	38				1	37
Winkel	PBI 1 = 90°; PBI 2, 3 = 0°					PBI 1, 2, 3 = 0°				
Zustand	E [eV]	f_{Osz}	CT	PBI	L [%]	E [eV]	f_{Osz}	CT	PBI	L [%]
S_1	2.663	0.016	0.000	1	37	2.666	0.009	0.000	1	34
				2	30				2	32
				3	26				3	28
S_2	2.700	2.159	0.000	3	62	2.702	2.196	0.000	3	65
				1	30				1	21
S_3	2.704	2.152	0.000	2	62	2.705	2.096	0.000	2	54
				1	27				1	39
				3	5					

Interessanterweise hat die relative Orientierung der PBI-Chromophore innerhalb des Trimers nur einen marginalen Einfluss auf die energetische Lage und Charakteristik der angeregten Zustände. Darüber hinaus wurden die Lokalisierungsgrade (L) der Anregungen auf den einzelnen PBI-Chromophoren berechnet und in der Tabelle 50 aufgelistet. Anhand dieser Werte erkennt man, dass die einzelnen Anregungen (S_1 , S_2 , S_3) auf mindestens zwei PBI-Chromophoren delokalisiert sind, was sich auch mithilfe der graphischen Darstellungen der an den Anregungen beteiligten Molekülorbitale beobachten lässt (Abbildung 52). Allerdings steht diese Delokalisation im Widerspruch zu den experimentellen Absorptionsspektren, bei denen jede einzelne Anregung bloß auf einem bestimmten PBI-Chromophor lokalisiert ist. Zusammenfassend kann man festhalten, dass die angeregten Zustandsrechnungen im Vakuum für die Interpretation der experimentellen Daten nicht geeignet sind.

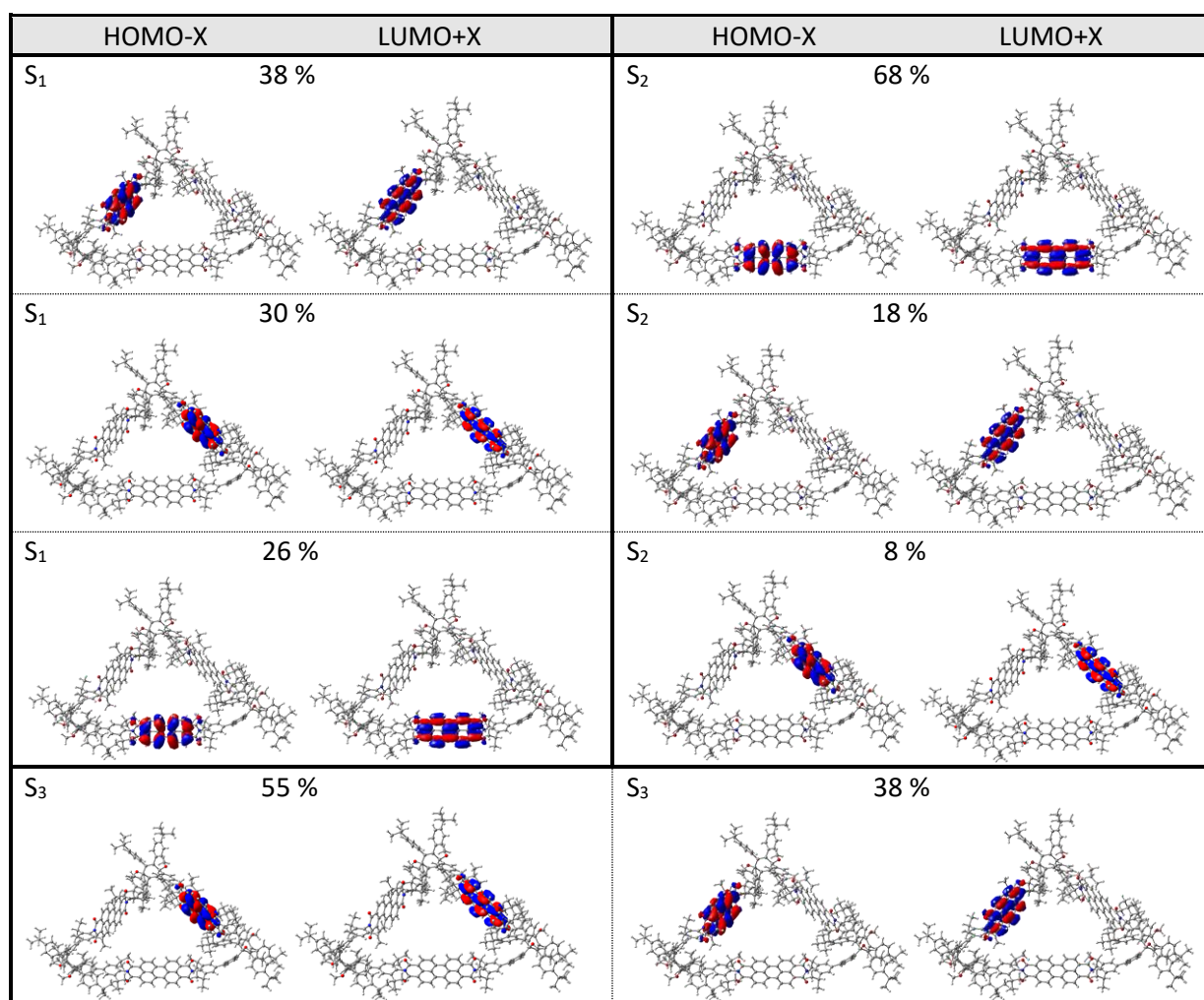


Abbildung 52: HOMO-X und LUMO+X für den S_1 -, S_2 - und S_3 -Zustand des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) mit Angabe des Lokalisierungsgrades.

5.2.3 Umgebungseinfluss auf angeregte Zustände

5.2.3.1 Implizites Modell (IEF-PCM)

Um den Einfluss der PMMA-Matrix auf das Trimer zu berücksichtigen, wurde in den nachfolgenden Berechnungen die IEF-PCM-Methode verwendet. Anhand des Kontinuumsmodells ist es möglich, die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Trimer und der PMMA-Matrix sehr einfach und kosteneffizient zu berechnen. Alle Berechnungen wurden mit ZINDO/S und der IEF-PCM-Methode durchgeführt, wobei für die statische und dynamische Dielektrizitätskonstante der PMMA-Matrix die Werte $\epsilon_{\text{stat}} = 2.600$ und $\epsilon_{\infty} = 2.226$ angenommen wurden.^{614,615} Die Ergebnisse zu diesen angeregten Zustandsrechnungen sind in der Tabelle 51 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den Vakuumrechnungen sind die Anregungsenergien von S_1 bis S_3 um ca. 0.15 eV niedriger und liegen somit näher an den experimentellen Daten. Gleichzeitig nehmen aber die Aufspaltungen mit 0.019 eV (S_1 - S_2) und 0.003 eV (S_2 - S_3) im Vergleich zu den Vakuumrechnungen mit 0.038 eV (S_1 - S_2) und 0.013 eV (S_2 - S_3) merklich ab. Besonders auffällig ist die Zunahme der Oszillatorstärke um den Faktor 10 auf 0.227, wobei dieser Wert aber immer noch verhältnismäßig klein ist und lediglich rund 1/10 des Wertes von S_2 oder S_3 beträgt. Des Weiteren ist auch ein leichter Anstieg des Lokalisierungsgrades zu beobachten, insbesondere für den S_1 - und den S_3 -Zustand um 19 % bzw. 12 %. Zwar lässt sich festhalten, dass durch die Anwendung der IEF-PCM-Methode die Anregungsenergien, die Oszillatorstärken und die Lokalisierungsgrade im Vergleich zu den Vakuumwerten näher an den experimentellen Daten sind, doch ist das Ausmaß der Verbesserung bei weitem noch nicht ausreichend.

Tabelle 51: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für S_1 - S_3 des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°). Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S und der IEF-PCM-Methode ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.600$, $\epsilon_{\infty} = 2.226$)^{614,615} durchgeführt.

Zustand	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
S_1	2.512	0.227	1	57
			2	26
			3	12
S_2	2.531	1.943	3	69
			1	23
S_3	2.534	2.128	2	67
			1	14
			3	14

5.2.3.2 Explizites Modell

Alternativ zur impliziten PCM-Methode kann die PMMA-Matrix in einem expliziten Modell miteinbezogen werden. Die expliziten Lösungsmittelmodelle liefern zwar in vielen quantenchemischen Berechnungen genauere Ergebnisse, aber dafür sind diese eindeutig komplexer und zeitaufwändiger. Weil mit ansteigender Modellgröße gleichzeitig auch die Rechenzeit zunimmt und das Trimer allein schon eine sehr hohe Atomanzahl aufweist, wurde die PMMA-Matrix durch Polymerringe dargestellt, welche die PBI-Chromophore eng umschließen und dadurch einen möglichst großen Einfluss auf die angeregten Zustände des Trimers ausüben. Diese Polymerringe bestehen jeweils aus nur zehn miteinander verknüpften PMMA-Monomeren und wurden mit PM7¹⁹⁷ optimiert, wobei die Atompositionen des Trimers während der Optimierungsvorgänge fixiert blieben. Aufgrund der langen Rechenzeit wurden maximal drei PMMA-Ringe für die Berechnungen der angeregten Zustände berücksichtigt. Die molekularen Strukturen solcher Trimer-PMMA-Systeme sind in der Abbildung 53 dargestellt.

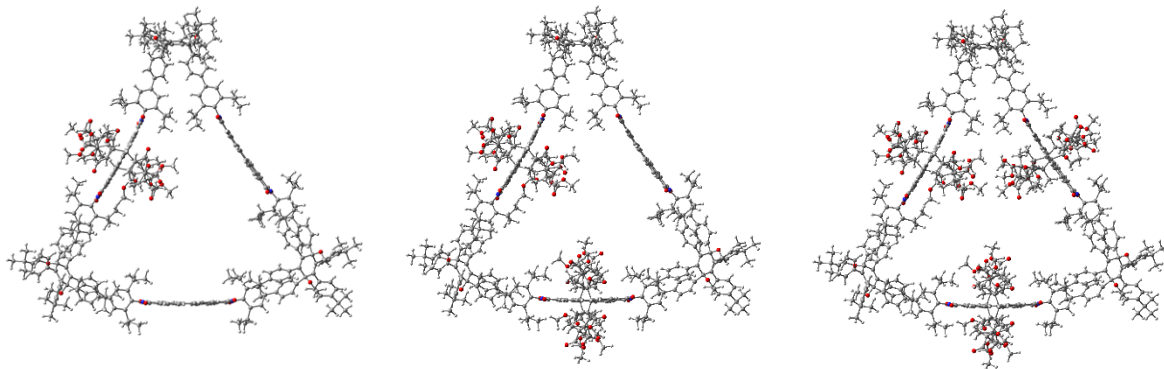


Abbildung 53: Molekulare Strukturen des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) mit einem PMMA-Ring (*links*: um PBI 1), zwei PMMA-Ringen (*Mitte*: um PBI 1, 3) und drei PMMA-Ringen (*rechts*: um PBI 1, 2, 3).

Die zugehörigen Resultate von diesen Rechnungen sind in der Tabelle 52 zusammengefasst. Besonders auffällig ist die sehr starke Zunahme der Oszillatorstärke für den S_1 -Zustand des Trimersystems mit einem PMMA-Ring, wobei der Wert $f_{OSZ} = 0.697$ über 3-Mal höher als bei der IEF-PCM-Rechnung und über 30-Mal höher als bei der Vakuumrechnung ist. Infolge des hohen f_{OSZ} -Wertes ist die Anregung in den S_1 -Zustand erlaubt, während jedoch die Oszillatorstärken für den S_2 - und S_3 -Übergang immer noch merklich größer sind. Des Weiteren ist eine Zunahme des Lokalisierungsgrades von S_1 zu beobachten, wobei die Werte für den S_2 - und S_3 -Zustand noch nicht zufriedenstellend sind. Bedeutend besser sieht es hierbei für das Trimer mit zwei PMMA-Ringen aus. Zwar verschlechtert sich der Wert der Oszillatorstärke für S_1 ($f_{OSZ} = 0.486$) minimal, doch dafür ist eine markante Zunahme der Lokalisierungsgrade

von S_1 , S_2 und S_3 auf mindestens 75 % zu beobachten, d. h. die ersten drei Anregungen sind zum überwiegenden Teil nur auf einem PBI-Chromophor lokalisiert. Das Trimer mit drei PMMA-Ringen zeigt vergleichsweise eine deutlich kleinere Oszillatorstärke für den S_1 -Zustand und geringere Lokalisierungsgrade für alle drei Zustände. Dies ist darauf zurückzuführen, dass jedes PBI-Chromophor von einem PMMA-Ring umschlossen wird und somit ein symmetrischeres Gesamtkonstrukt gebildet wird, so wie es für das PBI-Trimer ohne PMMA-Ringe der Fall ist. Dagegen weisen die Trimersysteme mit einem oder zwei PMMA-Ringen einen eindeutig größeren Symmetriebruch auf, der eine Zunahme der Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade verursacht. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Berücksichtigung der PMMA-Matrix im expliziten Modell (für $N_{\text{Ring}} = 1$ und 2) eine enorme Verbesserung zu den berechneten angeregten Zuständen im Vakuum darstellt. Gleichzeitig konnte damit gezeigt werden, dass die PMMA-Matrix maßgeblich die Charakteristik der Peaks in den Absorptionsspektren beeinflusst. Die PMMA-Matrix führt zu einem Symmetriebruch im Trimer, wodurch der Übergang in den S_1 -Zustand erlaubt ist und eine Lokalisierung der ersten drei angeregten Zustände auftritt.

Tabelle 52: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5$ %) für S_1 - S_3 des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) mit einem PMMA-Ring (um PBI 1), zwei PMMA-Ringen (um PBI 1, 3) und drei PMMA-Ringen (um PBI 1, 2, 3). N_{Ring} gibt die Anzahl der PMMA-Ringe im System an. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum durchgeführt.

N_{Ring}	Zustand	E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]
1	S_1	2.601	0.697	1	86
	S_2	2.678	1.208	3	62
				2	26
S_3	2.698	2.181	1	6	
2	S_1	2.572	0.486	2	64
				3	30
	S_2	2.600	1.524	1	76
3	S_1	2.567	0.102	3	54
				1	24
	S_2	2.593	1.667	2	15
2	S_2	2.600	1.524	1	75
				3	16
	S_3	2.691	1.758	2	90
3	S_1	2.567	0.102	1	40
				3	38
	S_2	2.593	1.667	2	14
3	S_3	2.614	1.664	2	63
				1	29

5.2.3.3 Hybridmodell

Um den Einfluss der Umgebung noch exakter beschreiben zu können, kann man theoretisch die Anzahl der berücksichtigten Matrixmoleküle im expliziten Modell weiter erhöhen. Jedoch würde dadurch die benötigte Rechenzeit stark zunehmen, so dass eine Berechnung der angeregten Zustände in einer annehmbaren Rechenzeit nicht mehr möglich ist. Alternativ kann das explizite Modell durch die gleichzeitige Verwendung des impliziten Modells ergänzt werden. Auf diese Weise können die Vorteile beider Modelle kombiniert werden und somit sowohl kurz- als auch weitreichende Umgebungseinflüsse kosteneffizient erfasst werden. Die Ergebnisse der angeregten Zustandsrechnungen für das Trimer im impliziten-expliziten (PMMA-Ringe um PBI 1 und PBI 3) Hybridmodell sind in der Tabelle 53 zusammengefasst. Zwar ändern sich die Oszillatorstärken und die Lokalisierungsgrade im Vergleich zum expliziten Modell kaum, aber dafür sind die Anregungsenergien um rund 0.1 eV niedriger und liegen somit näher an den experimentellen Werten. Folglich eignet sich für die Berechnung der angeregten Zustände das Hybridmodell am besten, wobei jedoch die Aufspaltungen für S_1 - S_2 und S_2 - S_3 etwas von denen der Absorptionsspektren abweichen.

Tabelle 53: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für S_1 - S_3 des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) mit zwei PMMA-Ringen (um PBI 1, 3). Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S und der IEF-PCM-Methode ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.600$, $\epsilon_{\infty} = 2.226$)^{614,615} durchgeführt.

N_{Ring}	Zustand	E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]
2	S_1	2.484	0.500	3	78
				1	13
	S_2	2.499	1.561	1	75
				3	15
	S_3	2.531	1.811	2	88
				1	7

5.2.4 Temperatur- und Substituenteneinfluss auf angeregte Zustände

Um den Temperatureinfluss auf die Lage und Charakteristik der angeregten Zustände des Trimers zu bestimmen, wurden im nächsten Schritt zwei Molekulardynamiksimulationen bei 1.2 K (analog zu den Anregungsspektren) und 300 K (Raumtemperatur) mit dem Programmpaket DFTB+⁶¹⁶ (implementiert in CAST (*conformational analysis and search tool*))⁶¹⁷ und der Methode DFTB durchgeführt. Insgesamt wurden jeweils 100000 MD-Schritte berechnet, was einer Gesamtdauer von 100 ns entspricht. Die durch die MD-Simulationen bedingten Geometrieänderungen wurden vereinfacht über die Änderungen der Abstände zwischen den Mittelpunkten der PBI-Einheiten graphisch dargestellt. Da sich direkt an der

Stelle des PBI-Mittelpunkts kein Atom befindet, wurde das nächstliegende Kohlenstoffatom als PBI-Mittelpunkt definiert (Abbildung 54).

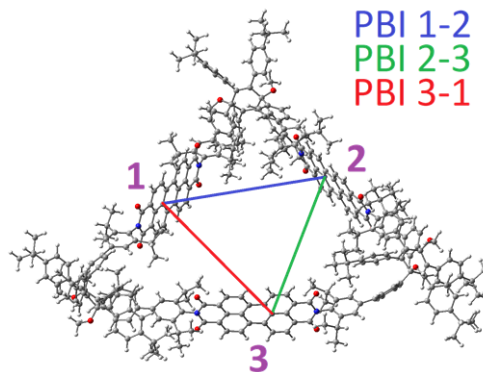


Abbildung 54: Blaue Linie entspricht dem Abstand zwischen PBI 1 (C^1) und PBI 2 (C^{243}), grüne Linie entspricht dem Abstand zwischen PBI 2 (C^{243}) und PBI 3 (C^{171}) und rote Linie entspricht dem Abstand zwischen PBI 3 (C^{171}) und PBI 1 (C^1) am Beispiel für das Trimer (PBI 1, 2, 3 = 90°) bei 0 K.

Für die MD-Schritte 0 bis 4999 wurde die Temperatur des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) von 0 K auf 1.2 K bzw. 300 K erhöht, während für die MD-Schritte 5000 bis 99999 die Temperatur konstant gehalten wurde. Bei der graphischen Auftragung der Abstandsänderungen sind zwischen den MD-Simulationen bei 1.2 K und 300 K große Unterschiede zu erkennen (Abbildung 55).

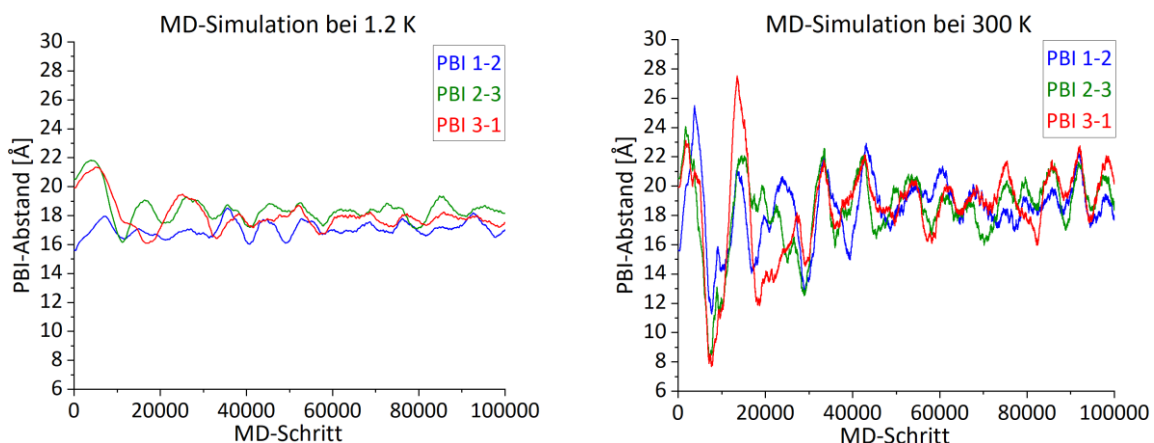


Abbildung 55: Graphische Auftragung der Abstände zwischen den einzelnen PBI-Einheiten des Trimers in Abhängigkeit von den MD-Schritten für 1.2 K (*links*) und 300 K (*rechts*). Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K bzw. 300 K; die Temperatur für die MD-Schritte 5000-99999 bleibt konstant. Die MD-Simulation wurde mit DFTB berechnet.

Beim Hochheizen des Trimers auf eine Temperatur von 1.2 K findet nur eine kleine Zunahme der PBI-Abstände mit rund 2 \AA statt. Im weiteren Verlauf (ab MD-Schritt: 10000) nehmen die PBI-Abstände wieder etwas ab und oszillieren in einem Bereich von $16\text{-}19 \text{ \AA}$. Die Abweichung von der Grundzustandsgeometrie ist wie erwartet äußerst schwach, da ein Temperaturanstieg von 1.2 K die Überquerung von bloß kleinen Energiebarrieren erlaubt. Dagegen können bei

einem Temperaturanstieg auf 300 K erheblich höhere Energiebarrieren überwunden werden, so dass eine stärkere Abweichung von der Grundzustandsgeometrie möglich ist. Dementsprechend sind die maximalen Auslenkungen bei weitem größer und befinden sich in einem Bereich von 8-28 Å. Der große Unterschied beider MD-Simulationen lässt sich neben den PBI-Abstandsmessungen auch rein optisch an den Molekülstrukturen ausmachen. Hierzu wurden z. B. die MD-Schritte 40000, 70000 und 99999 ausgewählt und miteinander verglichen (Abbildung 56). Weitere Strukturen sind im Anhang in der Abbildung 80 (1.2 K) und Abbildung 81 (300 K) dargestellt.

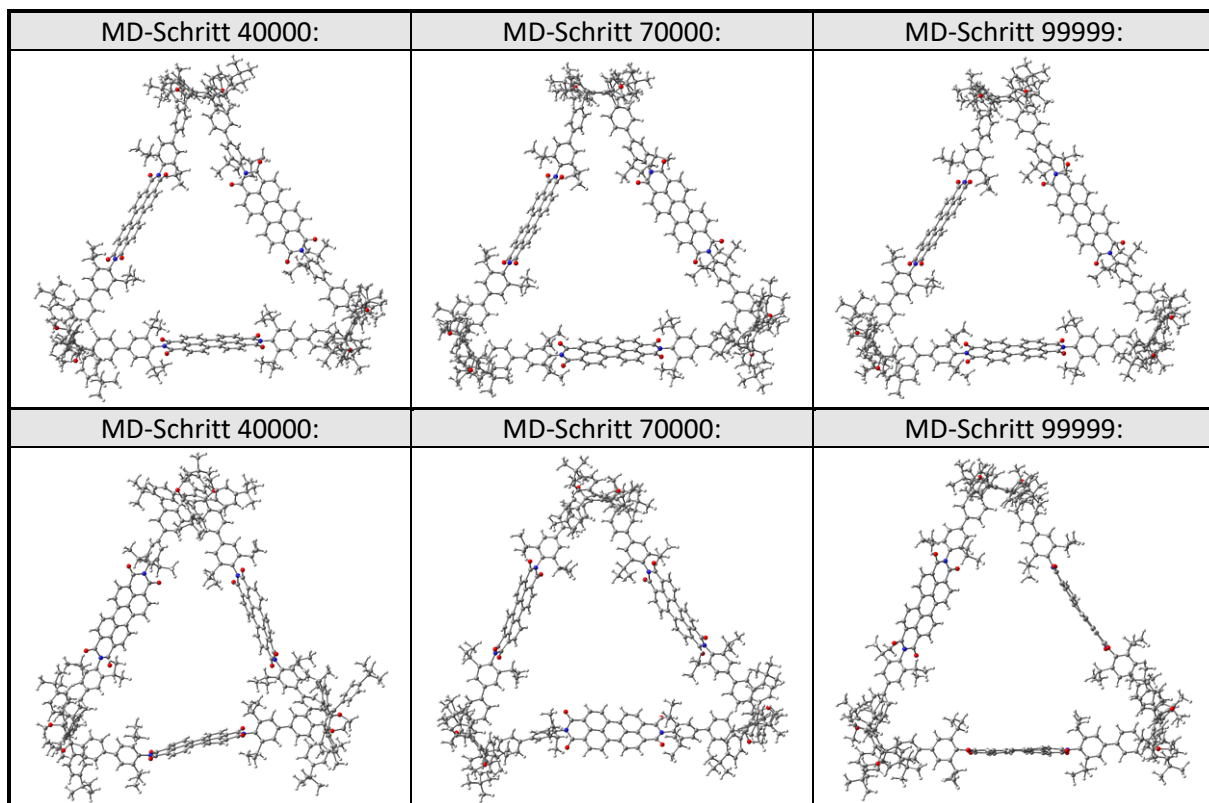


Abbildung 56: Molekulare Strukturen des Trimers für verschiedene MD-Schritte bei 1.2 K (*oben*) und 300 K (*unten*).

Während sich die Geometrien bei 1.2 K stark ähneln und die starre dreieckige Struktur des Trimers intakt bleibt, sind bei 300 K große strukturelle Unterschiede ersichtlich. Bei Raumtemperatur sind mehr Schwingungsfreiheitsgrade zugänglich, so dass vergleichsweise komplexere Geometrien gebildet werden, bei denen z. B. das Trimer nicht mehr dreieckig und planar ist und die PBI-Einheiten deformiert oder zueinander unterschiedlich ausgerichtet sind. Nach den MD-Simulationen wurden für bestimmte Strukturen auch die angeregten Zustände mit ZINDO/S im Vakuum berechnet. Zusätzlich wurden noch weitere ZINDO/S-Berechnungen mit der IEF-PCM-Variante durchgeführt, wobei bei 1.2 K die PMMA-Matrix und bei 300 K

Toluol als Umgebung berücksichtigt wurde. Die kompletten Zusammenstellungen der Ergebnisse befinden sich im Anhang in der Tabelle 94 (1.2 K) und Tabelle 95 (300 K). Die Tabelle 54 umfasst die Resultate für die MD-Schritte 0, 40000, 70000 und 99999 bei 1.2 K.

Tabelle 54: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für S_1 - S_3 des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 1.2 K. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum (*links*) und mit der IEF-PCM-Methode (*rechts*) in der PMMA-Matrix ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.600$, $\epsilon_{\infty} = 2.226$)^{614,615} durchgeführt.

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
0	S ₁	2.647	0.022	1	38	2.504	0.227	1	57
				2	30			2	26
				3	26			3	12
	S ₂	2.686	2.213	3	68	2.523	1.943	3	69
				1	18			1	23
				2	8				
S ₃	2.699	2.140	2	55	2.527	2.129	2	66	
			1	38			1	14	
							3	14	
40000	S ₁	2.480	0.013	2	33	2.329	0.068	1	38
				1	33			2	37
				3	28			3	18
	S ₂	2.534	2.221	3	62	2.354	2.121	1	55
				1	28			2	35
S ₃	2.539	2.237	2	57	2.357	2.180	3	72	
			1	33			2	20	
70000	S ₁	2.487	0.009	1	35	2.334	0.088	1	45
				2	30			2	30
				3	29			3	17
	S ₂	2.537	2.270	3	63	2.356	2.091	1	45
				1	27			2	45
S ₃	2.540	2.208	2	59	2.360	2.201	3	73	
			1	32			2	19	
99999	S ₁	2.481	0.020	1	35	2.327	0.142	1	45
				2	34			2	35
				3	26			3	14
	S ₂	2.534	2.297	3	63	2.350	2.087	2	49
				2	29			1	45
S ₃	2.534	2.186	1	57	2.357	2.158	3	81	
			2	32			2	9	
			3	5			1	5	

Bei der Betrachtung der Anregungsenergien fällt eine Abnahme der Anregungsenergien zwischen dem MD-Schritt 0 und den restlichen MD-Schritten um ca. 0.15 eV auf. Diese Veränderung ist darauf zurückzuführen, dass sich das Trimer durch die hinzugewonnene strukturelle Flexibilität im Laufe der MD-Simulation nicht mehr in der Minimumstruktur

befindet. Jedoch sind für diese Trimerkonformere im Vergleich zur ursprünglichen Minimumstruktur kaum Unterschiede bei den Oszillatorstärken und den Lokalisierungsgraden sichtbar. Durch die Berücksichtigung der Umgebung (IEF-PCM) ist eine weitere Absenkung der Anregungsenergien um ca. 0.15 eV im Vergleich zum Vakuum feststellbar sowie eine marginale Zunahme der Lokalisierungsgrade und der Oszillatorstärke des ersten angeregten Zustands. Dennoch ist dieser Trend nicht stark genug, so dass sich die Werte immer noch merklich von denen der experimentellen Anregungsspektren unterscheiden. Somit lässt sich festhalten, dass die Veränderungen der Trimerstruktur bei einer Temperatur von 1.2 K nicht ausreichend sind, um die Ergebnisse für die angeregten Zustände im Vergleich zu den Berechnungen bei 0 K entscheidend zu verbessern.

Andererseits bewirkt eine Temperaturerhöhung um 300 K anstelle von 1.2 K eine deutliche Veränderung der angeregten Zustände. Zwar ist der Einfluss auf die Anregungsenergien relativ gering, aber dafür sind die Unterschiede bei den Oszillatorstärken und den Lokalisierungsgraden enorm (Tabelle 55). So zeigt beispielsweise die ZINDO/S-Rechnung beim MD-Schritt 40000 einen sehr großen Wert für die Oszillatorstärke von S_1 (1.018). Darüber hinaus sind die ersten drei Anregungen sehr stark auf den jeweiligen PBI-Chromophoren lokalisiert. Diese Trends werden durch die Berücksichtigung des Lösungsmittels Toluol in der IEF-PCM-Variante noch weiter verstärkt. Auch für die weiteren MD-Schritte sind die Oszillatorstärken für S_1 und die Lokalisierungsgrade für S_1 bis S_3 auf einem hohen Niveau. Trotz der guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten eignen sich diese Berechnungen nicht für die Interpretation der Anregungsspektren, da die Aufnahme der Spektren bei 1.2 K und nicht bei 300 K erfolgte. Das explizite Lösungsmittelmodell (5.2.3.2) und das Hybridmodell (5.2.3.3) liefern hingegen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment selbst, ohne dass ein Hochheizen des Trimermoleküls (0 K) nötig ist.

Tabelle 55: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für S_1 - S_3 des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 300 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 300 K. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum (*links*) und mit der IEF-PCM-Methode (*rechts*) in Toluol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.374$, $\epsilon_{\infty} = 2.241$)⁵¹⁴ durchgeführt.

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (Toluol)			
		E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]
0	S_1	2.647	0.022	1	38	2.506	0.227	1	57
				2	30			2	26
				3	26			3	12
	S_2	2.686	2.213	3	68	2.525	1.940	3	69
				1	18			1	23
	2	8							
S_3	2.699	2.140	2	55	2.528	2.123	2	66	
			1	38			3	14	
							1	12	
40000	S_1	2.454	1.018	2	88	2.288	1.238	2	94
	S_2	2.543	1.278	3	85	2.373	1.266	3	93
	S_3	2.585	1.999	1	87	2.412	1.700	1	93
3	5								
70000	S_1	2.432	0.512	1	71	2.271	0.857	1	85
				3	16			3	9
				2	6				
	S_2	2.479	1.589	3	64	2.297	1.483	3	83
				1	22			1	9
	2	8							
S_3	2.518	2.126	2	80	2.338	1.821	2	91	
			3	13					
99999	S_1	2.328	0.773	1	77	2.147	1.129	1	92
	2	16							
	S_2	2.375	1.916	2	78	2.189	1.565	2	92
1	16								
	S_3	2.534	1.642	3	92	2.365	1.490	3	95

Als letztes wurde noch der Einfluss der Substituenten der Linkereinheiten auf die Geometrie und die angeregten Zustände untersucht, indem die Arylgruppen ($R = 4\text{-tert-butylphenyl}$) des PBI-Trimers (Abbildung 42) durch Methylgruppen ($R = \text{CH}_3$) ersetzt wurden. Die MD-Simulationen des verkleinerten PBI-Trimersystems (Abbildung 57) wurden in analoger Weise zum ursprünglichen System durchgeführt.

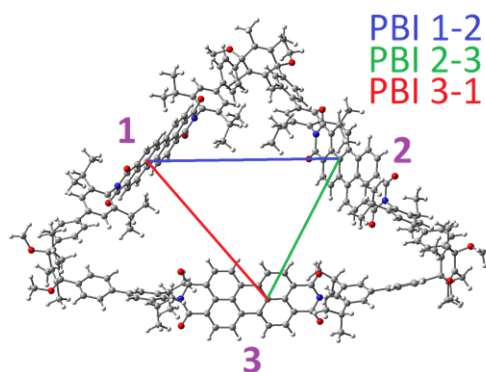


Abbildung 57: Blaue Linie entspricht dem Abstand zwischen PBI 1 (C^1) und PBI 2 (C^{243}), grüne Linie entspricht dem Abstand zwischen PBI 2 (C^{243}) und PBI 3 (C^{171}) und rote Linie entspricht dem Abstand zwischen PBI 3 (C^{171}) und PBI 1 (C^1) am Beispiel für das verkleinerte Trimersystem ($R = \text{Me}$) bei 0 K.

Auch für das verkleinerte Trimersystem fallen die geometrischen Veränderungen im Laufe der MD-Simulation bei 1.2 K (Abbildung 82, Anhang) weitaus geringer aus als bei 300 K (Abbildung 83, Anhang). Dies lässt sich anhand der graphischen Auftragung der PBI-Abstände für beide MD-Simulationen beobachten (Abbildung 58). Bei 300 K sind die maximalen Auslenkungen erheblich größer als für 1.2 K. Im Vergleich zum ursprünglichen PBI-Trimer oszillieren die PBI-Abstände des verkleinerten Systems ($R = \text{Me}$) bei 1.2 K um 4 Å höher (20-23 Å), während bei 300 K keine bemerkenswerten Unterschiede ausfindig zu machen sind.

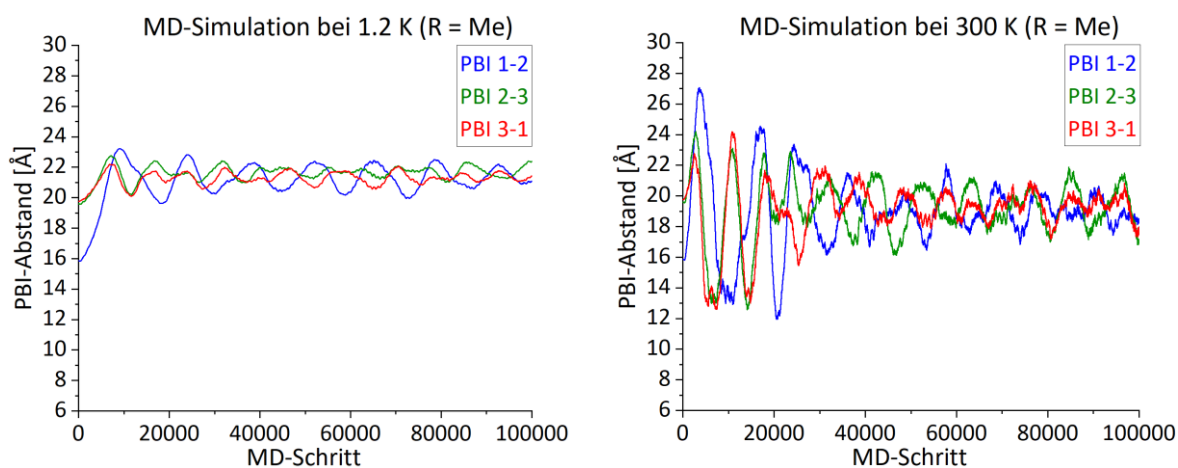


Abbildung 58: Graphische Auftragung der Abstände zwischen den einzelnen PBI-Einheiten des verkleinerten Trimersystems ($R = \text{Me}$) in Abhängigkeit von den MD-Schritten für 1.2 K (*links*) und 300 K (*rechts*). Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K bzw. 300 K; die Temperatur für die MD-Schritte 5000-99999 bleibt konstant. Die MD-Simulation wurde mit DFTB berechnet.

Die Ergebnisse der berechneten angeregten Zustände für das verkleinerte System ($R = \text{Me}$) bei 1.2 K (Tabelle 96) und 300 K (Tabelle 97) ähneln stark denen des ursprünglichen PBI-Trimers und befinden sich daher im Anhang. Daraus folgt, dass der Einfluss der Linkereinheiten auf die Lage und Charakteristik der angeregten Zustände relativ gering ist.

6 Azulen

Mehr als 150 Jahre nach der Entdeckung ist das Azulen immer noch von großem wissenschaftlichem Interesse.⁶¹⁸ Dies ist auf seine einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften zurückzuführen. Während das isoelektronische Naphthalin farblos ist und kein Dipolmoment besitzt, weist das Azulen eine tiefblaue Farbe und ein Dipolmoment von 1.08 Debye auf.^{619,620} Die Ausbildung des Dipolmoments lässt sich mithilfe der Resonanzformel erklären (Abbildung 59). Indem in der Grenzstruktur formal ein Elektron aus dem 7-Ring des Azulens in den 5-Ring übertragen wird, entsteht in beiden Ringen ein 6- π -Elektronensystem, wodurch die Hückel-Regel erfüllt wird und zusätzlich eine Polarisation stattfindet.^{620,621}

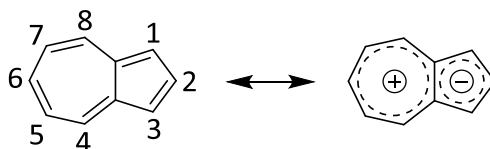


Abbildung 59: Resonanzstruktur von Azulen.

Im Gegensatz zum Naphthalin besitzen das HOMO und LUMO des Azulens wegen der unterschiedlichen Ringgrößen keine spiegelbildliche Form. Daraus folgt eine gänzlich andere Elektronenverteilung im HOMO als im LUMO, wodurch die abstoßenden Wechselwirkungen unter den Elektronen in diesen Orbitalen schwächer sind. Somit ergibt sich für das Azulen eine deutlich kleinere S_0 - S_1 -Energilücke als für das Naphthalin.^{622,623} Die $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung zeigt zwar nur eine geringe Absorption, jedoch findet diese im sichtbaren Bereich statt, was die charakteristische blaue Farbe des Azulens erklärt. Dagegen weist der $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang eine merklich stärkere Intensität auf.⁶²¹ Die Dipolmomente für die ersten beiden angeregten Singulettzustände nehmen verglichen mit dem Grundzustand negative Werte an.^{624,625} Eine weitere Besonderheit des Azulens ist, dass die Fluoreszenz nicht aus S_1 , sondern aus dem S_2 -Zustand in den Grundzustand erfolgt.^{626,627} Somit gilt Azulen als eines der wenigen Verbindungen,⁶²⁸ welche die Kasha-Regel⁶²⁹ verletzen, wobei die tatsächliche Anzahl dieser Moleküle noch wesentlich kleiner sein soll, als es oftmals angenommen wird.⁶³⁰

Aufgrund ihrer vielfältigen und außergewöhnlichen Eigenschaften werden funktionalisierte Azulenverbindungen in einem breiten Anwendungsbereich eingesetzt, wie z. B. für die Herstellung von Flüssigkristallen,⁶³¹⁻⁶³³ organischen Feldeffekttransistoren⁶³⁴⁻⁶³⁶ und Solarzellen⁶³⁷⁻⁶³⁹ sowie für die Fertigung von elektrochromen⁶⁴⁰⁻⁶⁴² und optisch

nichtlinearen⁶⁴³⁻⁶⁴⁵ Materialien. Die Derivatisierung des Azulens kann an vielen verschiedenen Stellen erfolgen. Während die Positionen (Abbildung 59) mit ungeraden Zahlen (1, 3, 5, 7) eine hohe Elektronendichte aufweisen und bevorzugt von elektrophilen Reagenzien angegriffen werden, zeigen die Positionen mit geraden Zahlen (2, 4, 6, 8) eine Elektronenarmut und sind das Ziel eines nukleophilen Angriffs.⁶²¹ Im Allgemeinen kann die Stelle 1 bzw. 3 am einfachsten funktionalisiert werden.⁶⁴⁶⁻⁶⁴⁸ Nichtsdestotrotz gibt es heutzutage verschiedene Synthesestrategien, um nicht nur 1,3-substituierte⁶⁴⁹⁻⁶⁵¹ Azulverbindungen, sondern auch weitere Azulenderivate herzustellen, welche an der 2-Position^{652,653} oder an diversen Positionen des 7-Rings⁶⁵⁴⁻⁶⁵⁶ funktionalisiert vorliegen. Neben der Synthese von kleinen azulenbasierten Molekülen⁶⁵⁷⁻⁶⁵⁹ werden Azulenderivate auch für die Herstellung von Polymeren,⁶⁶⁰⁻⁶⁶² Nanobändern^{663,664} und MOFs^{665,666} verwendet.

Die verschiedenen Funktionalisierungen können sich enorm auf die elektronischen Eigenschaften des Azulens auswirken. In Abhängigkeit der Substituenten können sich die Energien von S_1 und S_2 und demzufolge die Energiedifferenz $\Delta E(S_2-S_1)$ ändern. So nimmt die Energiedifferenz für 4,6,8-Trimethylazulen einen kleineren Wert und für 1,3-Difluoroazulen einen größeren Wert als für Azulen an. Während die S_2 -Lebensdauer und die Fluoreszenzquantenausbeute ($S_2 \rightarrow S_0$) für das 4,6,8-Trimethylazulen nur etwa ein Hundertstel von denen des Azulens betragen, sind diese für das 1,3-Difluoroazulen hingegen um ein Vielfaches höher. Der strahlungsfreie Zerfall findet dabei in Form einer inneren Konversion (IC) von S_2 zu S_1 statt.^{667,668} Ein anders Verhalten ergibt sich für das 4,6,8-Trimethylazulen bezüglich der Lebensdauer des S_1 -Zustands. Im Gegensatz zum S_2 -Zustand wird eine Verlängerung der Lebensdauer für den S_1 -Zustand um den Faktor 4 verglichen mit Azulen beobachtet.⁶⁶⁹ Neben den Substituenten wird die energetische Lage des Azulens ebenso durch die Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln beeinflusst, was sich wiederum auf die Lebenszeiten von S_1 , S_2 und auf die Fluoreszenzquantenausbeuten auswirkt.⁶⁶⁷⁻⁶⁶⁹

Nicht nur die Energie der angeregten Singulettzustände, sondern auch die der Triplettzustände ist für die Beschreibung von photophysikalischen Prozessen wichtig. So spielt beispielsweise die Größe der Energielücke zwischen S_1 und T_1 bei der Herstellung von OLEDs eine wesentliche Rolle.⁶⁷⁰ Ein großes Problem bei der Entwicklung von OLEDs stellen die niedrige Quantenausbeute und die geringe Effizienz dar. Die interne Quantenausbeute der fluoreszenzemittierenden OLEDs ist auf maximal 25 % begrenzt, da gemäß der Spinstatistik

das Verhältnis zwischen den gebildeten Singulett- und Triplettexzitonen 1:3 beträgt.⁶⁷¹⁻⁶⁷³ Zwar können die phosphoreszierenden OLEDs sowohl Singulett- als auch Triplettexzitonen verwerten, so dass theoretisch eine interne Quanteneffizienz von bis zu 100 % erreicht werden könnte, allerdings werden hierzu Edelmetalle benötigt, was mit hohen Kosten verbunden ist.⁶⁷⁴⁻⁶⁷⁶ Eine vielversprechende und kostengünstige Alternative stellt die Gruppe der sogenannten TADF-Verbindungen (*thermally activated delayed fluorescence*) dar, die für den angeregten Zustand nur eine kleine Singulett-Triplett-Energielücke aufweisen, welche bereits bei Raumtemperatur überwunden werden kann.⁶⁷⁷⁻⁶⁸² Über einen RISC-Mechanismus (*reverse intersystem crossing*) erfolgt die Umwandlung des Triplets in einen angeregten Singulettzustand ($T_1 \rightarrow S_1$), aus welchem die Abregung in den Grundzustand durch Fluoreszenz möglich ist.⁶⁸³ Demnach ist die Modifizierung der Singulett-Triplett-Energielücken für die Entwicklung neuer TADF-Materialien von großem Interesse. So konnte z. B. durch den Einsatz bestimmter Substituenten die Größe der S-T-Lücke beeinflusst werden, was folglich zu einer Veränderung der Quantenausbeuten führt.^{684,685}

Analog zu den TADF-Verbindungen zeigt auch das Azulen eine kleine S_1 - T_1 -Energielücke,⁶⁸⁶ weswegen das Azulen als Modellmolekül für die Berechnungen der Lösungsmittelleffekte herangezogen wurde. Die Lösungsmittelleffekte auf die vertikalen angeregten Zustände wurden nicht nur durch C-PCM erfasst, sondern aufgrund der geringen Atomanzahl konnten diese zusätzlich mittels des ONIOM-Modells berechnet werden, wobei die Resultate beider Modelle miteinander verglichen wurden. Des Weiteren wurde der Lösungsmittelinfluss auf die adiabatischen angeregten Zustände unter Verwendung von C-PCM berechnet. Alle Berechnungen (DFT, TD-DFT, TD-DFT/TDA und ZINDO/S) wurden mit Gaussian 16 (Revision A.03) durchgeführt.⁵¹⁴ Mit TD-DFT wurden die angeregten Singulettzustände und mit TD-DFT/TDA die angeregten Triplettzustände berechnet.

6.1 Vertikale S-T-Energielücke im angeregten Zustand

Im ersten Schritt wurde der Grundzustand des Azulens mit ω B97XD in Kombination mit dem Basissatz 6-31+G(d)^{613,687,688} optimiert. Anschließend wurden die ersten fünf vertikalen angeregten Singulett- und Triplettzustände mit unterschiedlichen Methoden berechnet. Hierbei wurden CAM-B3LYP-D3, ω B97XD und ZINDO/S miteinander verglichen und die Ergebnisse dieser Rechnungen in der Tabelle 56 zusammengefasst. Dabei zeigte sich, dass die Resultate von beiden DFT-Funktionalen auf einem ähnlichen Niveau sind. Die einzige stärkere

Abweichung liegt beim S_5 -Zustand vor, dessen Energie sich bei beiden Methoden um 0.4 eV voneinander unterscheidet. Dies fällt aber nicht so schwer ins Gewicht, da sich der dunkle S_5 -Zustand energetisch oberhalb des hellen Zustands S_4 befindet, der für das ω B97XD-Funktional bei 5.068 eV liegt. Zwar findet auch ein Übergang von S_0 in den S_3 -Zustand bei 4.801 eV statt, jedoch nur mit einer verhältnismäßig schwachen Intensität. Die Oszillatorstärke für S_3 fällt mit einem Wert von 0.078 gering aus. Allerdings sind die Oszillatorstärken für den S_1 - und S_2 -Zustand nochmals deutlich kleiner. Erwartungsgemäß liegen die Triplettzustände energetisch stets unterhalb der Singulettzustände. Die Oszillatorstärken betragen alle null, da der Übergang vom Singulettgrundzustand des Azulens in einen angeregten Triplettzustand einen Spinwechsel zur Folge hat, welcher aber gegen die Spinauswahlregel verstößt.

Tabelle 56: Vergleich der vertikalen Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Symmetrien für die ersten fünf Singulett- (TD-DFT) und Triplettzustände (TD-DFT/TDA) von Azulen sowie für die S-T-Energielücken für S_1 - S_4 mit den jeweiligen zugehörigen Triplettzuständen der gleichen Symmetrie T_X im Vakuum.

Vakuum Zustand	CAM-B3LYP-D3/6-31+G(d)			ω B97XD/6-31+G(d)			ZINDO/S		
	E [eV]	f_{osz}	Sym.	E [eV]	f_{osz}	Sym.	E [eV]	f_{osz}	Sym.
S_1	2.401	0.008	$1B_2$	2.406	0.008	$1B_2$	2.124	0.023	$1B_2$
S_2	3.765	0.003	$2A_1$	3.767	0.004	$2A_1$	3.224	0.036	$2A_1$
S_3	4.798	0.079	$2B_2$	4.801	0.078	$2B_2$	4.158	0.231	$2B_2$
S_4	5.049	1.149	$3A_1$	5.068	1.150	$3A_1$	4.489	1.639	$3A_1$
S_5	5.263	0.000	$1A_2$	5.664	0.000	$1A_2$	5.133	0.001	$1B_1$
T_1	2.038	0.000	$1B_2$	2.055	0.000	$1B_2$	1.085	0.000	$2A_1$
T_2	2.449	0.000	$2A_1$	2.513	0.000	$2A_1$	1.710	0.000	$1B_2$
T_3	2.863	0.000	$3A_1$	2.899	0.000	$3A_1$	2.248	0.000	$3A_1$
T_4	3.924	0.000	$2B_2$	3.955	0.000	$2B_2$	3.112	0.000	$2B_2$
T_5	4.742	0.000	$3B_2$	4.771	0.000	$3B_2$	3.632	0.000	$3B_2$
S_1-T_X	0.363	0.008	$1B_2$	0.351	0.008	$1B_2$	0.414	0.023	$1B_2$
S_2-T_X	1.316	0.003	$2A_1$	1.254	0.004	$2A_1$	2.139	0.036	$2A_1$
S_3-T_X	0.874	0.079	$2B_2$	0.846	0.078	$2B_2$	1.046	0.231	$2B_2$
S_4-T_X	2.186	1.149	$3A_1$	2.169	1.150	$3A_1$	2.241	1.639	$3A_1$

Die mit ZINDO/S berechneten angeregten Zustände unterscheiden sich stark von denen, die mit CAM-B3LYP-D3 oder ω B97XD berechnet worden sind. Besonders auffällig ist die große Abweichung aller Anregungsenergien, wie z. B. bei S_3 um fast 0.7 eV. Darüber hinaus ist teilweise die energetische Reihenfolge der Zustände anders, was anhand der unterschiedlichen Anregungssymmetrien ersichtlich ist. Die Unterschiede zwischen den DFT-Funktionalen und ZINDO/S für die S-T-Energielücken sind mit Ausnahme für S_2-T_X (fast 1 eV Abweichung) weniger stark ausgeprägt. Die S_4-T_X -Energielücke für den hellen Zustand S_4

wird von allen getesteten Methoden gleichwertig beschrieben und ist mit 2.2 eV gegenüber den anderen S-T-Energielücken vergleichsweise groß.

Aufgrund der höheren Zuverlässigkeit von ω B97XD gegenüber ZINDO/S und der Tatsache, dass mit DFT auch angeregte Zustände optimiert werden können, wurde für die weiteren Berechnungen das ω B97XD-Funktional verwendet. Im nächsten Schritt wurde die Basissatzabhängigkeit überprüft, indem statt 6-31+G(d) größere Basissätze benutzt wurden (Tabelle 57). Dabei zeigt sich, dass bei einer Erweiterung des Basissatzes, wie beispielsweise bei 6-311++G(d,p)^{518,519,613,687} oder 6-31++G(d,p),^{613,687,688} sich im Wesentlichen nur die Energien des dunklen S₅-Zustands um bis zu 0.4 eV ändern. Für die ersten vier angeregten Zustände von Azulen sind hingegen keine nennenswerten Unterschiede zu beobachten. Demzufolge wurde für die darauffolgenden Rechnungen weiterhin der Basissatz 6-31+G(d) eingesetzt.

Tabelle 57: Vergleich der vertikalen Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Symmetrien für die ersten fünf Singulett- (TD-DFT) und Triplettzustände (TD-DFT/TDA) von Azulen sowie für die S-T-Energielücken für S₁-S₄ mit den jeweiligen zugehörigen Triplettzuständen der gleichen Symmetrie T_X im Vakuum.

Vakuum	ω B97XD/6-31++G(d,p)			ω B97XD/6-311+G(d)			ω B97XD/6-311++G(d,p)		
Zustand	E [eV]	f_{OSZ}	Sym.	E [eV]	f_{OSZ}	Sym.	E [eV]	f_{OSZ}	Sym.
S ₁	2.400	0.008	1B ₂	2.413	0.008	1B ₂	2.407	0.008	1B ₂
S ₂	3.761	0.004	2A ₁	3.761	0.003	2A ₁	3.754	0.003	2A ₁
S ₃	4.791	0.078	2B ₂	4.802	0.076	2B ₂	4.790	0.077	2B ₂
S ₄	5.057	1.149	3A ₁	5.073	1.141	3A ₁	5.058	1.139	3A ₁
S ₅	5.278	0.000	1A ₂	5.569	0.000	1A ₂	5.315	0.000	1A ₂
T ₁	2.051	0.000	1B ₂	2.061	0.000	1B ₂	2.058	0.000	1B ₂
T ₂	2.509	0.000	2A ₁	2.530	0.000	2A ₁	2.525	0.000	2A ₁
T ₃	2.894	0.000	3A ₁	2.905	0.000	3A ₁	2.901	0.000	3A ₁
T ₄	3.949	0.000	2B ₂	3.958	0.000	2B ₂	3.950	0.000	2B ₂
T ₅	4.766	0.000	3B ₂	4.782	0.000	3B ₂	4.778	0.000	3B ₂
S ₁ -T _X	0.349	0.008	1B ₂	0.352	0.008	1B ₂	0.349	0.008	1B ₂
S ₂ -T _X	1.252	0.004	2A ₁	1.231	0.003	2A ₁	1.229	0.003	2A ₁
S ₃ -T _X	0.842	0.078	2B ₂	0.844	0.076	2B ₂	0.84	0.077	2B ₂
S ₄ -T _X	2.163	1.149	3A ₁	2.168	1.141	3A ₁	2.157	1.139	3A ₁

6.2 Lösungsmiteleinfluss auf vertikale S-T-Lücke im angeregten Zustand

6.2.1 Implizites Lösungsmittelmodell (C-PCM)

Um den Lösungsmiteleinfluss auf das Azulen miteinzubeziehen, wurde die C-PCM-Methode verwendet. Es wurde zuerst analysiert, inwieweit sich die energetischen Lagen und die Oszillatorstärken der angeregten Zustände verändern, sobald die Werte für die statische (ϵ_{stat})

oder dynamische (ϵ_∞) Dielektrizitätskonstante schrittweise erhöht werden. Dabei wurden als erstes die Werte für ϵ_{stat} von 1 (Vakuum) auf 80 (\approx Wasser) erhöht und die Ergebnisse für S_1 - S_4 und für T_1 - T_4 in der Tabelle 58 zusammengefasst. Es findet für die Zustände S_1 - S_4 und T_1 - T_4 ein beschränktes Wachstum statt. So nehmen die Anregungsenergien um 0.05-0.07 eV zu, wobei der stärkste Anstieg bereits für ϵ_{stat} -Werte zwischen 1 und 10 zu beobachten ist. Die Oszillatorstärken für die Singulettzustände werden von der statischen Dielektrizitätskonstante in einer Größenordnung von bis zu 0.003 lediglich marginal beeinflusst.

Tabelle 58: Abhängigkeit der vertikalen Anregungsenergien sowie der Oszillatorstärken für S_1 - S_4 (TD-DFT) und T_1 - T_4 (TD-DFT/TDA) von der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} für ω B97XD/6-31+G(d) unter Verwendung von C-PCM. S_0 wurde im Vakuum optimiert.

C-PCM	E [eV]				f_{Osz}			
ϵ_{stat}	S_1 (1B ₂)	S_2 (2A ₁)	S_3 (2B ₂)	S_4 (3A ₁)	S_1 (1B ₂)	S_2 (2A ₁)	S_3 (2B ₂)	S_4 (3A ₁)
1	2.406	3.767	4.801	5.068	0.008	0.004	0.078	1.151
2	2.431	3.790	4.822	5.081	0.008	0.003	0.077	1.149
4	2.447	3.805	4.836	5.090	0.009	0.003	0.077	1.149
6	2.453	3.811	4.842	5.093	0.009	0.003	0.077	1.148
8	2.456	3.814	4.845	5.094	0.009	0.003	0.077	1.148
10	2.458	3.816	4.846	5.095	0.009	0.003	0.077	1.148
20	2.462	3.820	4.850	5.097	0.009	0.003	0.076	1.148
40	2.465	3.822	4.852	5.098	0.009	0.003	0.076	1.148
80	2.466	3.823	4.853	5.099	0.009	0.003	0.076	1.148
C-PCM	E [eV]				f_{Osz}			
ϵ_{stat}	T_1 (1B ₂)	T_2 (2A ₁)	T_3 (3A ₁)	T_4 (2B ₂)	T_1 (1B ₂)	T_2 (2A ₁)	T_3 (3A ₁)	T_4 (2B ₂)
1	2.055	2.513	2.899	3.955	0.000	0.000	0.000	0.000
2	2.078	2.535	2.922	3.978	0.000	0.000	0.000	0.000
4	2.092	2.549	2.938	3.993	0.000	0.000	0.000	0.000
6	2.098	2.554	2.943	3.999	0.000	0.000	0.000	0.000
8	2.101	2.557	2.946	4.002	0.000	0.000	0.000	0.000
10	2.102	2.559	2.948	4.004	0.000	0.000	0.000	0.000
20	2.106	2.562	2.952	4.008	0.000	0.000	0.000	0.000
40	2.108	2.564	2.954	4.010	0.000	0.000	0.000	0.000
80	2.109	2.565	2.955	4.011	0.000	0.000	0.000	0.000

Da die Anregungsenergien sowohl für die Singulett- als auch für die Triplettzustände mit steigendem ϵ_{stat} -Wert zunehmen, sind die Auswirkungen auf die S-T-Energielücken sehr begrenzt (Tabelle 59). So nimmt die S_4 - T_3 -Energielücke um nur 0.03 eV ab, wobei der Einfluss auf die S-T-Energielücken für die ersten drei angeregten Singulettzustände noch geringer ausfällt.

Tabelle 59: Abhängigkeit der vertikalen S-T-Energielücken von der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} für $\omega\text{B97XD/6-31+G(d)}$ unter Verwendung von C-PCM. S_0 wurde im Vakuum optimiert.

C-PCM	E [eV]			
	ϵ_{stat}	$S_1\text{-}T_1$ ($1B_2$)	$S_2\text{-}T_2$ ($2A_1$)	$S_3\text{-}T_4$ ($2B_2$)
1	0.351	1.254	0.846	2.169
2	0.353	1.255	0.844	2.159
4	0.355	1.256	0.843	2.152
6	0.355	1.257	0.843	2.150
8	0.355	1.257	0.843	2.148
10	0.356	1.257	0.842	2.147
20	0.356	1.258	0.842	2.145
40	0.357	1.258	0.842	2.144
80	0.357	1.258	0.842	2.144

Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich, wenn die dynamische Dielektrizitätskonstante ϵ_{∞} erhöht wird. Die zugehörigen Resultate sind für $S_1\text{-}S_4$ in der Tabelle 60 aufgelistet. Im Gegensatz zur statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} erfolgt bei der Erhöhung der ϵ_{∞} -Werte von 1 (Vakuum) auf 2.6 ($\approx \text{CS}_2$) keine Zunahme, sondern eine Abnahme der Anregungsenergien, welche stark von der Oszillatorstärke abhängt. Ab einem Wert von $\epsilon_{\infty} = 2.0$ ändert sich sogar die energetische Reihenfolge der Zustände mit $2B_2$ - und $3A_1$ -Symmetrie.

Tabelle 60: Abhängigkeit der vertikalen Anregungsenergien $S_1\text{-}S_4$ (TD-DFT) und der Oszillatorstärken von der dynamischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{∞} für $\omega\text{B97XD/6-31+G(d)}$ unter Verwendung von C-PCM. S_0 wurde im Vakuum optimiert.

C-PCM	E [eV]				f_{Osz}			
	ϵ_{∞}	S_1 ($1B_2$)	S_2 ($2A_1$)	S_3 ($2B_2$)	S_4 ($3A_1$)	S_1 ($1B_2$)	S_2 ($2A_1$)	S_3 ($2B_2$)
1.0	2.406	3.767	4.801	5.068	0.008	0.004	0.078	1.151
1.2	2.402	3.760	4.788	4.969	0.009	0.004	0.091	1.222
1.4	2.399	3.755	4.777	4.893	0.010	0.005	0.101	1.275
1.6	2.396	3.751	4.769	4.833	0.011	0.006	0.111	1.317
1.8	2.394	3.748	4.762	4.785	0.012	0.007	0.119	1.351
2.0	2.392	3.745	4.756	4.746	0.012	0.008	0.126	1.379
2.2	2.391	3.743	4.751	4.712	0.013	0.009	0.132	1.402
2.4	2.390	3.741	4.747	4.684	0.013	0.009	0.138	1.420
2.6	2.389	3.739	4.743	4.660	0.014	0.010	0.142	1.437

Bei geringen Oszillatorstärken ($S_1\text{-}S_3$) ist der Einfluss der dynamischen Dielektrizitätskonstante sehr begrenzt, so dass sich die Anregungsenergien bloß minimal ändern (0.02-0.07 eV). Für den hellen Singulettzustand ($f_{\text{Osz}} > 1$) mit der Symmetrie $3A_1$ reduziert sich die Anregungsenergie von 5.068 eV ($\epsilon_{\infty} = 1.0$) auf 4.660 eV ($\epsilon_{\infty} = 2.6$), was einer Differenz von ca.

0.4 eV entspricht. Gleichzeitig kommt es zu einer Vergrößerung der Oszillatorstärken von 1.151 auf 1.437. Die angeregten Triplettzustände werden durch eine Erhöhung des ϵ_∞ -Wertes von 1.0 auf 2.6 in keiner Weise beeinflusst, d. h. es finden keine Änderungen der Anregungsenergien und der Oszillatorstärken statt (Tabelle 61).

Tabelle 61: Abhängigkeit der vertikalen Anregungsenergien T_1 - T_4 (TD-DFT/TDA) und der Oszillatorstärken von der dynamischen Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ für ω B97XD/6-31+G(d) unter Verwendung von C-PCM. S_0 wurde im Vakuum optimiert.

C-PCM ϵ_∞	E [eV]				f_{Osz}			
	T_1 (1B ₂)	T_2 (2A ₁)	T_3 (3A ₁)	T_4 (2B ₂)	T_1 (1B ₂)	T_2 (2A ₁)	T_3 (3A ₁)	T_4 (2B ₂)
1.0-2.6	2.055	2.513	2.899	3.955	0.000	0.000	0.000	0.000

Da die dynamische Dielektrizitätskonstante eine starke Absenkung der Anregungsenergie für den hellen Singulettzustand 3A₁ hervorruft und der symmetrieäquivalente Triplettzustand energetisch unverändert bleibt, findet folglich eine starke Abnahme der S_4 - T_3 -Lücke (3A₁) statt (Tabelle 62). Im Vakuum beträgt diese noch 2.169 eV und sinkt bei $\epsilon_\infty = 2.6$ um rund 0.4 eV auf nur noch 1.761 eV. Die Auswirkungen auf die anderen S-T-Lücken sind wesentlich geringer.

Tabelle 62: Abhängigkeit der vertikalen S-T-Energielücken von der dynamischen Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ für ω B97XD/6-31+G(d) unter Verwendung von C-PCM. S_0 wurde im Vakuum optimiert.

C-PCM ϵ_∞	E [eV]			
	S_1 - T_1 (1B ₂)	S_2 - T_2 (2A ₁)	S_3 - T_4 (2B ₂)	S_4 - T_3 (3A ₁)
1.0	0.351	1.254	0.846	2.169
1.2	0.347	1.247	0.833	2.070
1.4	0.344	1.242	0.822	1.994
1.6	0.341	1.238	0.814	1.934
1.8	0.339	1.235	0.807	1.886
2.0	0.337	1.232	0.801	1.847
2.2	0.336	1.230	0.796	1.813
2.4	0.335	1.228	0.792	1.785
2.6	0.334	1.226	0.788	1.761

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mit steigendem ϵ_{stat} -Wert eine leichte Zunahme der Anregungsenergien für S_1 - S_4 und T_1 - T_4 erfolgt, welche unabhängig von den Oszillatorstärken der Zustände ist. Die Auswirkungen auf die S-T-Energielücken sind dabei äußerst schwach. Ein steigender ϵ_∞ -Wert bewirkt hingegen eine Abnahme der Anregungsenergien (S_1 - S_4) und der S-T-Energielücken, welche für die dunklen Zuständen ($f_{Osz} \approx 0$) gering ausfällt, aber dafür bei den hellen Zuständen sehr ausgeprägt ist.

Demzufolge spielt bei vertikalen Anregungsprozessen die dynamische Dielektrizitätskonstante in der C-PCM-Methode die wesentliche Rolle. Dies lässt sich ebenfalls beim Vergleich der berechneten Anregungsenergien von Azulen in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 63) gegenüber im Vakuum erkennen. Zwar ist das Azulen in Wasser praktisch unlöslich, aber aufgrund des sehr hohen ϵ_{stat} -Wertes ist es für eine theoretische Berechnung der Lösungsmittelleffekte von großem Interesse. So hat Wasser den höchsten ϵ_{stat} -Wert und zugleich den kleinsten ϵ_{∞} -Wert unter den getesteten Lösungsmitteln, so dass für alle Anregungen die höchsten Energien erhalten werden. Nichtsdestotrotz wird ausgehend vom Vakuumwert immer noch eine deutliche Abnahme der Anregungsenergie des hellen Zustands ($3A_1$) von 5.068 eV (Vakuum) auf 4.809 eV berechnet, da der Effekt der dynamischen Dielektrizitätskonstante den der statischen Dielektrizitätskonstante überwiegt. In Benzol wird der helle Zustand des Azulens noch weiter um ca. 0.1 eV auf 4.713 eV herabgesenkt, da die dynamische Dielektrizitätskonstante von Benzol größer als die von Wasser ist. Dies führt dazu, dass die S-T-Energielücke zwischen den $3A_1$ -Zuständen in Benzol mit 1.793 eV den niedrigsten Wert zeigt. Mit abnehmendem ϵ_{∞} -Wert nimmt die S-T-Energielücke in Dichlormethan (1.819 eV) bzw. Wasser (1.865 eV) weiter zu. Zwischen den Lösungsmitteln Benzol und Wasser fällt der energetische Abstand mit ca. 0.03 eV für die Zustände $1B_2$ und $2A_1$ vergleichsweise klein aus, da diese nur eine geringe Oszillatorstärke aufweisen.

Tabelle 63: Vergleich der mit ω B97XD/6-31+G(d) berechneten vertikalen Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Symmetrien für die ersten vier Singulett- (TD-DFT) und Triplettzustände (TD-DFT/TDA) von Azulen in Benzol, Dichlormethan und Wasser (C-PCM). Zusätzlich wurden die S-T-Energielücken für S_1 - S_4 mit den jeweiligen zugehörigen Triplettzuständen der gleichen Symmetrie T_X berechnet. S_0 wurde ebenfalls mit C-PCM optimiert.

C-PCM	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴			Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			Wasser ($\epsilon_{\text{stat}} = 78.355$; $\epsilon_{\infty} = 1.778$) ⁵¹⁴			
	Zustand	E [eV]	f_{OSZ}	Sym.	E [eV]	f_{OSZ}	Sym.	E [eV]	f_{OSZ}	Sym.
	S_1	2.409	0.013	$1B_2$	2.426	0.013	$1B_2$	2.435	0.013	$1B_2$
	S_2	3.764	0.008	$2A_1$	3.784	0.007	$2A_1$	3.794	0.006	$2A_1$
	S_3	4.713	1.403	$3A_1$	4.757	1.375	$3A_1$	4.809	0.113	$2B_2$
	S_4	4.771	0.131	$2B_2$	4.795	0.123	$2B_2$	4.809	1.339	$3A_1$
	T_1	2.073	0.000	$1B_2$	2.087	0.000	$1B_2$	2.092	0.000	$1B_2$
	T_2	2.533	0.000	$2A_1$	2.551	0.000	$2A_1$	2.557	0.000	$2A_1$
	T_3	2.920	0.000	$3A_1$	2.938	0.000	$3A_1$	2.944	0.000	$3A_1$
	T_4	3.979	0.000	$2B_2$	4.001	0.000	$2B_2$	4.009	0.000	$2B_2$
	S_1 - T_X	0.336	0.013	$1B_2$	0.339	0.013	$1B_2$	0.343	0.013	$1B_2$
	S_2 - T_X	1.231	0.008	$2A_1$	1.233	0.007	$2A_1$	1.237	0.006	$2A_1$
	S_3 - T_X	1.793	1.403	$3A_1$	1.819	1.375	$3A_1$	0.800	0.113	$2B_2$
	S_4 - T_X	0.792	0.131	$2B_2$	0.794	0.123	$2B_2$	1.865	1.339	$3A_1$

6.2.2 Explizites Lösungsmittelmodell

Im Folgenden wurde das Lösungsmittel in einem expliziten Modell berücksichtigt. Als Lösungsmittel wurden Benzol und Wasser verwendet. Um eine sinnvolle Anordnung der Lösungsmittelmoleküle um das Azulen zu gewährleisten, wurde zuerst eine Molekulardynamiksimulation durchgeführt. Hierzu wurde mit Hilfe des Programmpakets Packmol⁶⁸⁹ das Azulen, umgeben von 434 Benzol- oder 2138 Wassermolekülen, in die Mitte eines Würfels mit der Kantenlänge von 40 Å platziert. Die gewählte Anzahl der Lösungsmittelmoleküle entspricht in etwa der Dichte des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Unter *periodic boundary conditions* wurde eine MD-Simulation mit dem Programmpaket AMBER⁶⁹⁰ und dem Kraftfeld ff14SB³¹⁹ durchgeführt. Innerhalb der ersten 100 MD-Schritte (100 ps) wurde das System von 0 K auf die Endtemperatur von 300 K erhitzt, welche im Anschluss für die nächsten 1000 MD-Schritte (10 ns) konstant gehalten wurde. Die Abbildung 60 zeigt einen zufällig ausgewählten MD-Schritt aus der MD-Simulation von Azulen in Benzol (MD-Schritt 1000) bzw. Wasser (MD-Schritt 300).

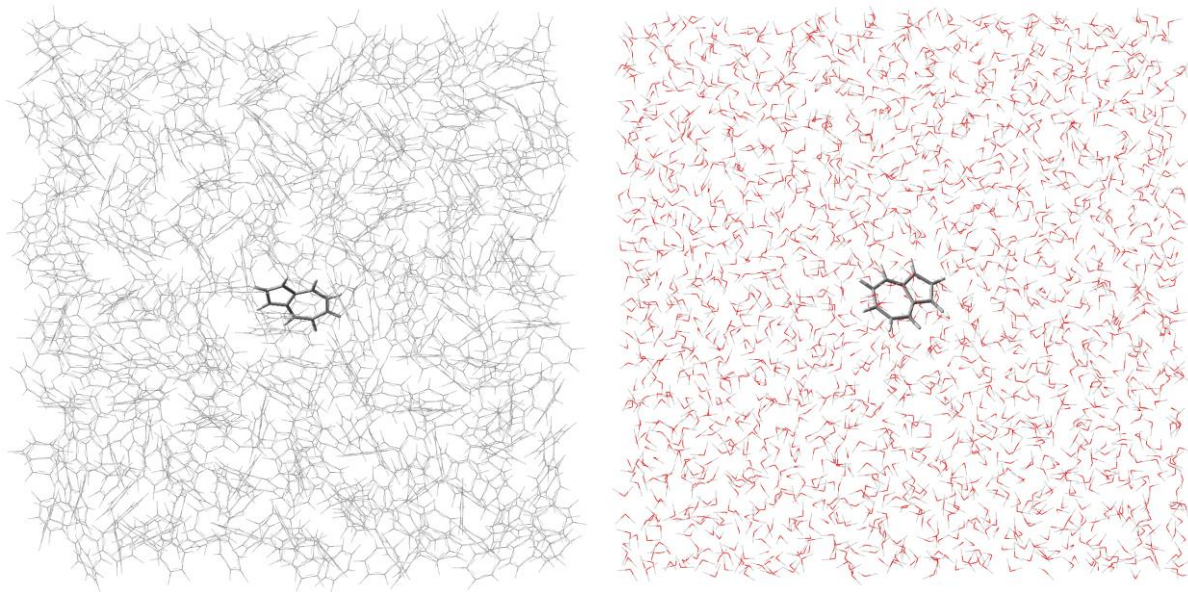


Abbildung 60: AMBER-MD-Simulation von Azulen mit 434 Benzolmolekülen für den MD-Schritt 1000 (*links*) und von Azulen mit 2138 Wassermolekülen für den MD-Schritt 300 (*rechts*) in einem Würfel der Kantenlänge 40 Å.

Nach der MD-Simulation wurden als nächstes alle Lösungsmittelmoleküle entfernt, die weiter als 12 Å vom Azulen entfernt waren. Für die restlichen Moleküle wurde eine ONIOM-EE(QM/MM)-Optimierung durchgeführt. Alle Atompositionen der Lösungsmittelmoleküle, welche sich außerhalb von 6 Å um das Azulen befanden, wurden fixiert. Die Berechnung der Lösungsmittelmoleküle erfolgte mit dem Kraftfeld ff14SB (*low-level*) und die

des Azulens (*model*) mit ω B97XD/6-31+G(d) (*high-level*). Nach der Optimierung wurden alle zuvor fixierten Lösungsmittelmoleküle entfernt (Abbildung 61), um die Rechenzeit zur Berechnung der angeregten Zustände möglichst gering zu halten. Darüber hinaus ist auch aufgrund ihrer großen Entfernung zum Azulen der Einfluss auf die angeregten Zustände relativ schwach ausgeprägt.

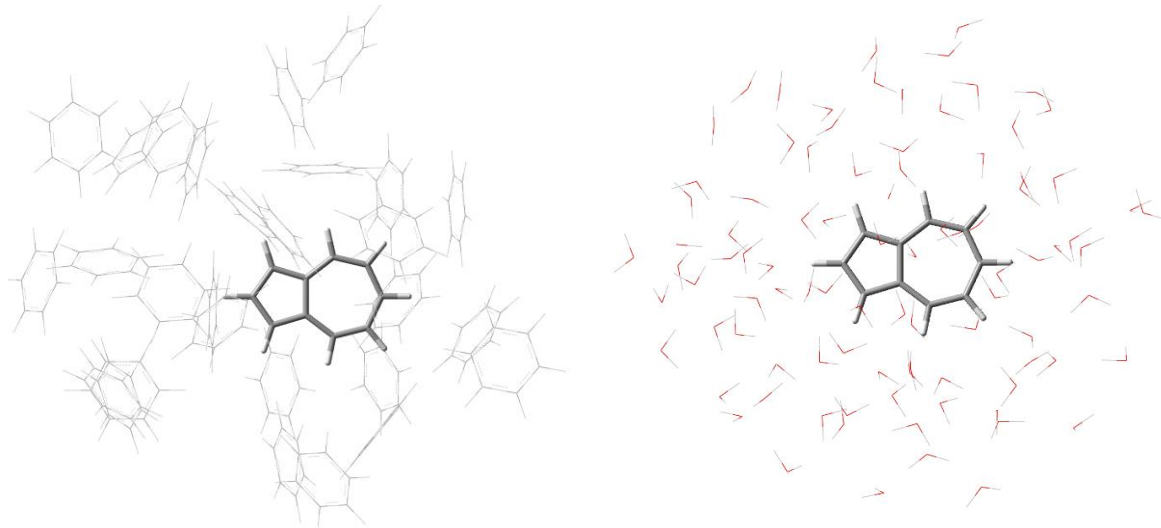


Abbildung 61: Azulen, umgeben von einer 6 Å-dicken Schicht aus Benzolmolekülen (MD-Schritt 1000; *links*) und Wassermolekülen (MD-Schritt 300; *rechts*).

Anschließend wurden die ersten vier angeregten Singulett- und Triplettzustände sowie die zugehörigen S-T-Energielücken für die jeweiligen Azulen-Lösungsmittel-Systeme mit ω B97XD/6-31+G(d) berechnet. Die Ergebnisse für die angeregten Zustände von Azulen im expliziten Lösungsmittel wurden mit denen des impliziten Lösungsmittels (C-PCM) und mit denen des Vakuums in der Tabelle 64 verglichen. Analog zur C-PCM-Variante wird im Falle des expliziten Lösungsmittels eine energetische Absenkung des Singulettzustands mit der größten Oszillatorstärke S_{hell} beobachtet, wobei die Energieabnahme schwächer ausfällt. Im expliziten Lösungsmittelmodell ist die Anregungsenergie für das Benzolsystem um 0.075 eV und für das Wassersystem um 0.096 eV höher als bei C-PCM. Dennoch bleibt der energetische Trend bei beiden verschiedenen Lösungsmittelmethoden erhalten, woraus folgt, dass Benzol im Vergleich zu Wasser eine stärkere Absenkung der Anregungsenergie bewirkt. Interessanterweise unterscheidet sich die energetische Reihenfolge von S_{hell} bei Benzol in beiden Lösungsmittelmodellen. Während im impliziten Lösungsmittelmodell S_{hell} mit einer Anregungsenergie von 4.713 eV den 3. AZ darstellt, entspricht die energetische Reihenfolge im expliziten Lösungsmittel der energetischen Reihenfolge im Vakuum, d. h. S_{hell} stellt den 4. AZ dar. Ein weiterer auffälliger Unterschied von S_{hell} bei beiden Lösungsmittelmodellen ist

das ungleiche Verhalten bei der Oszillatorstärke. Bei Vakuum hat f_{osz} einen Wert von 1.150, welcher in der C-PCM-Methode für Benzol auf 1.403 und für Wasser auf 1.339 vergrößert wird. Dagegen zeigt sich in den expliziten Lösungsmittelmodellen ein gegenläufiger Trend, bei dem die Oszillatorstärke abnimmt und nur noch 0.762 für Benzol und 1.039 für Wasser beträgt. Die S-T-Energielücken weisen für beide Lösungsmittelmodelle ähnliche Werte auf. Einzige größere Ausnahme ist die $S_{hell}-T_X$ -Lücke, welche im expliziten Lösungsmittelmodell bei Benzol um 0.097 eV und bei Wasser um 0.112 eV größer ausfällt als bei der C-PCM-Variante.

Tabelle 64: Vergleich der mit $\omega B97XD/6-31+G(d)$ berechneten vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken für S_1-S_4 (TD-DFT) und T_1-T_4 (TD-DFT/TDA) von Azulen in Benzol (MD-Schritt 1000) und Wasser (MD-Schritt 300) mit der C-PCM-Variante und Vakuum. Zusätzlich wurden die S-T-Energielücken für S_1-S_4 mit den jeweiligen zugehörigen Triplettzuständen der gleichen Symmetrie T_X berechnet.

	Explizites LM				Implizites LM (C-PCM)				Kein LM	
	Benzol		Wasser		Benzol		Wasser		Vakuum	
	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}
S_1	2.395	0.010	2.371	0.010	2.409	0.013	2.435	0.013	2.406	0.008
S_2	3.736	0.004	3.774	0.003	3.764	0.008	3.794	0.006	3.767	0.004
S_3	4.730	0.216	4.819	0.067	4.713	1.403	4.809	0.113	4.801	0.078
S_4	4.788	0.762	4.905	1.039	4.771	0.131	4.809	1.339	5.068	1.150
T_1	2.051	0.000	2.017	0.000	2.073	0.000	2.092	0.000	2.055	0.000
T_2	2.520	0.000	2.545	0.000	2.533	0.000	2.557	0.000	2.513	0.000
T_3	2.898	0.000	2.928	0.000	2.920	0.000	2.944	0.000	2.899	0.000
T_4	3.951	0.000	4.038	0.000	3.979	0.000	4.009	0.000	3.955	0.000
S_1-T_X	0.344	0.010	0.354	0.010	0.336	0.013	0.343	0.013	0.351	0.008
S_2-T_X	1.216	0.004	1.229	0.003	1.231	0.008	1.237	0.006	1.254	0.004
S_3-T_X	0.779	0.216	0.781	0.067	1.793	1.403	0.800	0.113	0.846	0.078
S_4-T_X	1.890	0.762	1.977	1.039	0.792	0.131	1.865	1.339	2.169	1.150

Die Berechnung des Azulens im expliziten Lösungsmittel ist sehr rechenintensiv, da nicht nur für das Azulen, sondern für das gesamte System der Basissatz 6-31+G(d) verwendet wurde. Eine Möglichkeit die Rechenzeit drastisch zu minimieren, ist die Berechnung der angeregten Zustände mit Hilfe von ONIOM-ME(QM1/QM2). Dabei wird das Azulen (QM1_{high} (*model*)) weiterhin mit dem Basissatz 6-31+G(d) berechnet, während die Lösungsmittelmoleküle (QM2_{low} (*real*)) mit einem verkleinerten Basissatz berechnet werden. Das Ziel ist es einen möglichst kleinen Basissatz für die *low-level*-Berechnung zu bestimmen, der aber immer noch die Wechselwirkungen zwischen dem Azulen und den Lösungsmittelmolekülen ausreichend beschreibt. Um die Qualität der Basissätze zu überprüfen, werden die Resultate der ONIOM-Rechnungen mit denen der Referenzsysteme verglichen. Als jeweiliges Referenzsystem dient hierbei das explizite Lösungsmittelmodell von Azulen in Benzol bzw.

Wasser (Tabelle 64, links). Die ONIOM-Energien und ONIOM-Oszillatorstärken wurden mithilfe der Gleichung (217) bzw. (220) berechnet und sind für das Azulen-Benzol-System in der Tabelle 65 aufgelistet.

Tabelle 65: Vergleich der mit ONIOM-ME(QM1/QM2) berechneten vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken für die ersten vier Singulettzustände von Azulen in Benzol für den MD-Schritt 1000. Das *model*-System bezeichnet das Azulen; das *real*-System umfasst das Azulen und alle Benzolmoleküle. QM1_{high} (*model*) wurde immer mit ω B97XD/6-31+G(d) berechnet. QM2_{low} (*real*) und QM2_{low} (*model*) wurden ebenfalls mit ω B97XD berechnet, wobei der Basissatz schrittweise vergrößert wurde: STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d).

Benzol (1000) ω B97XD		QM1 _{high} (<i>model</i>) 6-31+G(d)		QM2 _{low} (<i>real</i>)		QM2 _{low} (<i>model</i>)		ONIOM	
QM2 _{low}	S _x	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	\tilde{f}_{ONIOM}
STO-3G	S ₁	2.393	0.008	2.751	0.011	2.738	0.010	2.406	0.009
	S ₂	3.761	0.004	4.548	0.004	4.538	0.004	3.771	0.004
	S ₃	4.798	0.076	5.589	0.080	5.590	0.081	4.797	0.075
	S ₄	5.060	1.147	6.097	1.192	6.210	1.273	4.947	1.066
3-21G	S ₁	2.393	0.008	2.487	0.011	2.472	0.009	2.408	0.010
	S ₂	3.761	0.004	3.956	0.003	3.973	0.003	3.744	0.004
	S ₃	4.798	0.076	4.961	0.091	5.002	0.076	4.757	0.091
	S ₄	5.060	1.147	5.153	0.992	5.411	1.140	4.802	0.999
6-31G	S ₁	2.393	0.008	2.455	0.011	2.449	0.009	2.399	0.010
	S ₂	3.761	0.004	3.899	0.004	3.926	0.003	3.734	0.005
	S ₃	4.798	0.076	4.891	0.099	4.947	0.077	4.742	0.098
	S ₄	5.060	1.147	5.048	0.966	5.339	1.148	4.769	0.965
6-31G(d)	S ₁	2.393	0.008	2.427	0.010	2.420	0.008	2.400	0.010
	S ₂	3.761	0.004	3.793	0.003	3.818	0.003	3.736	0.004
	S ₃	4.798	0.076	4.806	0.093	4.862	0.072	4.742	0.097
	S ₄	5.060	1.147	4.968	0.932	5.256	1.105	4.772	0.974

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anregungsenergien (S₁-S₄) bei QM2_{low} (*real*) und QM2_{low} (*model*) mit zunehmender Größe des Basissatzes von STO-3G bis 6-31G(d) abnehmen. Die Anregungsenergie des S₄-Zustands sinkt für QM2_{low} (*real*) von 6.097 eV auf 4.968 eV um ca. 1.13 eV und für QM2_{low} (*model*) von 6.210 eV auf 5.256 eV um ca. 0.95 eV. Allerdings findet der größte Energiesprung bereits vom Basissatz STO-3G auf den *double-zeta*-Basissatz 3-21G statt. Hierbei sinken die Anregungsenergien für QM2_{low} (*real*) und QM2_{low} (*model*) um ca. 0.94 bzw. 0.80 eV. Der kleine STO-3G-Basissatz überschätzt dabei nicht nur die Anregungsenergien für den S₄-Zustand deutlich, sondern unterschätzt den Einfluss des Benzols auf die angeregten Zustände des Azulens, was anhand des kleinsten energetischen Unterschieds zwischen QM2_{low} (*model*) und QM2_{low} (*real*) ersichtlich ist. Die Anregungsenergie nimmt lediglich von 6.210 eV auf 6.097 eV um ca. 0.11 eV ab. Der größere Basissatz 6-31G umfasst wesentlich mehr Funktionen, so dass die Wechselwirkungen zwischen dem Azulen und dem Benzol

besser beschrieben werden können. Demzufolge sinkt die Anregungsenergie für S_4 von 5.339 eV auf 5.048 eV um ca. 0.29 eV. Durch die Berücksichtigung weiterer Polarisationsfunktionen beim Basissatz 6-31G(d) ist ein weiteres Absinken der Anregungsenergien zu erkennen. So betragen die Anregungsenergien für S_4 im QM2_{low} (*model*) und QM2_{low} (*real*) zwar nur noch 5.256 eV bzw. 4.968 eV, jedoch ergibt deren Differenz den nahezu identischen Wert wie für den kleineren Basissatz 6-31G ohne Polarisationsfunktionen. Demzufolge nehmen die ONIOM-Anregungsenergien von S_4 , wenn der QM2_{low}-Basissatz 6-31G oder 6-31G(d) ist, mit 4.769 eV bzw. 4.772 eV die nahezu identischen Werte an und weichen energetisch nur marginal vom Referenzwert (4.788 eV) ab. Allerdings ist die Abweichung bei den Oszillatorstärken eindeutig ausgeprägter. Im Vergleich zur Referenzrechnung wird bei der ONIOM-Rechnung mit dem QM2_{low}-Basissatz 6-31G eine Abnahme der Oszillatorstärke bei S_3 von 0.216 auf 0.098 und eine Zunahme der Oszillatorstärke bei S_4 von 0.762 auf 0.965 beobachtet. Nichtsdestotrotz zeigen die ONIOM-Rechnungen insbesondere für die Anregungsenergien gute Ergebnisse, vor allem wenn man berücksichtigt, dass die Referenzrechnung rund 50-mal mehr Rechenzeit in Anspruch nimmt als die ONIOM-Rechnung mit dem QM2_{low}-Basissatz 6-31G.

Ähnlich gute Resultate werden für die mit ONIOM berechneten Anregungsenergien von Azulen in Wasser mit den QM2_{low}-Basissätzen 6-31G und 6-31G(d) erhalten (Tabelle 66). Die QM2_{low}-Basissätze STO-3G und 3-21G sind hingegen für die ONIOM-Rechnungen gänzlich ungeeignet, da sich energetisch zwischen den ersten vier angeregten Singulettzuständen von Azulen auch viele weitere Anregungen zwischen verschiedenen Wassermolekülen und Azulen befinden. Ebenso für den QM2_{low}-Basissatz 6-31G tauchen in der QM2_{low} (*real*)-Rechnung drei Anregungen zwischen bestimmten Wassermolekülen und Azulen (4.997 eV, 5.010 eV, 5.046 eV) mit der Oszillatorstärke $f_{Osz} = 0.000$ auf, die aber für die Bestimmung der ONIOM-Anregungsenergien des Azulens nicht weiter berücksichtigt werden. Beim Vergleich der ONIOM-Anregungsenergien und der ONIOM-Oszillatorstärken für die QM2_{low}-Basissätze 6-31G und 6-31G(d) mit den Werten aus der Referenzrechnung (Tabelle 64, *links*) sind nur äußerst kleine Unterschiede ausfindig zu machen. So liegt z. B. die Anregungsenergie des S_{hell} -Zustands für den QM2_{low}-Basissatz 6-31G bei 4.887 eV, während diese in der Referenzrechnung bloß um 0.018 eV höher liegt (4.905 eV). Für die anderen Zustände ist die energetische Abweichung sogar noch geringer.

Tabelle 66: Vergleich der mit ONIOM-ME(QM1/QM2) berechneten vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken für die ersten vier Singulettzustände von Azulen in Wasser für den MD-Schritt 300. Das *model*-System bezeichnet das Azulen; das *real*-System umfasst das Azulen und alle Wassermoleküle. QM1_{high} (*model*) wurde immer mit ω B97XD/6-31+G(d) berechnet. QM2_{low} (*real*) und QM2_{low} (*model*) wurden ebenfalls mit ω B97XD berechnet, wobei die Basissätze 6-31G und 6-31G(d) verwendet wurden.

Wasser (300) ω B97XD		QM1 _{high} (<i>model</i>) 6-31+G(d)		QM2 _{low} (<i>real</i>)		QM2 _{low} (<i>model</i>)		ONIOM	
QM2 _{low}	S _x	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	\tilde{f}_{ONIOM}
6-31G	S ₁	2.385	0.008	2.422	0.011	2.440	0.009	2.367	0.010
	S ₂	3.752	0.003	3.929	0.004	3.917	0.003	3.764	0.004
	S ₃	4.786	0.076	4.965	0.067	4.934	0.076	4.817	0.067
	S ₄	5.048	1.143	5.164	1.107	5.325	1.143	4.887	1.107
6-31G(d)	S ₁	2.385	0.008	2.397	0.010	2.412	0.008	2.370	0.010
	S ₂	3.752	0.003	3.822	0.003	3.810	0.002	3.764	0.004
	S ₃	4.786	0.076	4.874	0.064	4.849	0.072	4.811	0.068
	S ₄	5.048	1.143	5.078	1.065	5.242	1.101	4.884	1.107

Anhand der ONIOM-Methode zur Berechnung der angeregten Zustände von Azulen in Benzol oder Wasser konnte gezeigt werden, dass diese mit einem geeignet großen QM2_{low}-Basissatz (6-31G, 6-31G(d)) gute Ergebnisse bei einem Bruchteil der Rechenzeit liefert. Die kleinen QM2_{low}-Basissätze STO-3G und 3-21G beinhalten jedoch zu wenige Funktionen, um die Anregungsprozesse ausreichend zu beschreiben. Demzufolge sind sie für die Berechnung von angeregten Zuständen mit ONIOM nicht geeignet.

Neben den Auswirkungen der unterschiedlichen Lösungsmittel (Benzol oder Wasser) wurde auch untersucht, inwieweit die relative Anordnung des Lösungsmittels einen Einfluss auf die energetische Lage der angeregten Zustände des Azulens hat. Bei jedem MD-Schritt verändert sich die relative Stellung der Lösungsmittelmoleküle untereinander und zum Azulen. Dies ist z. B. beim Vergleich der Geometrien der MD-Schritte 400, 700 und 1000 für das Azulen in Benzol (Abbildung 62) deutlich sichtbar.

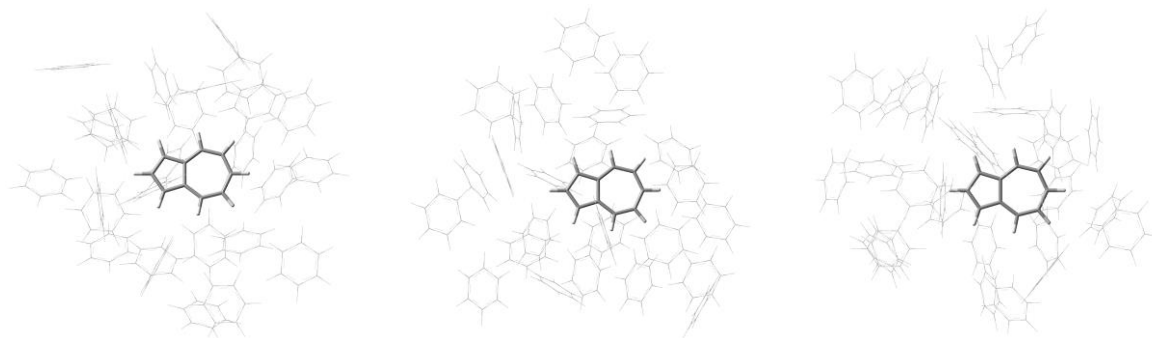


Abbildung 62: Azulen, umgeben von einer 6 Å-dicken Schicht aus Benzolmolekülen für die MD-Schritte 400 (*links*), 700 (*Mitte*) und 1000 (*rechts*).

Die unterschiedliche Anordnung der Benzolmoleküle bedingt eine veränderte Ladungsverteilung, was wiederum einen direkten Einfluss auf die angeregten Zustände des Azulens hat. Um die Größenordnung des Einflusses zu bestimmen, wurden die angeregten Singulettzustände von Azulen für die MD-Schritte 400 und 700 berechnet und diese mit den bereits erwähnten Ergebnissen für den MD-Schritt 1000 verglichen (Tabelle 67).

Tabelle 67: Vergleich der mit ONIOM-ME(QM1/QM2) berechneten vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken für die ersten vier Singulettzustände von Azulen in Benzol für die MD-Schritte 400, 700 und 1000. Das *model*-System bezeichnet das Azulen; das *real*-System umfasst das Azulen und alle Benzolmoleküle. Der QM1_{high} (*model*) wurde mit ω B97XD/6-31+G(d) und QM2_{low} (*real*) bzw. QM2_{low} (*model*) mit ω B97XD/6-31G berechnet.

Benzol ω B97XD		QM1 _{high} (<i>model</i>) 6-31+G(d)		QM2 _{low} (<i>real</i>) 6-31G		QM2 _{low} (<i>model</i>) 6-31G		ONIOM	
MD-Schritt	S _x	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	f_{osz}	E [eV]	\tilde{f}_{ONIOM}
400	S ₁	2.398	0.008	2.472	0.012	2.455	0.009	2.415	0.011
	S ₂	3.763	0.003	3.896	0.004	3.929	0.003	3.730	0.004
	S ₃	4.799	0.077	4.866	0.125	4.948	0.078	4.717	0.124
	S ₄	5.064	1.151	5.018	1.079	5.343	1.151	4.739	1.079
700	S ₁	2.394	0.008	2.471	0.012	2.450	0.009	2.415	0.011
	S ₂	3.761	0.003	3.926	0.003	3.926	0.003	3.761	0.003
	S ₃	4.798	0.077	4.920	0.092	4.947	0.077	4.771	0.092
	S ₄	5.061	1.147	5.063	0.921	5.339	1.147	4.785	0.921
1000	S ₁	2.393	0.008	2.455	0.011	2.449	0.009	2.399	0.010
	S ₂	3.761	0.004	3.899	0.004	3.926	0.003	3.734	0.005
	S ₃	4.798	0.076	4.891	0.099	4.947	0.077	4.742	0.098
	S ₄	5.060	1.147	5.048	0.967	5.339	1.148	4.769	0.966

Im *model*-System wird einzig das Azulen berücksichtigt, während im *real*-System noch zusätzlich alle Benzolmoleküle enthalten sind. Werden ausschließlich die angeregten Zustände des Azulens (*model*-System) betrachtet, so unterscheiden sich diese lediglich um maximal 0.006 eV in ihrer Energie innerhalb der verschiedenen MD-Schritte. Vergleicht man nun die *real*-Systeme untereinander, vergrößern sich die energetischen Abstände um bis zu einer Größenordnung. Für den hellen S₄-Zustand beträgt die maximale Abweichung ca. 0.05 eV (MD-Schritt 400: 5.018 eV und MD-Schritt 700: 5.063 eV). Folglich unterscheiden sich die ONIOM-Energien zwischen den verschiedenen MD-Schritten in einem ähnlichen Ausmaß. Demnach lässt sich festhalten, dass die unterschiedliche Anordnung der Benzolmoleküle einen merklichen Einfluss auf die angeregten Zustände des Azulens hat. Um noch genauere Aussagen über das Ausmaß der Abweichung treffen zu können, müssten für die Bildung eines Durchschnittswertes die angeregten Zustände für viele weitere MD-Schritte berechnet werden, was aber aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

6.3 Lösungsmiteleinfluss auf adiabatische S-T-Lücke im angeregten Zustand

Um die adiabatischen S-T-Energielücken der angeregten Zustände von Azulen bestimmen zu können, müssen diese Zustände optimiert werden. Da aber die Optimierungen der angeregten Zustände im expliziten Lösungsmittelsystem sehr rechenintensiv sind, wurde der Lösungsmiteleinfluss mittels C-PCM bestimmt. Im Folgenden wurden die angeregten adiabatischen Singulettzustände mit ausgeprägter Oszillatorstärke S_{hell} und die symmetrieäquivalenten adiabatischen Triplettzustände T_X für das Vakuumssystem und für die unterschiedlichen Lösungsmittelsysteme berechnet (Tabelle 68).

Tabelle 68: Vergleich der mit $\omega\text{B97XD/6-31+G(d)}$ berechneten adiabatischen und vertikalen Anregungsenergien für S_{hell} (TD-DFT) und T_X (TD-DFT/TDA) von Azulen im Vakuum und in Benzol, Dichlormethan (DCM) und Wasser (C-PCM).

C-PCM	Adiabatische Anregungsenergie E [eV]				Vertikale Anregungsenergie E [eV]			
	Vakuum	Benzol	DCM	Wasser	Vakuum	Benzol	DCM	Wasser
S_{hell}	4.979	4.636	4.388	4.304	5.068	4.713	4.757	4.809
T_X	2.840	2.866	2.888	2.896	2.899	2.920	2.938	2.944
$S_{\text{hell}}-T_X$	2.139	1.770	1.500	1.408	2.169	1.793	1.819	1.865

Erwartungsgemäß sind die adiabatischen Anregungsenergien geringer als die vertikalen Anregungsenergien. Die Größe der Differenz hängt für die S_{hell} -Zustände stark von der statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} des Lösungsmittels ab. Bei Benzol, mit einem verhältnismäßig kleinen ϵ_{stat} -Wert von 2.271, ist die adiabatische im Gegensatz zur vertikalen Anregungsenergie nur um 0.077 eV niedriger. Für Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$) beträgt die Differenz dagegen schon 0.369 eV und für Wasser ($\epsilon_{\text{stat}} = 78.355$) sogar 0.505 eV. Des Weiteren verändert sich auch die energetische Reihenfolge zwischen den adiabatischen und vertikalen Anregungsenergien für die verschiedenen Lösungsmittel. Während die vertikale Anregungsenergie von Azulen im Lösungsmittel Benzol noch den kleinsten Wert (4.713 eV) und im Lösungsmittel Wasser den größten Wert (4.809 eV) von allen getesteten Lösungsmitteln darstellt, ist es im adiabatischen Fall genau entgegengesetzt. Hierbei zeigt Azulen in Benzol die höchste (4.636 eV) und in Wasser die niedrigste Anregungsenergie (4.304 eV). Bei den entsprechenden T_X -Zuständen sind die adiabatischen Anregungsenergien unabhängig vom Lösungsmittel bloß um rund 0.05 eV kleiner als für die vertikalen Anregungsenergien. Dies hat zur Folge, dass die Energietrends für die $S_{\text{hell}}-T_X$ -Energielücken und für die S_{hell} -Zustände identisch sind. Besonders auffällig ist der große $S_{\text{hell}}-T_X$ -Energieunterschied zwischen den adiabatischen und vertikalen Anregungsenergien in

den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Während in Benzol die adiabatische (1.770 eV) und die vertikale (1.793 eV) Anregungsenergie sehr ähnlich sind, offenbart sich in Wasser (1.408 eV bzw. 1.865 eV) ein erheblich größerer Unterschied.

Nachdem die Singulettzustände mit ausgeprägter Oszillatorstärke S_{hell} optimiert worden sind, konnten mittels Frequenzrechnungen von S_0 und S_{hell} die Normalschwingungen über die Diagonalisierung der Hesse-Matrix bestimmt und der $S_0 \rightarrow S_{\text{hell}}$ -Übergang berechnet werden. Die zugehörigen vibronischen Absorptionsspektren von Azulen im Vakuum und in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in der Abbildung 63 dargestellt. Die $S_0 \rightarrow S_{\text{hell}}$ -Anregung mit der höchsten Energie und zugleich niedrigsten Intensität zeigt das Azulen im Vakuum. In der Reihenfolge Benzol, Dichlormethan, Wasser nimmt die Anregungsenergie weiter ab, während die Intensität des Übergangs weiter zunimmt.

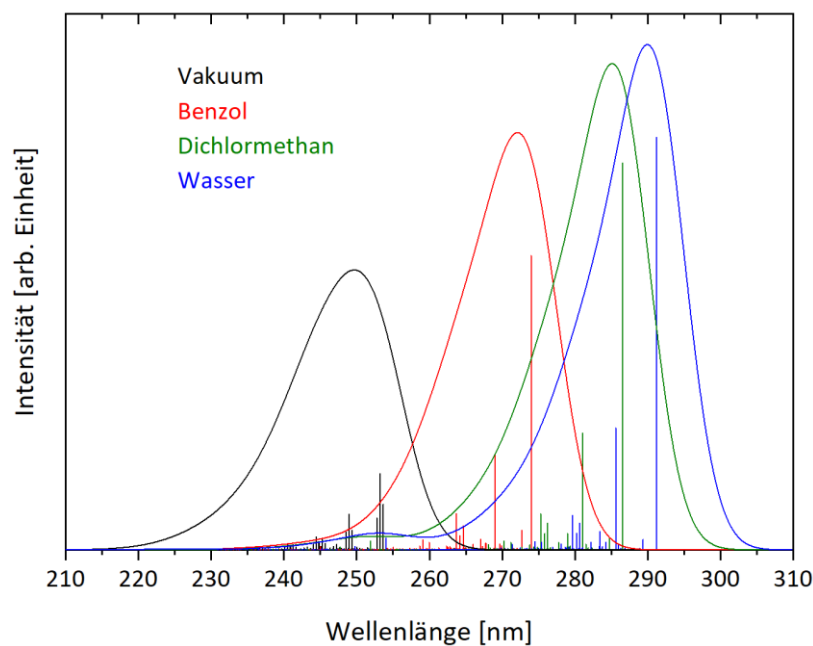


Abbildung 63: Berechnete vibronische Absorptionsspektren ($\omega_{\text{B97XD/6-31+G(d)}}$) von Azulen im Vakuum und in Benzol, Dichlormethan und Wasser (C-PCM) für den Übergang $S_0 \rightarrow S_{\text{hell}}$. Der Gauß-Fit hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von 10 nm.

7 Naphthoquinone

Die Entwicklung von innovativen Wirkstoffen und Medikamenten für die Bekämpfung von Infektionskrankheiten und chronischen Erkrankungen leistet einen wichtigen Beitrag für den medizinischen Fortschritt. Eine wichtige Rolle spielt die Synthese von neuen Inhibitoren, welche die Aktivität von Enzymen hemmen können. Der Inhibitionsmechanismus wird von den Wechselwirkungen zwischen dem Wirkstoff und dem Protein beeinflusst. Eine Vielzahl der Inhibitoren sind relativ kleine Moleküle, die an das Enzym reversibel und nichtkovalent binden.⁶⁹¹ So kann die Hemmung des Enzyms beispielsweise durch Wasserstoffbrücken^{692,693} oder durch hydrophobe Wechselwirkungen^{694,695} erfolgen, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen gebundenem und ungebundenem Zustand bildet.⁶⁹⁶ Alternativ ist ebenfalls eine Inhibition über kovalente Bindungen möglich. Eines der wichtigsten Vertreter der kovalenten Inhibitoren ist Aspirin (Abbildung 64, *links*), welches bestimmte Seringruppen in den Cyclooxygenasen (COX-1, COX-2) acetyliert.^{697,698} Ein weiteres Beispiel ist Penicillin (Abbildung 64, *rechts*), das als β -Lactam-Antibiotikum an die Seringruppen von penicillinbindenden Proteinen (PBP) kovalent bindet und so die Katalyse der Zellwandsynthese verhindert.⁶⁹⁹

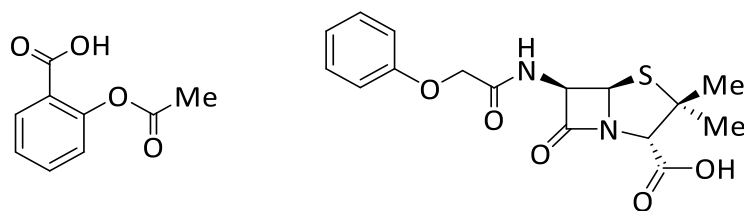


Abbildung 64: Kovalent bindende Wirkstoffe; *links*: Aspirin, *rechts*: Penicillin G.⁷⁰⁰

Trotz ihrer großen Bedeutung gelten kovalent bindende Wirkstoffe angesichts möglicher toxischer Nebenwirkungen oftmals als problematisch.⁷⁰¹⁻⁷⁰⁴ Dennoch ist ein kovalenter Inhibitionsmechanismus gegenüber einer nichtkovalenten Hemmung in einigen Punkten überlegen. Hierzu zählen unter anderem eine verlängerte Wirkungsdauer sowie eine höhere Selektivität und Wirksamkeit.⁷⁰⁰ Dabei lassen sich die Vorteile von kovalenten Inhibitoren noch weiter steigern, indem ihre Reaktivität durch gezielte Modifikationen gesteuert wird. Auf diese Weise kann der Mechanismus der kovalenten Enzymhemmung geändert werden, so dass die Inhibition reversibel anstatt irreversibel ist.⁷⁰⁵⁻⁷⁰⁸ Die Enzymaktivität kann nicht nur durch eine Inhibition, sondern auch durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden. Zwar finden die gewöhnlichen enzymatischen Katalysen im wässrigen Medium statt, jedoch eignen sich organische Lösungsmittel, z. B. für die industrielle Herstellung von bestimmten Verbindungen durch Biokonversionsprozesse, besser, da viele Stoffe in Wasser unlöslich sind

oder das Wasser zu Nebenreaktionen führen kann.⁷⁰⁹ In wasserfreien organischen Lösungsmitteln zeigen die Enzyme im Gegensatz zu wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen keine Denaturierung⁷¹⁰ und behalten demnach ihre ursprüngliche Struktur bei.⁷¹¹⁻⁷¹³ Innerhalb der letzten Jahrzehnte konnten so schon viele enzymatische Katalysen in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden.^{714,715} Die katalytische Aktivität ist zwar in organischen Lösungsmitteln geringer,⁷¹⁶ aber dafür können in einigen Fällen sogar neue enzymatische Reaktionen stattfinden, deren Abläufe im wässrigen Medium nicht möglich wären.⁷¹⁷ Zusätzlich weisen die Enzyme in einem organischen Lösungsmittel im Vergleich zu Wasser eine höhere thermische Stabilität auf.⁷¹⁸⁻⁷²⁰ Außerdem kann je nach Lösungsmittel auch die Enzymspezifität,⁷²¹ wie beispielsweise die Substrat-,^{722,723} Enantio-,^{724,725} Regio-^{726,727} oder Chemoselektivität,^{728,729} beeinflusst werden.

Für die Bekämpfung von vielen Krankheiten ist die kovalente Inhibition von proteolytischen Enzymen,⁷³⁰ insbesondere von Serin-,^{731,732} Threonin-^{733,734} und Cysteinproteasen,^{735,736} von großem Interesse. Hierbei reagiert die elektrophile funktionelle Gruppe des kovalenten Inhibitors mit einer nukleophilen Stelle im Enzym.⁷³⁷ Im Falle der Inhibition von Cysteinproteasen sind häufig aktivierte Doppelbindungen, wie z. B. Vinylsulfone⁷³⁸⁻⁷⁴⁰ oder α,β -ungesättigte Ketone, Ester und Nitrile als Michaelakzeptoren,⁷⁴¹⁻⁷⁴⁴ die bevorzugten Angriffsorte. Ob die kovalente Inhibition dabei reversibel oder irreversibel ist, hängt von der freien Reaktionsenergie ab, die wiederum von den chemischen Eigenschaften des Inhibitors beeinflusst wird.⁷⁴⁵ Ein bekanntes Beispiel einer Cysteinprotease stellt Rhodesain dar, welches in dem Parasiten *Trypanosoma brucei rhodesiense* vorkommt und eines der Erreger der Humanen Afrikanischen Trypanosomiasis (HAT) ist, die oftmals auch als Afrikanische Schlafkrankheit bezeichnet wird. Das Rhodesain spielt eine wichtige Rolle für das Überleben des Parasiten, weshalb die Inhibition dieses Enzyms ein wichtiger Schritt für die Bekämpfung der Krankheit ist.⁷⁴⁶ Da es keinen geeigneten präventiven Impfstoff wegen des hohen Ausmaßes der antigenen Variationen gibt,⁷⁴⁷ ist ausschließlich eine medikamentöse Behandlung der Infektion möglich.⁷⁴⁸ Bislang sind aber lediglich wenige Medikamente verfügbar, von denen einige sogar toxische Nebenwirkungen hervorrufen können.⁷⁴⁹ Demnach ist die Entwicklung von innovativen Wirkstoffen dringend nötig. Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurde eine Reihe neuer Rhodesain-Inhibitoren synthetisiert,⁷⁵⁰⁻⁷⁵⁵ die sich unter Umständen für die Entwicklung von neuen Medikamenten eignen. Ein

vielversprechender Wirkstoffkandidat ist beispielsweise K11777 (Abbildung 65), welcher eine kovalente irreversible Bindung zum Rhodesain über eine Vinylsulfongruppe eingeht.⁷⁵⁶

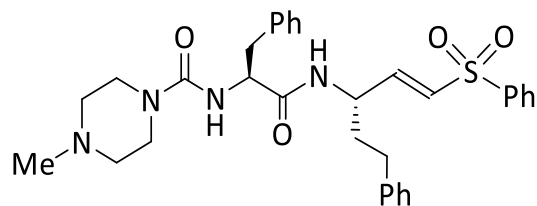


Abbildung 65: K11777 als Rhodesain-Inhibitor.^{756,757}

Als weitere interessante Protease-Inhibitoren zählen kürzlich synthetisierte 1,4-Naphthoquinonderivate, die eine Dipeptid-Erkennungseinheit in der 2-Position und eine elektronenziehende Gruppe in der 3-Position aufweisen. Dabei bewirkt die nitrilsubstituierte Verbindung mit der Dipeptidsequenz NH-L-Phe-L-Leu-OH (Abbildung 66) eine effektive kovalente Inhibition von Rhodesain, welche im Gegensatz zu K11777 reversibel ist.⁷⁵⁸

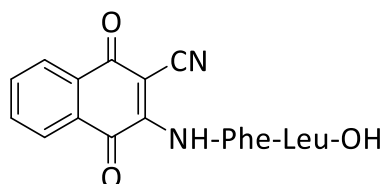


Abbildung 66: Modifiziertes Naphthoquinon als Rhodesain-Inhibitor.⁷⁵⁸

Im Experiment zeigte allerdings das entsprechende Chloridivat des Naphthoquinons eine erheblich geringere Inhibitionsfähigkeit. Um den Mechanismus der Inhibition genauer zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen für alle möglichen Reaktionspfade durchgeführt. Das Gesamtsystem wurde hierzu aufgrund der hohen Atomanzahl und Komplexität verkleinert. So wurde die Dipeptideinheit durch HN-CH₃ und die angreifende Cysteineinheit durch HS-CH₃ ersetzt. Des Weiteren wurden nur die Reaktionsenergien berücksichtigt und alle weiteren Effekte vernachlässigt, mit Ausnahme des Solvatationseinflusses auf die Reaktionsenergien. Dementsprechend wurden die Rechnungen sowohl im Vakuum als auch in Wasser (C-PCM) durchgeführt. Eine Übersicht der Reaktanten (1,4-Naphthoquinon und HS-CH₃) und der möglichen Produkte liefert Abbildung 67. Dabei handelt es sich bei den Produkten **II a 1** und **II a 4**, **II a 2** und **II a 3**, **III a 1** und **III a 4** sowie **III a 2** und **III a 3** um Enantiomere. Den experimentellen Daten zufolge findet eine reversible Inhibition statt, d. h. es kommt zu einer Rückreaktion, was z. B. theoretisch bei den Additionsprodukten (**I**, **II a**, **III a**) möglich wäre. Hingegen werden für die aus Additions-Eliminierungs-Mechanismen entstehenden Produkte (**II b**, **III b**) keine

Rückreaktionen erwartet, da die korrespondierenden Abgangsgruppen ($\text{H}_2\text{N-Me}$, CN^- , Cl^-) in der Regel für einen Angriff auf die C-C-Doppelbindungen zu unreaktiv sind und sich nach ihrer Abspaltung von den aktiven Zentren entfernen. Eine bevorzugte Entstehung von **II b** oder **III b** würde mit den experimentellen Beobachtungen nicht übereinstimmen.⁷⁵⁸

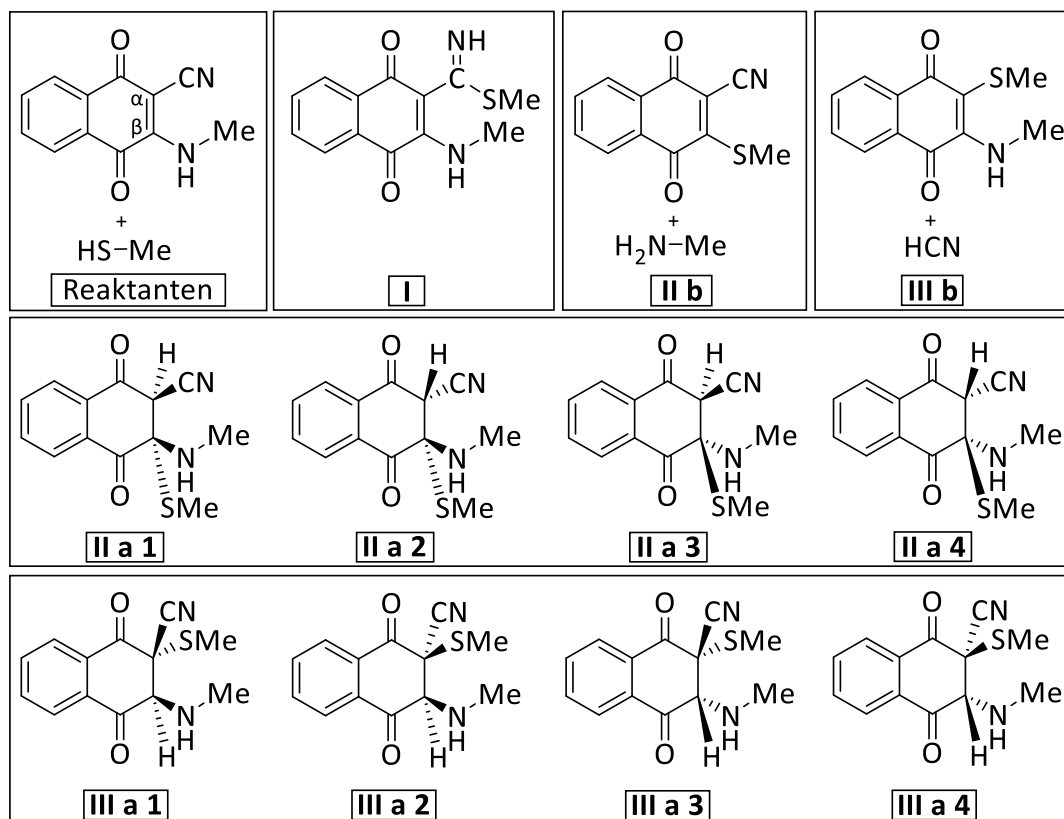


Abbildung 67: Reaktanten und Produkte der Reaktion des Nitrilderivats von 1,4-Naphthoquinon (R-CN) mit HS-CH_3 . Für die entsprechenden Chlorderivate (R-Cl) des 1,4-Naphthoquinons werden mit Ausnahme von Produkt **I** alle CN -Substituenten durch Cl -Substituenten ausgetauscht.⁷⁵⁸

Die möglichen Reaktionsprodukte sind unterschiedlich stark delokalisiert. Da aber häufig die Stabilisationseffekte der π -Systeme durch DFT-Funktionale überschätzt werden,⁷⁵⁹ könnte es beim Vergleich der unterschiedlichen Produktenergien dazu kommen, dass die stärker delokalisierten Verbindungen **I**, **II b** und **III b** gegenüber den Produkten **II a** und **III a** fälschlicherweise energetisch bevorzugt werden. Daher wurden die Reaktionsenergien neben einer Reihe von verschiedenen DFT-Funktionalen ebenfalls mit der genauen *ab-initio*-Methode SCS-MP2 berechnet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Sowohl die DFT- als auch die SCS-MP2-Berechnungen wurden mit Gaussian 16 (Revision A.03)⁵¹⁴ durchgeführt.

7.1 Reaktionsenergien im Vakuum

Als erstes wurden die Reaktionsenergien der Reaktion des Nitrilderivats von 1,4-Naphthoquinon mit HS-CH₃ im Vakuum untersucht (Tabelle 69).

Tabelle 69: Reaktionsenergien [kcal/mol] der möglichen Reaktionsprodukte von der Reaktion des Nitrilderivats von 1,4-Naphthoquinon (R-CN) mit HS-CH₃. Die Rechnungen wurden mit 6-311++G(d,p) im Vakuum durchgeführt. Die Geometrien wurden zuvor mit ωB97XD/6-311G(d,p) optimiert. Zusätzlich ist der mittlere absolute Fehler (MAE) in Bezug auf den SCS-MP2-Durchschnitt aller Verbindungen angegeben.

R-CN Vakuum	SCS-MP2	B3LYP-D3	CAM- B3LYP	CAM- B3LYP-D3	M06	M062X	ωB97XD
I	-4.0	-5.6	-3.1	-6.7	-7.3	-7.3	-7.7
II a 1	-11.5	1.2	3.8	-2.3	-3.2	-5.9	-3.1
II a 2	-8.7	3.1	5.5	-0.6	-1.6	-4.5	-1.3
II a 3	-8.7	3.1	5.5	-0.6	-1.6	-4.5	-1.3
II a 4	-11.5	1.2	3.8	-2.3	-3.2	-5.9	-3.1
II b	8.4	14.5	16.1	15.9	14.1	13.8	15.4
III a 1	-7.3	6.6	8.7	3.1	3.1	-0.3	2.4
III a 2	-4.7	9.8	11.2	5.9	6.2	2.1	4.9
III a 3	-4.7	9.8	11.2	5.9	6.2	2.1	4.9
III a 4	-7.3	6.6	8.7	3.1	3.1	-0.3	2.4
III b	7.6	12.3	13.4	12.1	12.2	10.1	12.4
MAE	-	10.7	12.5	8.3	7.9	5.3	7.8

Die Resultate der SCS-MP2-Rechnungen zeigen an, dass der Angriff von HS-CH₃ am β-Kohlenstoff des 1,4-Naphthoquinons die energieärmsten Produkte liefert, wobei das Enantiomerenpaar **II a 1** und **II a 4** mit einem Wert von -11.5 kcal/mol am stabilsten ist. Hierbei stehen auf beiden Seiten die größten Gruppen (SCH₃- und CN-Gruppe) in *trans*-Stellung zueinander. Befinden sich dagegen diese beiden Gruppen in *cis*-Stellung (**II a 2** und **II a 3**), so nimmt die Reaktionsenergie aufgrund der intensiveren sterischen Abstoßung um 2.8 kcal/mol zu und beträgt somit -8.7 kcal/mol. Verläuft der Angriff von HS-CH₃ am α-Kohlenstoff des 1,4-Naphthoquinons, entstehen statt **II a** die etwas energiereicheren **III a**-Produkte. Dabei ist das Enantiomerenpaar **III a 1** und **III a 4** (-7.3 kcal/mol) um 2.6 kcal/mol stabiler als das Enantiomerenpaar **III a 2** und **III a 3** (-4.7 kcal/mol), da sich die beiden größten Substituenten (SCH₃ und NHCH₃) in der energetisch günstigeren *trans*-Stellung befinden. Auch die Entstehung des Produktes **I** durch die Addition von HS-CH₃ an die Nitrilgruppe findet exotherm (-4.0 kcal/mol) statt. Dagegen sind die beiden Reaktionswege für die Bildung von **II b** (8.4 kcal/mol) und **III b** (7.6 kcal/mol) stark endotherm und finden daher sehr wahrscheinlich nicht statt. Im Gegensatz zu SCS-MP2 nehmen die Reaktionsenergien der

DFT-Rechnungen für alle Produkte mit Ausnahme von Verbindung **I** deutlich höhere Werte an. Dabei zeigt das Funktional M062X mit einem MAE-Wert von 5.3 kcal/mol die geringsten Abweichungen von den SCS-MP2-Ergebnissen. Die stärksten Abweichungen finden hingegen bei CAM-B3LYP mit einem MAE-Wert von 12.5 kcal/mol statt.

Als nächstes wurden die Reaktionsenergien für die Reaktion des Chlorderivats von 1,4-Naphthoquinon mit HS-CH₃ im Vakuum bestimmt (Tabelle 70).

Tabelle 70: Reaktionsenergien [kcal/mol] der möglichen Reaktionsprodukte von der Reaktion des Chlorderivats von 1,4-Naphthoquinon (R-Cl) mit HS-CH₃. Die Rechnungen wurden mit 6-311++G(d,p) im Vakuum durchgeführt. Die Geometrien wurden zuvor mit ωB97XD/6-311G(d,p) optimiert. Zusätzlich ist der mittlere absolute Fehler (MAE) in Bezug auf den SCS-MP2-Durchschnitt aller Verbindungen angegeben.

R-Cl Vakuum	SCS-MP2	B3LYP-D3	CAM- B3LYP	CAM- B3LYP-D3	M06	M062X	ωB97XD
II a 1	-19.0	-7.3	-4.0	-10.5	-11.5	-13.9	-11.0
II a 2	-14.4	-3.0	-0.5	-6.7	-7.6	-10.6	-7.2
II a 3	-14.4	-3.0	-0.5	-6.7	-7.6	-10.6	-7.2
II a 4	-19.0	-7.3	-4.0	-10.5	-11.5	-13.9	-11.0
II b	4.7	11.8	12.7	12.6	11.2	10.1	12.0
III a 1	-14.1	-0.6	1.8	-4.1	-4.4	-7.7	-4.8
III a 2	-12.9	0.1	2.1	-3.6	-3.5	-6.8	-4.0
III a 3	-12.9	0.1	2.1	-3.6	-3.5	-6.8	-4.0
III a 4	-14.1	-0.6	1.8	-4.1	-4.4	-7.7	-4.8
III b	-8.2	-6.2	-5.3	-6.6	-5.4	-7.1	-6.8
MAE	-	10.8	13.1	8.1	7.6	4.9	7.6

Im Vergleich zur analogen Reaktion mit dem Nitrilderivat sind die berechneten Reaktionsenergien von allen Produkten merklich kleiner. Den SCS-MP2-Ergebnissen zufolge sind die beiden Enantiomere **II a 1** und **II a 4** die stabilsten Produkte (-19.0 kcal/mol), da die jeweils größten Substituenten am α- und β-Kohlenstoffatom den weitestmöglichen Abstand einnehmen. Hierauf folgen in der gleichen energetischen Reihenfolge, wie bei der Reaktion des Nitrilderivats, die Enantiomerenpaare **II a 2** und **II a 3** mit -14.4 kcal/mol, **III a 1** und **III a 4** mit -14.1 kcal/mol und **III a 2** und **III a 3** mit -12.9 kcal/mol. Der Reaktionspfad zur Verbindung **II b** verläuft als einziger endotherm. Im Gegensatz zur analogen Reaktion mit dem Nitrilderivat wird das Produkt **III b** zwar über eine exotherme Reaktion (-8.2 kcal/mol) gebildet, jedoch ist die Reaktionsenergie eindeutig höher als die zu den Produkten **II a** und **III a**, so dass die Bildung von **III b** unwahrscheinlicher ist. Die DFT-Energien weichen teilweise sehr markant von den SCS-MP2-Energien ab, wobei das Funktional M062X erneut am besten abschneidet mit einem MAE-Wert von 4.9 kcal/mol.

7.2 Reaktionsenergien im Wasser (C-PCM)

Um den Einfluss des Lösungsmittels zu bestimmen, wurden die Reaktionsenergien der Reaktionsprodukte von 1,4-Naphthoquinon mit HS-CH₃ auch in Wasser unter Verwendung von C-PCM berechnet. Die Tabelle 71 listet die Ergebnisse für die Reaktion des Nitrilderivats auf.

Tabelle 71: Reaktionsenergien [kcal/mol] der möglichen Reaktionsprodukte von der Reaktion des Nitrilderivats von 1,4-Naphthoquinon (R-CN) mit HS-CH₃. Die Rechnungen wurden mit 6-311++G(d,p) im Wasser (C-PCM) durchgeführt. Die Geometrien wurden zuvor mit ωB97XD/6-311G(d,p) optimiert.

Zusätzlich ist der mittlere absolute Fehler (MAE) in Bezug auf den SCS-MP2-Durchschnitt aller Verbindungen angegeben.

R-CN Wasser	SCS-MP2	B3LYP-D3	CAM- B3LYP	CAM- B3LYP-D3	M06	M062X	ωB97XD
I	-1.8	-2.8	-0.1	-3.7	-4.5	-4.7	-4.9
II a 1	-8.5	5.5	8.2	2.1	1.1	-1.8	1.2
II a 2	-6.2	6.5	8.9	2.8	1.6	-1.3	2.1
II a 3	-6.2	6.5	8.9	2.8	1.6	-1.3	2.1
II a 4	-8.5	5.5	8.2	2.1	1.1	-1.8	1.2
II b	9.4	15.7	17.3	17.2	15.1	15.2	16.9
III a 1	-5.2	9.8	12.0	6.3	6.0	2.8	5.6
III a 2	-1.6	14.0	15.6	10.4	10.3	6.4	9.3
III a 3	-1.6	14.0	15.6	10.4	10.3	6.4	9.3
III a 4	-5.2	9.8	12.0	6.3	6.0	2.8	5.6
III b	8.8	14.0	15.2	13.8	13.7	11.5	13.9
MAE	-	11.6	13.5	9.2	8.6	6.1	8.6

Im Vergleich zu den Vakuumrechnungen nehmen die Energien aller Reaktionsprodukte durch die Berücksichtigung von Wasser zu. Demnach führt der Wassereinfluss zu einer energetischen Stabilisierung der Reaktanten relativ zu den Reaktionsprodukten. Der Energiezuwachs fällt für die Produkte **II b** und **III b** mit unter 2 kcal/mol nur minimal aus. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass sowohl **II b** als auch **III b** die einzigen Produkte sind, die analog zu den beiden Reaktanten aus jeweils zwei Molekülen anstatt aus einem bestehen und somit der direkte Lösungsmiteleinfluss vergleichsweise schwach ist. Dagegen ist der Lösungsmiteleinfluss für die restlichen Produkte mit maximal bis zu 5 kcal/mol (CAM-B3LYP-D3) wesentlich stärker ausgeprägt. Für SCS-MP2 nehmen die Reaktionsenergien um bis zu rund 3 kcal/mol zu, so dass die Reaktionswege für die Verbindung **I** (-1.8 kcal/mol) und für das Enantiomerenpaar **III a 2** und **III a 3** (-1.6 kcal/mol) nur noch schwach exotherm sind. Zusätzlich kommt es zu einem Anstieg der MAE-Werte für die DFT-Funktionale von bis zu einer kcal/mol. Die energetische Reihenfolge der Reaktionsprodukte bleibt trotz der Berücksichtigung von Wasser unverändert. Nichtsdestotrotz wird der Lösungsmiteleffekt des

Wassers allein durch ein implizites Lösungsmittelmodell erfasst. Die Einflüsse der genauen Enzymumgebung werden aber nicht miteinbezogen, so dass nicht exakt ermittelt werden kann, welcher der exothermen Reaktionspfade tatsächlich stattfindet. Der Reaktionsmechanismus könnte theoretisch z. B. mithilfe von QM/MM-Rechnungen präziser beschrieben werden. Jedoch sind keine kristallographischen Daten des Enzym-Inhibitor-Komplexes verfügbar, weswegen die Durchführung solcher Rechnungen nicht möglich ist. Den SCS-MP2-Rechnungen zufolge sind die Produkte **II a 1** und **II a 4** (-8.5 kcal/mol) am stabilsten und sollten demnach bevorzugt gebildet werden. Der experimentell gemessene Wert für die Reaktionsenergie beträgt allerdings -0.9 kcal/mol,⁷⁵⁸ d. h. die Produkte **III a 2**, **III a 3** und **I** sind zwar thermodynamisch instabiler, aber dafür weisen sie eine nur geringe Abweichung von unter einer kcal/mol auf. Bei einer Berücksichtigung der enzymatischen Umgebung könnte womöglich einer dieser beiden Produkte bevorzugt werden, da unter Umständen die Bildung der thermodynamisch günstigsten Konformation im aktiven Zentrum nicht stattfinden kann.

Ähnliche Resultate zeigt auch der Wassereinfluss auf die Reaktion des Chlorderivats von 1,4-Naphthoquinon mit HS-CH₃ (Tabelle 72).

Tabelle 72: Reaktionsenergien [kcal/mol] der möglichen Reaktionsprodukte von der Reaktion des Chlorderivats von 1,4-Naphthoquinon (R-Cl) mit HS-CH₃. Die Rechnungen wurden mit 6-311++G(d,p) im Wasser (C-PCM) durchgeführt. Die Geometrien wurden zuvor mit ω B97XD/6-311G(d,p) optimiert.

Zusätzlich ist der mittlere absolute Fehler (MAE) in Bezug auf den SCS-MP2-Durchschnitt aller Verbindungen angegeben.

R-Cl Wasser	SCS-MP2	B3LYP-D3	CAM- B3LYP	CAM- B3LYP-D3	M06	M062X	ω B97XD
II a 1	-17.3	-4.6	-1.3	-7.8	-9.0	-11.4	-8.3
II a 2	-13.2	-1.0	1.4	-4.7	-5.7	-8.7	-5.3
II a 3	-13.2	-1.0	1.4	-4.7	-5.7	-8.7	-5.3
II a 4	-17.3	-4.6	-1.3	-7.8	-9.0	-11.4	-8.3
II b	3.8	11.6	12.4	12.3	10.9	9.9	11.7
III a 1	-13.6	0.8	3.2	-2.6	-3.4	-6.4	-3.6
III a 2	-11.4	2.6	4.5	-1.1	-1.3	-4.5	-1.6
III a 3	-11.4	2.6	4.5	-1.1	-1.3	-4.5	-1.6
III a 4	-13.6	0.8	3.2	-2.6	-3.4	-6.4	-3.6
III b	-8.2	-5.8	-5.0	-6.3	-5.3	-6.9	-6.6
MAE	-	11.7	13.8	8.9	8.2	5.6	8.3

In fast allen Fällen bewirkt die Berücksichtigung von Wasser eine Erhöhung der Reaktionsenergien für die Produkte, die aber nur maximal 3 kcal/mol beträgt und somit insgesamt betrachtet schwächer ausfällt als für die äquivalente Reaktion mit dem

Nitrilderivat. Hingegen findet sogar für das Produkt **III b** eine leichte Abnahme der Reaktionsenergien von bis zu einer kcal/mol statt. Zusätzlich ändert sich bei SCS-MP2 die energetische Reihenfolge der Produkte. Die enantiomeren Verbindungen **II a 1** und **II a 4** (-17.3 kcal/mol) sind zwar immer noch die stabilsten Produkte, jedoch folgt daraufhin das Enantiomerenpaar **III a 1** und **III a 4** (-13.6 kcal/mol) und dann erst das Enantiomerenpaar **II a 2** und **II a 3** (-13.2 kcal/mol). Analog zum Nitrilderivat laufen laut den SCS-MP2-Ergebnissen die reversiblen Reaktionen bevorzugt ab. Die irreversible Bildung des Produkts **III b** findet zwar über eine exotherme Reaktion statt, jedoch ist diese im Vergleich zur reversiblen Bildung der Produkte **II a** und **III a** zum Teil deutlich energetisch benachteiligt. Die Bevorzugung des reversiblen gegenüber dem irreversiblen Mechanismus deckt sich mit den Beobachtungen des Experiments.⁷⁵⁸

8 Zusammenfassung

Ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit befasst sich mit der quantenchemischen Beschreibung von CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkenen (Abbildung 68), wobei die drei CAAC-Verbindungen der Form **CAAC_Full_R_Cl** in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Braunschweig synthetisiert worden sind.

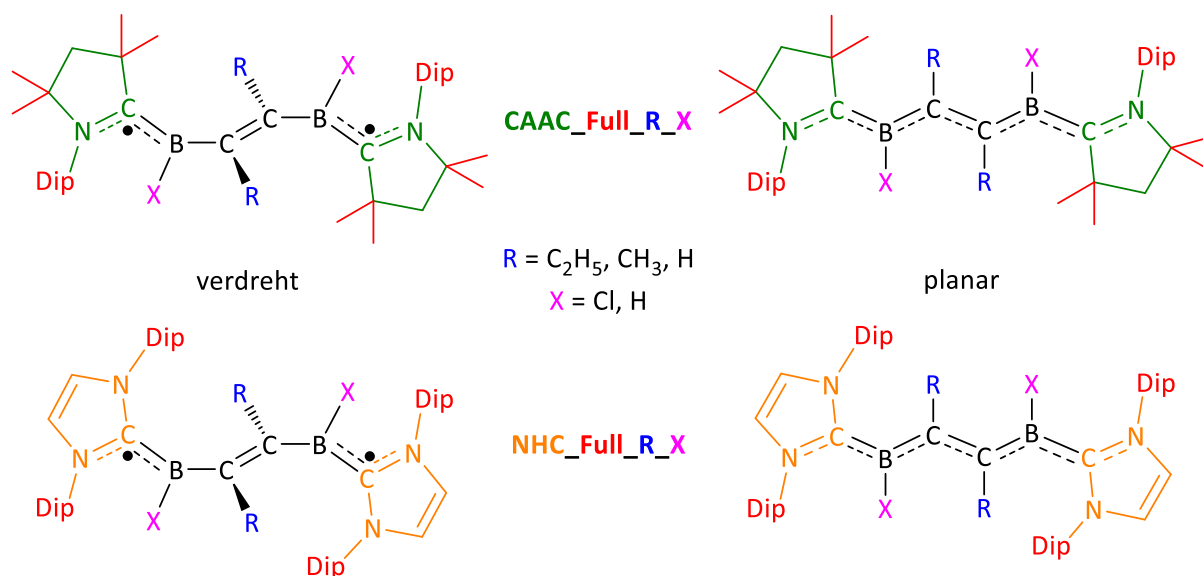


Abbildung 68: Strukturformel von **CAAC_Full_R_X** (oben) und **NHC_Full_R_X** (unten) in der verdrehten (links) und planaren (rechts) Anordnung.

Um das beste Funktional für die Optimierung dieser Systeme bestimmen zu können, wurde zuerst ein Benchmark von den drei CAAC-Systemen (**CAAC_Full_R_Cl**) und den entsprechenden drei NHC-Analoga (**NHC_Full_R_Cl**) mit 25 DFT-Funktionalen durchgeführt. Im Durchschnitt liefern die Funktionale U ω B97XD und UM062X für die CAAC-Systeme die stabilsten Singulettstrukturen, während das letztere Funktional zur Optimierung der NHC-Verbindungen am besten geeignet ist. Alle Systeme weisen einen Singulettgrundzustand auf. Die Energien der Triplettzustände liegen für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** lediglich geringfügig oberhalb der Singulettgrundzustände, während für die restlichen Verbindungen die Energieunterschiede erheblich größer sind. Zur Optimierung der Triplettgeometrien eignet sich im Durchschnitt U ω B97 für die CAAC-Systeme und UM062X für die NHC-Systeme am besten. Jedoch zeigt UM062X sowohl für die Singulettgeometrien als auch für die Triplettgeometrien gute Resultate, so dass dieses Funktional im weiteren Verlauf zur Optimierung der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene verwendet wurde. Im Allgemeinen erzielen die *range-separated*-GGA- und die *hybrid*-GGA-Funktionale die energetisch günstigsten Strukturen. Zur Optimierung der Diborylalkene sind die

GGA-Funktionale gänzlich ungeeignet, wobei UBLYP und USOGGA11 die stärksten energetischen Abweichungen liefern.

Im nächsten Abschnitt wurden die sterischen Wechselwirkungen und die elektronischen Eigenschaften der planaren und verdrehten CAAC-stabilisierten Systeme analysiert. Zur Untersuchung dieser verschiedenen Effekte wurden die Substituenten an der C_2R_2 -Brücke, an den Boratomen und an den CAAC-Liganden nacheinander durch Wasserstoffatome ersetzt. Analog zu den experimentellen Daten zeigen die quantenchemischen Berechnungen für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** eine Bevorzugung der verdrehten Struktur, bei der die C_2R_2 -Brücke senkrecht gegenüber den CAAC-Liganden angeordnet ist. Im Gegensatz zu einer planaren Anordnung führt die verdrehte Anordnung zur Bildung eines biradikalischen Systems, bei dem eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronen zwischen den beiden CAAC-Liganden nicht möglich ist. Für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** weist der offenschalige Grundzustand eine Singulettkonfiguration auf, wobei die S_0 - T_0 -Energilücke sehr niedrig ist. Mit abnehmender Größe der C_2R_2 -Brücke ($R = C_2H_5, CH_3, H$) werden die sterischen Wechselwirkungen schwächer, so dass **CAAC_Full_H_Cl** analog zur Kristallstruktur eine planare und geschlossenschalige Struktur aufweist. Des Weiteren bewirkt auch die Substitution der Chloratome ($X = Cl$) und der Dip- und Methylgruppen des CAAC-Liganden durch Wasserstoff eine Abnahme der sterischen Wechselwirkungen, was zu einer Bevorzugung der planaren Anordnung führt.

Die Stabilisierungsenergie des π -Elektronensystems beträgt rund 20 kcal/mol (UM062X (AP)). Für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** und **CAAC_Full_CH₃_Cl** übersteigen die sterischen Wechselwirkungen diese Stabilisierungseffekte bei weitem. Dabei beträgt die Größe der sterischen Wechselwirkungen für die beiden Verbindungen mindestens ca. 62 bzw. 57 kcal/mol. Diese starken sterischen Abstoßungen führen zu einer verdrehten Anordnung der C_2R_2 -Brücke in Bezug auf die CAAC-Liganden, was wiederum eine sp^3 -Hybridisierung der zentralen Kohlenstoffatome der C_2R_2 -Brücke und die Entstehung eines offenschaligen Singulettgrundzustands mit einer sehr kleinen S_0 - T_0 -Energilücke bewirkt. Die bevorzugte Bildung eines offenschaligen Singulettzustands gegenüber einer Triplettkonfiguration ist auf die relativ große Energilücke zwischen den beiden einfach besetzten Molekülorbitalen zurückzuführen. So zeigen die Systeme mit alkylsubstituierter C_2R_2 -Brücke für SOMO1 die bindende und für SOMO2 die antibindende Linearkombination der π -B-CAAC-Systeme. Dabei

befinden sich im SOMO2 auf den Alkylresten der C₂R₂-Brücke noch zusätzliche antibindende Beiträge, die bei der C₂H₂-Brücke nicht auftreten. Dies führt dazu, dass für die Verbindungen mit einer C₂H₂-Brücke die energetische Reihenfolge von SOMO1 und SOMO2 tauschen, die Energiedifferenz beider SOMOs abnimmt und der Triplettzustand bevorzugt wird.

Wegen der großen Atomanzahl der Diborylalkene waren die rechenintensiven NEVPT2-Berechnungen der *Full*-Systeme nur unter Verwendung der RI-Näherung möglich. Mithilfe der ONIOM-Methode konnte der wichtigste Teil dieser Systeme mit NEVPT2 ohne RI-Näherung und der restliche Teil mit UM062X berechnet werden. Die berechneten Energien der ONIOM- und der RI-NEVPT2-Berechnungen sind zwar sehr ähnlich, jedoch werden teilweise präzisere Ergebnisse bei den ONIOM-Berechnungen, insbesondere für die S₀-T₀-Energielücken, erhalten. Des Weiteren wurden Lösungsmittelleffekte (Benzol, Dichlormethan) auf die S₀- und T₀-Zustände der Diborylalkene unter Verwendung von C-PCM berechnet. Bei der Berücksichtigung des Lösungsmittels kann gezeigt werden, dass die planaren und geschlossenschaligen Singulettzustände gegenüber den verdrehten Anordnungen stärker stabilisiert werden und eine größere S₀-T₀-Energilücke aufweisen, wobei der Effekt bei Dichlormethan im Vergleich zu Benzol durch die höhere statische Dielektrizitätskonstante intensiver ist.

Zusätzlich wurden neben den CAAC- auch die NHC-stabilisierten Diborylalkene berechnet. Im Gegensatz zu den CAAC-Verbindungen besitzen die NHC-Verbindungen weder eine planare noch eine verdrehte Konformation der C₂R₂-Brücke. Stattdessen nehmen die Verbindungen bevorzugt eine helikale Struktur an. Eine planare oder verdrehte Anordnung liegt energetisch teilweise erheblich höher. Nichtsdestotrotz wurden die Energien für eine planare und verdrehte Anordnung der NHC-Systeme berechnet, um diese mit den CAAC-Analoga vergleichen zu können. Dabei zeigen die NHC-Verbindungen eine stärkere Präferenz für die Bildung einer planaren und geschlossenschaligen Struktur. Im Gegensatz zu den verdrehten Konformationen unterscheiden sich die S₀-T₀-Energilücken für die planaren Anordnungen zwischen den NHC- und CAAC-stabilisierten Diborylalkene deutlich. Durch den Vergleich der Orbitalenergien von SOMO1 und SOMO2 der Triplettzustände kann festgestellt werden, dass der CAAC-Ligand die Triplettzustände besser als der NHC-Ligand stabilisieren kann, wodurch die S₀-T₀-Energilücken für die planaren CAAC-Spezies kleiner sind als für die entsprechenden NHC-Verbindungen. Der Lösungsmittelleinfluss von Benzol oder Dichlormethan auf die S₀- und

T_0 -Zustände der NHC-stabilisierten Diborylalkene ist merklich größer als für die entsprechenden CAAC-Analoga, d. h. die planaren Orientierungen werden gegenüber den verdrehten Konformationen vergleichsweise noch stärker bevorzugt.

Ein weiterer wichtiger Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Berechnung von einem makrozyklischen PBI-Trimersystem, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Klaus Müllen hergestellt und in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Basché spektroskopisch untersucht wurde. Wegen der großen Atomanzahl wurde im Vorfeld anhand von zwei Testsystemen, bei denen jeweils zwei PBI-Monomere unterschiedlich zueinander ausgerichtet sind, die Genauigkeit der Methoden ω B97XD, CAM-B3LYP-D3 und ZINDO/S für die Berechnung der ersten vier angeregten Zustände überprüft. Zwar unterschätzt die semiempirische Methode ZINDO/S die angeregten Zustände etwas stärker als die TD-DFT-Methoden, jedoch sind die Resultate immer noch auf einem guten Niveau, weswegen ZINDO/S für die Berechnungen des Trimers verwendet wurde. Die drei von der Arbeitsgruppe Basché aufgenommenen experimentellen Anregungsspektren des PBI-Trimers zeigen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des eingestrahlten linear polarisierten Lichtes jeweils zwei Absorptionsmaxima für zwei verschiedene PBI-Chromophore. Demzufolge wurden pro Anregungsspektrum ausschließlich zwei statt drei dominante Peaks detektiert, wobei immer zwei verschiedene Peaks aufgenommen wurden und jede Anregung auf einem bestimmten PBI-Chromophor lokalisiert war. Die experimentellen Anregungsspektren wurden in einer PMMA-Matrix bei 1.2 K aufgenommen. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde eine unterschiedliche Orientierung der PBI-Chromophore innerhalb des Trimers erwartet. Jedoch kann anhand der quantenchemischen Rechnungen festgestellt werden, dass die geometrische Anordnung der drei PBI-Einheiten innerhalb des Trimersystems nahezu keinen Einfluss auf die energetische Lage der angeregten Zustände hat. Allerdings wird als Grundzustand die vertikale Orientierung der PBI-Chromophore (bezogen auf die Molekülebene) bevorzugt. Des Weiteren zeigen die Vakuumrechnungen mit ZINDO/S, dass der erste angeregte Zustand S_1 dunkel ist und dass die ersten drei angeregten Zustände S_1 , S_2 und S_3 auf zwei oder drei PBI-Chromophoren delokalisiert sind, was auch gegen die experimentellen Daten spricht. Zusätzlich sind die Anregungsenergien der ZINDO/S-Berechnungen deutlich höher als die der experimentell ermittelten Werte. Die Berechnung der angeregten Zustände mit dem erheblich rechenintensiveren DFT-Funktional ω B97XD erzielte ähnliche Ergebnisse wie ZINDO/S, wobei die Anregungsenergien für S_1 - S_3 im Vergleich zu ZINDO/S sogar noch stärker überschätzt

werden. Die zusätzliche Berücksichtigung der Umgebung des Trimers in den ZINDO/S-Berechnungen durch das implizite Lösungsmittelmodell IEF-PCM bewirkt eine geringe Erhöhung der Oszillatorstärke für S_1 und eine schwach ausgeprägte Lokalisierung der ersten drei angeregten Zustände. Zusätzlich nimmt durch die Absenkung der Anregungsenergien die energetische Abweichung von den experimentellen Daten ab. Als nächstes wurde die PMMA-Matrix in einem expliziten Lösungsmittelmodell miteinbezogen, indem die PMMA-Matrix durch Polymerringe dargestellt wurde, welche die PBI-Chromophore umschlossen. Das Trimersystem, bei dem zwei PBI-Chromophore durch zwei Polymerringe umgeben waren, generierte das beste Resultat. Zum einen findet eine merkliche Zunahme der Oszillatorstärke des ersten angeregten Zustands statt und zum anderen zeigt jede der drei Anregungen einen hohen Lokalisierungsgrad, d. h. die jeweilige Anregung von S_0 zu S_1 , S_2 oder S_3 ist zum größten Teil auf nur einem bestimmten PBI-Chromophor lokalisiert. Anhand des expliziten Lösungsmittelmodells kann nachgewiesen werden, dass die PMMA-Matrix einen maßgeblichen Einfluss auf die Charakteristik der angeregten Zustände in den experimentellen Spektren ausübt. Durch die gleichzeitige Anwendung des expliziten und impliziten (IEF-PCM) Lösungsmittelmodells können die Vorteile beider Modelle vereint werden. Mithilfe des Hybridmodells nimmt die energetische Abweichung der ersten drei angeregten Zustände von den experimentellen Werten weiter ab, wobei aber die Aufspaltungen für S_1 - S_2 und S_2 - S_3 sich etwas von denen der Absorptionsspektren unterscheiden. Nichtsdestotrotz kann gezeigt werden, dass das Hybridmodell insgesamt gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten erzielt und sich unter den getesteten Lösungsmittelmodellen am besten zur Interpretation der Anregungsspektren eignet.

Des Weiteren wurden zwei Molekulardynamiksimulationen bei 1.2 K und 300 K mit der semiempirischen Methode DFTB berechnet, um den Einfluss der Temperatur auf die angeregten Zustände des Trimers zu bestimmen. Bei der geringeren Temperatur (1.2 K) konnten lediglich kleine Energiebarrieren im Trimersystem überwunden werden, so dass nur kleine Geometrieänderungen stattfanden. So weisen die angeregten Zustände für diese Strukturen analog zur Ursprungsstruktur bloß minimale Veränderungen auf. Dagegen sind im Verlauf der Molekulardynamiksimulation bei 300 K deutlichere strukturelle Unterschiede sichtbar. Unter anderem sind unterschiedliche relative Orientierungen der PBI-Chromophore oder Deformationen der ursprünglich dreieckigen Trimerstruktur zu erkennen. Bei 300 K nehmen nicht nur die Anregungsenergien für S_1 - S_3 wie bei 1.2 K ab, sondern es wird zusätzlich

ein enormer Anstieg der Oszillatorstärken für S_1 sowie der Lokalisierungsgrade für S_1 - S_3 verzeichnet. Analog zu dem ursprünglichen Trimersystem wurden zwei MDs bei 1.2 K und 300 K auch für ein verkleinertes Trimersystems durchgeführt, bei dem die Arylgruppen der Linkereinheiten durch Methylgruppen ersetzt wurden. Allerdings ist der Einfluss der Linkersubstituenten lediglich schwach ausgeprägt, so dass das Ausmaß der geometrischen Veränderungen sowie die Lage und Charakteristik der angeregten Zustände denen des ursprünglichen Trimersystems ähneln.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Lösungsmiteleinfluss auf die angeregten vertikalen Singulett- (TD-DFT) und Triplettanregungen (TD-DFT/TDA) von Azulen. Als erstes wurden die Lösungsmiteffekte mithilfe von ω B97XD in Kombination mit C-PCM berechnet. Hierzu wurden die statische (ϵ_{stat}) und die dynamische (ϵ_{∞}) Dielektrizitätskonstante, ausgehend von den Werten für das Vakuum, schrittweise erhöht. Eine Zunahme der statischen Dielektrizitätskonstante hat nur eine minimale Auswirkung auf die angeregten Zustände. Da sowohl für die Singulett- als auch für die Triplettzustände ein leichter Anstieg der Anregungsenergien erfolgt, sind die energetischen Auswirkungen auf die S-T-Energielücken noch geringer. Eine Erhöhung der dynamischen Dielektrizitätskonstante führt dagegen zu einer Abnahme der Anregungsenergien, wobei das Ausmaß mit zunehmender Oszillatorstärke der Zustände steigt. Die Übergänge vom Singulettgrundzustand in die angeregten Triplettzustände sind spinverboten, weshalb die Anregungsenergien bei der Erhöhung der ϵ_{∞} -Werte unverändert bleiben. Aus diesen Gründen nimmt die S-T-Energielücke für den hellen Zustand S_4 stark ab, während die Auswirkungen auf die S-T-Energielücken der Zustände S_1 - S_3 aufgrund der geringeren Oszillatorstärken vergleichsweise schwach ausfallen. Demnach ist die Berücksichtigung der dynamischen Dielektrizitätskonstante für die Berechnung vertikaler Anregungen in der C-PCM-Methode von großer Wichtigkeit und überwiegt für die hellen Zustände die gegenläufigen Effekte der statischen Dielektrizitätskonstante, was sich ebenfalls beim Vergleich der Anregungsenergien für den hellen Zustand im Vakuum gegenüber in den Lösungsmitteln Wasser, Benzol und Dichlormethan bemerkbar macht.

Als nächstes wurden die angeregten Zustände von Azulen in einem expliziten Lösungsmittelmodell untersucht. Auch im expliziten Lösungsmittelmodell erfolgt eine Absenkung der Anregungsenergie des hellen Singulettzustands. Diese fällt aber geringer aus

als in der C-PCM-Variante. Des Weiteren verändert sich die energetische Reihenfolge von S_1 - S_4 zwischen dem expliziten Lösungsmittel und Vakuum nicht. In beiden Fällen ist S_4 der Zustand mit der höchsten Oszillatorstärke, während im impliziten Lösungsmittelmodell für Benzol dies für den Zustand S_3 der Fall ist. Nichtsdestotrotz kann bei beiden Lösungsmittelmodellen festgestellt werden, dass Benzol eine stärkere Absenkung der Anregungsenergie des hellen Zustands als Wasser bewirkt.

Da die Berechnung der angeregten Zustände von Azulen im expliziten Lösungsmittelmodell sehr rechenintensiv ist, wurde die ONIOM(QM1/QM2)-Methode angewandt. Als *high-level*- und *low-level*-Methode wurde in beiden Fällen ω B97XD verwendet, während aber der Basissatz für die *low-level*-Berechnung der Lösungsmittel verkleinert wurde. Es zeigt sich für die Berechnung des Azulen-Benzol-Systems erwartungsgemäß, dass bei der Verwendung des Basissatzes STO-3G für die *low-level*-Berechnung zu ungenaue ONIOM-Energien erhalten werden. Dieser Basissatz enthält zu wenige Funktionen, um die Wechselwirkungen zwischen Azulen und den Lösungsmittelmolekülen ausreichend zu beschreiben. So wird die ONIOM-Energie des hellen Zustands S_4 von Azulen in Benzol für STO-3G merklich überschätzt, was anhand des Referenzwertes aus der ω B97XD/6-31+G(d) Rechnung ohne ONIOM gefolgert werden kann. Jedoch liefern die anderen *low-level*-Basissätze 3-21G, 6-31G und 6-31G(d) deutlich exaktere ONIOM-Energien. Für die ONIOM-Anregungsenergien von Azulen in Wasser erzielen die *low-level*-Basissätze 6-31G und 6-31G(d) ebenfalls gute Werte, wohingegen die Basissätze STO-3G und 3-21G ungeeignet sind. Demzufolge zeigen die Berechnungen der Anregungsenergien mit der ONIOM(QM1/QM2)-Methode bei ausreichend großem *low-level*-Basissatz, wie 6-31G und 6-31G(d), gute Ergebnisse, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass die Rechenzeit der ONIOM-Berechnung nur einem Bruchteil der Rechenzeit der Referenzrechnung entspricht.

Außerdem wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die adiabatische S-T-Energielücke des hellen Singulettzustands untersucht, indem die angeregten Zustände unter Anwendung des impliziten Lösungsmittelmodells C-PCM optimiert wurden. Hierbei war zu erkennen, dass die adiabatischen S-T-Energielücken mit steigender statischer Dielektrizitätskonstante ϵ_{stat} abnehmen. Während die hellen adiabatischen Singulettzustände stark vom Lösungsmittel beeinflusst werden, ist der Einfluss auf die adiabatischen Triplettzustände bei weitem schwächer. So sinken die adiabatischen S-T-Energielücken in der Reihenfolge Vakuum, Benzol,

Dichlormethan und Wasser. Dabei unterscheidet sich die energetische Reihenfolge der hellen Singulettanregungen zwischen den adiabatischen und vertikalen Zuständen für die jeweiligen Lösungsmittel. Während die vertikalen Anregungsenergien für S_{hell} von Benzol über Dichlormethan zu Wasser steigen, sinken die adiabatischen Anregungsenergien in derselben Reihenfolge.

Diese Arbeit umfasst neben materialwissenschaftlichen Themen auch eine medizinisch-biologische Thematik. Es wurde der Inhibitionsmechanismus der Cysteinprotease Rhodesain durch zwei modifizierte 1,4-Naphthoquinone quantenchemisch analysiert. Zwar besitzen beide Naphthoquinone an der 2-Position eine Dipeptideinheit, jedoch unterscheiden sie sich an der 3-Position durch einen Nitril- oder Chloridsubstituenten. Den experimentellen Ergebnissen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tanja Schirmeister zufolge zeigt zwar sowohl das Nitril- als auch das Chlorderivat des Naphthoquinons einen kovalent-reversiblen Inhibitionsmechanismus, allerdings ist die Hemmung im Falle des Nitrilderivats um ein Vielfaches effektiver. Für die quantenchemischen Berechnungen wurden wegen der Komplexität und hohen Atomanzahl des Gesamtsystems die Dipeptidgruppe der Naphthoquinone durch HN-CH_3 und die angreifende Cysteingruppe des Enzyms durch HS-CH_3 ersetzt. Des Weiteren wurden ausschließlich die Reaktionsenergien der Reaktanten sowie der möglichen Reaktionsprodukte berechnet und die elektronischen und sterischen Effekte der enzymatischen Umgebung nicht miteinbezogen. Die mit SCS-MP2 berechneten Reaktionsenergien der Reaktion des Nitril- oder Chlorderivats mit HS-CH_3 zeigen, dass sich das HS-CH_3 bevorzugt in einer exothermen und reversiblen Additionsreaktion an die elektronenarme Doppelbindung anlagert. Das thermodynamisch stabilste Produkt stellt in beiden Fällen das Enantiomerenpaar dar, bei dem die SCH_3 -Gruppe und der CN- bzw. Cl-Substituent in *trans*-Stellung vorliegen. Im Vergleich zu der Reaktion des Nitrilderivats sind die Reaktionsenergien für die Reaktion des Chlorderivats eindeutig kleiner. In fast allen Fällen werden bei den DFT-Funktionalen deutlich größere Reaktionsenergien als bei SCS-MP2 erhalten. Durch die Berücksichtigung von Wasser als implizites Lösungsmittel (C-PCM) nehmen die Energien fast aller Reaktionsprodukte zu, wobei der energetische Anstieg für die Reaktion des Nitrilderivats stärker ausfällt als für die entsprechende Reaktion des Chlorderivats.

9 Summary

A key point of this work comprises the quantum chemical calculation of CAAC- and NHC-stabilized diborylalkenes (Figure 1), whereby the three compounds of the pattern **CAAC_Full_R_Cl** were synthesized by the group of Prof. Dr. Holger Braunschweig.

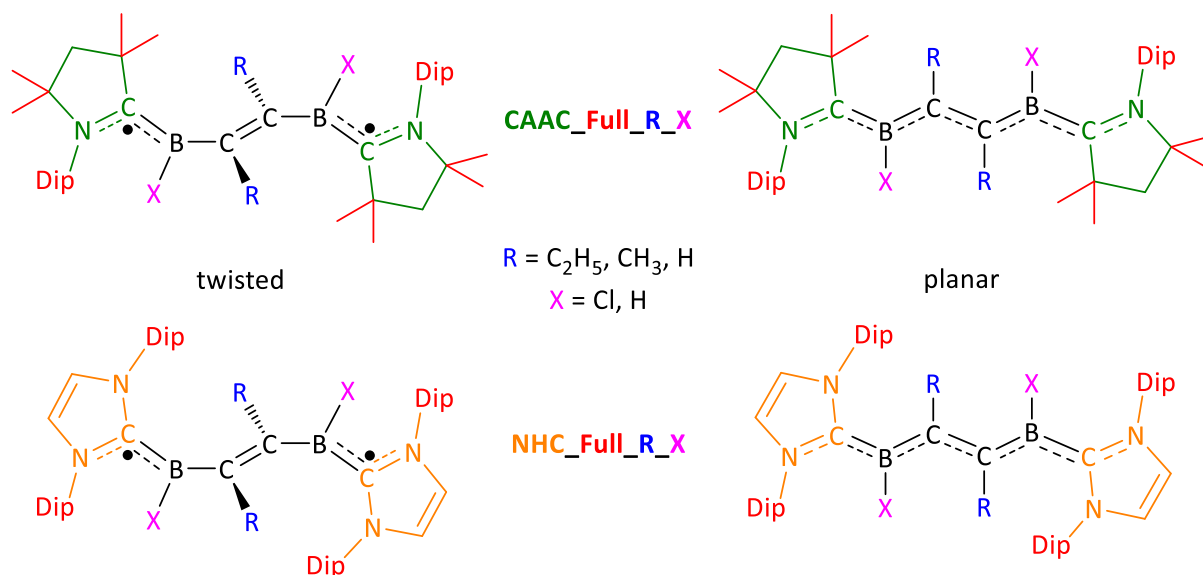


Figure 1: Structural formula of **CAAC_Full_R_X** (above) and **NHC_Full_R_X** (below) in the twisted (left) and planar (right) orientation.

In the first step a benchmark of three CAAC-stabilized compounds (**CAAC_Full_R_Cl**) and their three NHC counterparts (**NHC_Full_R_Cl**) with 25 DFT functionals was conducted in order to determine the best functional for the optimization of these systems. On average, the functional U ω B97XD and UM062X give the most stable singlet structures of the CAAC-stabilized compounds while the latter functional gives the best results for the optimization of the NHC systems. All systems exhibit a singlet ground state. The energies of the triplet states are only slightly above the energies of the singlet states for the compounds **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** and **CAAC_Full_CH₃_Cl**. However, the energy differences are significantly greater for the remaining systems. The best performance for the optimization of the triplet states is obtained by U ω B97 for the CAAC systems and UM062X for the NHC systems. The functional UM062X shows good results for both singlet and triplet geometries. For this reason, it was used for the subsequent optimization of the CAAC- and NHC-stabilized diborylalkenes. In general, the range-separated GGAs and the hybrid GGAs provide the most energetically favorable structures. The GGA functionals prove to be completely unsuitable for the optimizations, with UBLYP and USOGGA11 showing the greatest energetic deviations.

In the next section, the steric and the electronic properties of the planar and twisted CAAC-stabilized systems were examined. To study these various effects, the substituents on the C_2R_2 bridge, the boron atoms and the CAAC ligands were replaced by hydrogen atoms. Analogous to the experimental data, the quantum chemical calculations for **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** and **CAAC_Full_CH₃_Cl** also show a preference for the twisted structure, where the C_2R_2 bridge is arranged perpendicular to the CAAC ligands. In contrast to a planar arrangement, the twisted one prevents a delocalization of the π electrons between both CAAC ligands and leads to the formation of a biradicalic system. The open-shell ground state for **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** and **CAAC_Full_CH₃_Cl** has a singlet configuration with a small S_0 - T_0 gap. As the size of the C_2R_2 bridge ($R = C_2H_5, CH_3, H$) decreases, the steric repulsions become weaker. This leads to the fact that **CAAC_Full_H_Cl**, like the crystal structure, has a planar and closed-shell structure. Furthermore, the substitution of the chlorine atoms ($X = Cl$) and the Dip and methyl groups by hydrogen atoms leads to a decrease of the steric interactions and a preference of the planar arrangement.

The stabilization energy of the π electron system is approximately 20 kcal/mol (UM062X (AP)). For the systems **CAAC_Full_C₂H₅_Cl** and **CAAC_Full_CH₃_Cl**, the steric interactions far exceed the stabilizations effects. The size of the steric repulsions is at least 62 and 57 kcal/mol, respectively. These strong steric interactions lead to a perpendicular arrangement of the C_2R_2 bridge relative to the CAAC ligands, which in return causes a sp^3 hybridization of the central carbon atoms of the C_2R_2 bridge and a formation of an open-shell singlet system with a small S_0 - T_0 gap. The preferred formation of the open-shell singlet state over the triplet state is the result of a relatively large energy gap between both SOMOs. So, for the systems with an alkyl substituent at the C_2R_2 bridge, SOMO1 consists of the bonding linear combination of the π -B-CAAC systems while SOMO2 contains the antibonding linear combination. In addition, there are other antibonding contributions in the SOMO2 at the alkyl residues of the C_2R_2 bridge that do not appear in the case of a C_2H_2 bridge. This leads to the fact that for the compounds with a C_2H_2 bridge the energetic order of SOMO1 and SOMO2 swaps and the energy difference between both SOMOs decreases, which means that the triplet state is preferred.

Due to the large number of atoms, NEVPT2 calculations of the *Full* systems were only possible using the RI approximation. With the help of the ONIOM method, the most important part of

the system could be calculated with NEVPT2 without the RI approximation and the remaining part with UM062X. The energies of the ONIOM and RI-NEVPT2 calculation are very similar. However, in some cases more accurate results are obtained in the ONIOM calculation, especially for the S_0 - T_0 gaps. Moreover, the solvent effects (benzene, dichloromethane) on the S_0 and T_0 states of diborylalkenes were calculated using C-PCM. By taking the solvent into account, it can be shown that the planar and closed-shell singlet states are more strongly stabilized compared to the twisted arrangement and that the S_0 - T_0 gap increases. The effect for dichloromethane is greater than for benzene because of the larger static dielectric constant.

In addition to CAAC-stabilized diborylalkenes, the NHC-stabilized counterparts were also calculated. In contrast to the CAAC-stabilized compounds, the NHC analogs show neither a planar nor a twisted conformation of the C_2R_2 bridge. Instead, they adopt a helical structure. For some compounds, a planar or twisted conformation has a significantly higher energy. Nevertheless, the energies for the planar and twisted orientation of the NHC compounds were computed in order to compare them with the CAAC analogs. The NHC compounds show a stronger preference for the formation of a planar and closed-shell structure. In contrast to the twisted arrangements, the S_0 - T_0 gaps for the planar orientation between the NHC- and CAAC-stabilized diborylalkenes differ significantly. By comparing the orbital energies of SOMO1 and SOMO2 of the triplet states, it can be stated that the CAAC ligand is able to stabilize the triplet states better than the NHC ligand. This leads to the fact that the S_0 - T_0 gaps for the planar CAAC species are smaller than for the NHC compounds. The influence of benzene and dichloromethane on the S_0 and T_0 state of the NHC-stabilized diborylalkenes is by far greater than for the corresponding CAAC analogs. This means that the planar orientations are comparatively even more preferred over the twisted arrangements.

Another important part of this work includes the quantum chemical calculation of a macrocyclic PBI trimer system, which was synthesized by the group of Prof. Dr. Klaus Müllen and analyzed spectroscopically by the group of Prof. Dr. Thomas Basché. Due to the large number of atoms, the accuracy of the methods ω B97XD, CAM-B3LYP-D3 and ZINDO/S for the calculation of the first four excited states was tested in advance by using two model systems. Each of these model systems consists of two PBI monomers which are oriented differently to one another. Although the semiempirical method ZINDO/S underestimates the excited states

a little more than the TD-DFT methods, the results are still at a good level and hence ZINDO/S was used for the calculation of the trimer. The three excitation spectra of the PBI trimer were experimentally measured by the group of Prof. Dr. Thomas Basché. Each of these spectra shows depending on the polarization direction of the linearly polarized light two absorption minima for two different PBI chromophores. Accordingly, only two instead of three dominant peaks were detected per excitation spectra, with two different peaks being recorded and each excitation being localized at a certain chromophore. The experimental excitation spectra were measured in a PMMA matrix at 1.2 K. Because of these observations a different orientation of the PBI chromophores within the trimer was expected. But according to the quantum chemical calculations, the geometric arrangement of the three PBI units within the trimer system has almost no influence on the energetic position of the excited states. However, the perpendicular orientation of the PBI chromophores (with respect to the molecular plane) is preferred as the ground state. Furthermore, the vacuum calculations with ZINDO/S show that the first excited state S_1 is dark and that the first three excited states S_1 , S_2 and S_3 are delocalized on two or three PBI chromophores which does not agree with the experimental data. In addition, the calculated excitation energies are energetically significantly higher than the experimentally measured excitation energies. The calculation of the excited states with the by far more time-consuming DFT functional ω B97XD delivered similar results as ZINDO/S, whereby the excitation energies for S_1 - S_3 compared to ZINDO/S are overestimated even more. The additional consideration of the surroundings of the trimer in the ZINDO/S calculations by the implicit solvent model IEF-PCM results in a slight increase of the oscillator strength of S_1 and a slight localization of the first three excited states. Moreover, the lowering of the excitation energies reduces the deviation from the experimental values. Next, the PMMA matrix was taken into account in an explicit solvent model in which the PMMA matrix was represented by polymer rings that enclosed the PBI chromophores. The best result was obtained for the trimer system in which two PBI chromophores were surrounded by two polymer rings. On the one hand, a significant increase of the oscillator strength for S_1 is observed and on the other hand, each of the three excitations has a high degree of localization. It means that the excitation from S_0 to S_1 , S_2 or S_3 is mostly localized on just one certain PBI chromophore. Using the explicit solvent model, it can be shown that the PMMA matrix has a strong influence on the characteristic of the excited states of the experimental spectra. By using the explicit and implicit (IEF-PCM) solvent model simultaneously, the

advantages of both models can be combined. With the help of the hybrid model, the energetic deviations of the first three excited states from the experimental values decrease, although the energy differences for S_1 - S_2 and S_2 - S_3 differ slightly from those of the absorption spectra. Nonetheless, it can be shown that the hybrid model achieves good overall agreements with the experimental data and hence, among all tested solvent models, it is best suited for interpreting the spectra of the excited states.

Furthermore, two molecular dynamic simulations at 1.2 K and 300 K were calculated using the semiempirical method DFTB in order to determine the influence of the temperature on the excited states of the trimer. At the lower temperature (1.2 K), only small energy barriers could be overcome in the trimer system, so that only minor geometrical changes took place. The excited states of these structures show only minor changes analogous to the original structure. However, the structural changes in the molecular dynamic simulation at 300 K become significantly clearer. Among other things, different relative orientations of the PBI chromophores or deformations of the original triangular trimer structure can be recognized. At 300 K, not only the excitation energies for S_1 - S_3 decrease as at 1.2 K, but there is also an enormous rise in the oscillator strengths for S_1 and in the degrees of localization for S_1 - S_3 . Analogous to the original trimer system, two MDs at 1.2 K and 300 K were carried out for a reduced trimer system in which the aryl groups of the linker units were replaced by methyl groups. However, the substituents of the linker units have only a weak influence so that the extent of the geometrical changes as well as the position and characteristic of the excited states resemble those of the original trimer system.

Another part of this work deals with the solvent effect on the vertical excited singlet (TD-DFT) and triplet (TD-DFT/TDA) states of azulene. First, the solvent influence was calculated by ω B97XD in combination with the implicit model C-PCM. For this purpose, the static (ϵ_{stat}) and dynamic (ϵ_{∞}) dielectric constant were gradually increased based on the values for the vacuum. The increase of the static dielectric constant has only a minor impact on the excited states. Since there is a slight rise in energies for both the singlet and the triplet states, the energetic effects on the S-T gaps are even lower. On the contrary, an increase of the dynamic dielectric constant leads to a decrease of the excitation energies, whereby the extent increases with rising oscillator strength of the excited states. The excitation energies of the triplet states remain unchanged when the values of ϵ_{∞} were increased because the spin transitions from

the singlet ground state to the excited triplet states are forbidden. For that reason, the S-T gap for the bright state S_4 decreases while the effects on the S-T gaps for the states S_1 - S_3 are comparatively minor due to the lower oscillator strengths. Accordingly, the consideration of the dynamic constant is of great importance for the calculation of the vertical excited states in the C-PCM method and outweighs the opposing effects of static dielectric constant for the bright states. This is also noticeable when comparing the excitation energies for the bright state in vacuum versus in water, benzene and dichloromethane.

Moreover, the excited states of azulene in an explicit solvent model were investigated. The excitation energy of the bright singlet state is also reduced in the explicit solvent model, but the decrease is weaker than in the C-PCM. Furthermore, the energetic order of S_1 - S_4 between the explicit solvent and the vacuum remains unchanged. In both cases, S_4 is the state with the greatest oscillator strength, while in the implicit solvent model for benzene this is the case for the state S_3 . Nonetheless, both solvent models show that benzene causes a stronger decrease in the excitation energy of the bright singlet state than water.

Since the calculation of the excited states of azulene in the explicit solvent model is very time-consuming, the ONIOM(QM1/QM2) method was used. The ω B97XD functional was chosen for both the high-level and low-level calculation, while the size of the basis set was reduced for the low-level calculation of the solvent. As expected, it turns out that too inaccurate ONIOM energies are obtained when the basis set STO-3G was used for the calculation of the azulene-benzene system. This basis set contains too few functions to adequately describe the interactions between the azulene and the solvent molecules. The ONIOM energy of the bright state S_4 of azulene in benzene for STO-3G is clearly overestimated. This is shown by the reference value from the ω B97XD/6-31+G(d) calculation without ONIOM. However, the other basis sets for the low-level calculation 3-21G, 6-31G and 6-31G(d) deliver significantly more accurate ONIOM energies. For the ONIOM excitation energies of azulene in water, the low-level basis sets 6-31G and 6-31G(d) provide good values, whereas the basis sets STO-3G and 3-21G are unsuitable. As a result, the calculations of the excitation energies with the ONIOM(QM1/QM2) method and a sufficiently large low-level basis set such as 6-31G and 6-31G(d) deliver good results, especially considering the fact that the computation time of the ONIOM calculation was only a fraction of the computation time of the reference calculation.

The influence of the solvent molecules on the adiabatic S-T gaps of the bright singlet state was also investigated. For this purpose, the excited states were optimized using the implicit solvent model C-PCM. It can be seen that the adiabatic S-T gaps decrease with increasing static dielectric constant ϵ_{stat} . While the bright adiabatic singlet states are heavily influenced by the solvent, the influence on the adiabatic triplet states is far less. The size of adiabatic S-T gap decreases in the order vacuum, benzene, dichloromethane and water. However, the energetic order of the bright singlet states differs between the adiabatic and vertical states for the respective solvents. While the vertical excitation energies for the bright singlet state S_{bright} increase from benzene via dichloromethane to water, the adiabatic excitation energies decrease in the same order.

In addition to the material science topics, this thesis also comprises a medical-biological theme. The inhibition mechanism of the cysteine protease rhodesaine by two modified 1,4-naphthoquinones was investigated using quantum chemical methods. Both naphthoquinones have a dipeptide unit in the 2-position, but they differ from each other in the 3-position by a nitrile or chlorine substituent. According to the experimental data from the group of Prof. Dr. Tanja Schirmeister, both the nitrile and the chlorine derivative of the naphthoquinones show a covalent reversible inhibition mechanism. However, in the case of the nitrile derivative, the inhibition is many times more effective. For the quantum-chemical calculations, the dipeptide group of the naphthoquinones was replaced by HN-CH_3 and the attacking cysteine group of the enzyme by HS-CH_3 due to the complexity and the high number of atoms of the total system. Only the reaction energies of the reactants and the possible reaction products were calculated, while the electronic and steric effects of the enzymatic environment were not considered. The reaction energies (SCS-MP2) of the reaction of the nitrile and chlorine derivative with HS-CH_3 show that the HS-CH_3 preferentially attaches to an electron-deficient double bond in an exothermic and reversible addition reaction. In both cases, the thermodynamically most stable product is the enantiomeric couple in which the SCH_3 group and the CN or Cl substituent are in *trans* arrangement. In contrast to the reaction of the nitrile derivative, the reaction energies for the reaction of the chlorine derivative are significantly lower. The DFT functionals show considerably higher reaction energies than SCS-MP2 in nearly all cases. By considering water as implicit solvent (C-PCM), the energies of almost all reaction products rise, whereby the energetic increase for the reaction of the nitril derivative was greater than for the corresponding reaction of the chlorine derivative.

10 Literatur

- (1) Ungnade, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 432.
- (2) Puglisi, A.; Giovannini, T.; Antonov, L.; Cappelli, C. *PCCP* **2019**, *21*, 15504.
- (3) Azizi, S. N.; Chaichi, M. J.; Yousefi, M. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *73*, 101.
- (4) Köhler, G. *J. Photochem.* **1987**, *38*, 217.
- (5) Hammud, H. H.; Bouhadir, K. H.; Masoud, M. S.; Ghannoum, A. M.; Assi, S. A. *J. Solution Chem.* **2008**, *37*, 895.
- (6) Díaz, M. S.; Freile, M. L.; Gutiérrez, M. I. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 970.
- (7) Buckingham, A. D. In *Optical, Electric and Magnetic Properties of Molecules*; Clary, D. C., Orr, B. J., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1997, p 223.
- (8) Seitsonen, A. P.; Idrissi, A.; Protti, S.; Mezzetti, A. *J. Mol. Liq.* **2019**, *275*, 723.
- (9) van de Weert, M.; Hoechstetter, J.; Hennink, W. E.; Crommelin, D. J. A. *J. Control. Release* **2000**, *68*, 351.
- (10) Hickey, D. R.; Turner, D. H. *Biochemistry* **1985**, *24*, 2086.
- (11) Hong, P.-D.; Chen, J.-H.; Wu, H.-L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2477.
- (12) Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Chem. Commun.* **2003**, 2116.
- (13) Shan, N.; Toda, F.; Jones, W. *Chem. Commun.* **2002**, 2372.
- (14) Salin, A. V.; Fatkhutdinov, A. R.; Il'in, A. V.; Galkin, V. I.; Shamsutdinova, F. G. *Heteroat. Chem* **2014**, *25*, 205.
- (15) Foti, M.; Ruberto, G. *J. Agric. Food. Chem.* **2001**, *49*, 342.
- (16) Dziembowska, T.; Jagodzińska, E.; Rozwadowski, Z.; Kotfica, M. *J. Mol. Struct.* **2001**, *598*, 229.
- (17) Gutbezahl, B.; Grunwald, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 559.
- (18) Wang, Y.; Hadad, C. M.; Toscano, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1761.
- (19) Nadal-Ferret, M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1731.
- (20) Hellmann, C.; Paquin, F.; Treat, N. D.; Bruno, A.; Reynolds, L. X.; Haque, S. A.; Stavrinou, P. N.; Silva, C.; Stingelin, N. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4906.

- (21) Noritaka, A.; Tarozaemon, N.; Noriko, K. *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 223.
- (22) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley, 2003.
- (23) Gutmann, V. *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*; Springer Vienna, 1968.
- (24) Pulham, R. J. In *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*; Borgstedt, H. U., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1982, p 429.
- (25) Chastrette, M. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1441.
- (26) Welton, T. *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 691.
- (27) Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
- (28) Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6633.
- (29) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475.
- (30) Maton, C.; De Vos, N.; Stevens, C. V. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5963.
- (31) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954.
- (32) Ahrenberg, M.; Beck, M.; Neise, C.; Keßler, O.; Kragl, U.; Verevkin, S. P.; Schick, C. *PCCP* **2016**, *18*, 21381.
- (33) Aschenbrenner, O.; Supasitmongkol, S.; Taylor, M.; Styring, P. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1217.
- (34) Nakagawa, H.; Fujino, Y.; Kozono, S.; Katayama, Y.; Nukuda, T.; Sakaebe, H.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1021.
- (35) Chatterjee, K.; Pathak, A. D.; Lakma, A.; Sharma, C. S.; Sahu, K. K.; Singh, A. K. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9606.
- (36) Kubisa, P. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 3.
- (37) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- (38) Zita, R.; Nora Zsuzsa, K.; Gyorgy, K. *Curr. Org. Chem.* **2018**, *22*, 533.
- (39) Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 11.
- (40) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419.
- (41) Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
- (42) Osada, I.; de Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500.
- (43) Karuppasamy, K.; Theerthagiri, J.; Vikraman, D.; Yim, C.-J.; Hussain, S.; Sharma, R.; Maiyalagan, T.; Qin, J.; Kim, H.-S. *Polymers* **2020**, *12*, 918.

- (44) Kuboki, T.; Okuyama, T.; Ohsaki, T.; Takami, N. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 766.
- (45) Kumari, K.; Singh, P.; Mehrotra, G. K. *Int. J. Green Nanotechnol.* **2012**, *4*, 262.
- (46) Buckingham, A. D.; Fowler, P. W.; Hutson, J. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 963.
- (47) Monard, G.; Rivail, J.-L. In *Handbook of Computational Chemistry*; Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017, p 727.
- (48) Catak, S.; Monard, G.; Aviyente, V.; Ruiz-López, M. F. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1111.
- (49) Harb, W.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ruiz-López, M. F. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 204.
- (50) Warshel, A.; Levitt, M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227.
- (51) Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700.
- (52) Chung, L. W.; Hirao, H.; Li, X.; Morokuma, K. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 327.
- (53) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, *384*, 361.
- (54) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, 1996.
- (55) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 1293.
- (56) Pauli, W. *Z. Phys* **1925**, *31*, 765.
- (57) Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*; OUP Oxford, 2011.
- (58) Hartree, D. R. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- (59) Fock, V. *Z. Phys* **1930**, *61*, 126.
- (60) Hartree, D. R.; Hartree, W. *Proc. R. Soc. Lond.* **1935**, *150*, 9.
- (61) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- (62) Hall, G. G.; Lennard-Jones, J. E. *Proc. R. Soc. Lond.* **1951**, *205*, 541.
- (63) Hollett, J. W.; Gill, P. M. W. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114111.
- (64) Hättig, C.; Klopper, W.; Köhn, A.; Tew, D. P. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4.
- (65) Gagliardi, L.; Truhlar, D. G.; Li Manni, G.; Carlson, R. K.; Hoyer, C. E.; Bao, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 66.
- (66) Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 403.
- (67) Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 73.

- (68) David Sherrill, C.; Schaefer, H. F. In *Adv. Quantum Chem.*; Löwdin, P.-O., Sabin, J. R., Zerner, M. C., Brändas, E., Eds.; Academic Press: 1999; Vol. 34, p 143.
- (69) Bartlett, R. J.; Musiał, M. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 291.
- (70) Bartlett, R. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359.
- (71) Řezáč, J.; Hobza, P. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2151.
- (72) Ramabhadran, R. O.; Raghavachari, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3986.
- (73) Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 374.
- (74) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
- (75) Gerenkamp, M.; Grimme, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 229.
- (76) Grimme, S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3067.
- (77) Takatani, T.; David Sherrill, C. *PCCP* **2007**, *9*, 6106.
- (78) Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 233.
- (79) Siegbahn, P.; Heiberg, A.; Roos, B.; Levy, B. *Phys. Scr.* **1980**, *21*, 323.
- (80) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- (81) Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2384.
- (82) Gaggioli, C. A.; Stoneburner, S. J.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8481.
- (83) de Sousa, D. W. O.; Nascimento, M. A. C. *PCCP* **2019**, *21*, 13319.
- (84) Pauncz, R. *The Symmetric Group in Quantum Chemistry*; Taylor & Francis, 1995.
- (85) Shukla, M.; Leszczynski, J. *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids: A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis*; Springer Netherlands, 2010.
- (86) Olsen, J.; Roos, B. O.; Jørgensen, P.; Jensen, H. J. r. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2185.
- (87) Malmqvist, P. A.; Rendell, A.; Roos, B. O. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5477.
- (88) Buenker, R. J.; Peyerimhoff, S. D.; Butscher, W. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 771.
- (89) Shepard, R. *Int. J. Quantum Chem* **1987**, *31*, 33.
- (90) Rintelman, J. M.; Adamovic, I.; Varganov, S.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044105.
- (91) Werner, H. J.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803.
- (92) Knowles, P. J.; Werner, H.-J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 514.

- (93) Knowles, P. J.; Werner, H.-J. *Theor. Chim. Acta* **1992**, *84*, 95.
- (94) Shiozaki, T.; Knizia, G.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 034113.
- (95) Roos, B. O.; Linse, P.; Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Phys.* **1982**, *66*, 197.
- (96) McDouall, J. J. W.; Peasley, K.; Robb, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 183.
- (97) Andersson, K.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483.
- (98) Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- (99) Pulay, P. *Int. J. Quantum Chem* **2011**, *111*, 3273.
- (100) Rauk, A.; Yu, D.; Borowski, P.; Roos, B. *Chem. Phys.* **1995**, *197*, 73.
- (101) Arcisauskaitė, V.; Fijan, D.; Spivak, M.; Graaf, C. d.; McGrady, J. E. *PCCP* **2016**, *18*, 24006.
- (102) Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 893.
- (103) Kerridge, A.; Kaltsoyannis, N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8737.
- (104) Pierloot, K. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 2083.
- (105) Roos, B. O. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 137.
- (106) Schreiber, M.; Silva-Junior, M. R.; Sauer, S. P. A.; Thiel, W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134110.
- (107) Malsch, K.; Rebentisch, R.; Swiderek, P.; Hohlneicher, G. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 171.
- (108) Finley, J.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299.
- (109) Silva-Junior, M. R.; Schreiber, M.; Sauer, S. P. A.; Thiel, W. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174318.
- (110) Celani, P.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5546.
- (111) Vancoillie, S.; Zhao, H.; Tran, V. T.; Hendrickx, M. F. A.; Pierloot, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3961.
- (112) Sauri, V.; Serrano-Andrés, L.; Shahi, A. R. M.; Gagliardi, L.; Vancoillie, S.; Pierloot, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 153.
- (113) Werner, H.-J. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 645.
- (114) Grabarek, D.; Walczak, E.; Andruniów, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 2346.
- (115) Menezes, F.; Kats, D.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 124115.

- (116) Camacho, C.; Witek, H. A.; Yamamoto, S. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 468.
- (117) Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 196.
- (118) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215.
- (119) Camacho, C.; Cimiraglia, R.; Witek, H. A. *PCCP* **2010**, *12*, 5058.
- (120) Choe, Y.-K.; Witek, H. A.; Finley, J. P.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3913.
- (121) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Evangelisti, S.; Leininger, T.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10252.
- (122) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 297.
- (123) Angeli, C.; Cimiraglia, R.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9138.
- (124) Dylla, K. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4909.
- (125) Angeli, C.; Pastore, M.; Cimiraglia, R. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 743.
- (126) Schapiro, I.; Sivalingam, K.; Neese, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3567.
- (127) Angeli, C.; Bories, B.; Cavallini, A.; Cimiraglia, R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 054108.
- (128) Pastore, M.; Angeli, C.; Cimiraglia, R. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 522.
- (129) Camacho, C.; Witek, H. A.; Cimiraglia, R. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 244306.
- (130) Aravena, D.; Neese, F.; Pantazis, D. A. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1148.
- (131) Guo, Y.; Sivalingam, K.; Valeev, E. F.; Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 094111.
- (132) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley, 2001.
- (133) Thomas, L. H. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542.
- (134) Fermi, E. *Z. Phys* **1928**, *48*, 73.
- (135) Dirac, P. A. In *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*; Cambridge University Press: 1930; Vol. 26, p 376.
- (136) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (137) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (138) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. *PCCP* **2014**, *16*, 9904.
- (139) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 062201.

- (140) Perdew, J. P.; Schmidt, K. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577*, 1.
- (141) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (142) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (143) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- (144) Perdew, J. P.; Yue, W. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800.
- (145) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (146) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (147) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (148) Hamprecht, F. A.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6264.
- (149) Boese, A. D.; Doltsinis, N. L.; Handy, N. C.; Sprik, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1670.
- (150) Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5497.
- (151) Peverati, R.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1991.
- (152) Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2544.
- (153) Adamo, C.; Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2643.
- (154) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2315.
- (155) Peverati, R.; Truhlar, D. G. *PCCP* **2012**, *14*, 13171.
- (156) Yu, H. S.; He, X.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1280.
- (157) Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559.
- (158) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- (159) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (160) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- (161) Franchini, C.; Bayer, V.; Podloucky, R.; Paier, J.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 045132.
- (162) Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 191102.
- (163) Austin, A.; Petersson, G. A.; Frisch, M. J.; Dobek, F. J.; Scalmani, G.; Throssell, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4989.
- (164) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (165) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.

- (166) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11507.
- (167) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- (168) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- (169) Boese, A. D.; Martin, J. M. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3405.
- (170) Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109.
- (171) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106.
- (172) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *PCCP* **2008**, *10*, 6615.
- (173) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- (174) Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 044108.
- (175) Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154109.
- (176) Peverati, R.; Truhlar, D. G. *PCCP* **2012**, *14*, 16187.
- (177) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- (178) Goerigk, L.; Grimme, S. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 576.
- (179) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- (180) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- (181) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (182) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- (183) Cui, Q.; Elstner, M. *PCCP* **2014**, *16*, 14368.
- (184) Thiel, W. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 145.
- (185) Christensen, A. S.; Kubař, T.; Cui, Q.; Elstner, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5301.
- (186) Murrell, J. N.; Salem, L. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1914.
- (187) Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129.
- (188) Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S136.
- (189) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2026.
- (190) Roby, K. R. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *11*, 6.
- (191) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.

- (192) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907.
- (193) Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- (194) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- (195) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221.
- (196) Stewart, J. J. P. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173.
- (197) Stewart, J. J. P. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1.
- (198) Elstner, M.; Seifert, G. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20120483.
- (199) Porezag, D.; Frauenheim, T.; Köhler, T.; Seifert, G.; Kaschner, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947.
- (200) Seifert, G.; Porezag, D.; Frauenheim, T. *Int. J. Quantum Chem* **1996**, *58*, 185.
- (201) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.
- (202) Gaus, M.; Cui, Q.; Elstner, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 931.
- (203) Gaus, M.; Goez, A.; Elstner, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 338.
- (204) Elstner, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5614.
- (205) Yang; Yu, H.; York, D.; Cui, Q.; Elstner, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10861.
- (206) González, L.; Escudero, D.; Serrano-Andrés, L. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 28.
- (207) Ridley, J.; Zerner, M. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111.
- (208) Ridley, J. E.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 223.
- (209) Bacon, A. D.; Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta* **1979**, *53*, 21.
- (210) Voityuk, A. A. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 515.
- (211) Thompson, M. A.; Schenter, G. K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6374.
- (212) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
- (213) Harris, D.; Loew, G. H.; Komornicki, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3959.
- (214) Voityuk, A. A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 177.
- (215) Finnerty, J. J.; Koch, R. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 474.
- (216) Voityuk, A. A. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4950.

- (217) Dral, P. O.; Wu, X.; Spörkel, L.; Koslowski, A.; Weber, W.; Steiger, R.; Scholten, M.; Thiel, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1082.
- (218) Tuttle, T.; Thiel, W. *PCCP* **2008**, *10*, 2159.
- (219) Silva-Junior, M. R.; Thiel, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1546.
- (220) Dral, P. O.; Wu, X.; Spörkel, L.; Koslowski, A.; Thiel, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1097.
- (221) Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409.
- (222) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009.
- (223) Dreuw, A.; Wormit, M. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5*, 82.
- (224) Trofimov, A. B.; Krivdina, I. L.; Weller, J.; Schirmer, J. *Chem. Phys.* **2006**, *329*, 1.
- (225) Schirmer, J.; Trofimov, A. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 11449.
- (226) Hättig, C. In *Adv. Quantum Chem.*; Jensen, H. J. Å., Ed.; Academic Press: 2005; Vol. 50, p 37.
- (227) Jacquemin, D.; Duchemin, I.; Blase, X. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 5340.
- (228) Schirmer, J. *Phys. Rev. A* **1982**, *26*, 2395.
- (229) Zubarev, D. N. *Sov. Phys. Uspekhi* **1960**, *3*, 320.
- (230) Fetter, A. L.; Walecka, J. D. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*; Dover Publications, 2012.
- (231) Tajti, A.; Tulipán, L.; Szalay, P. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 468.
- (232) Koch, H.; Christiansen, O.; Jørgensen, P.; Merás, A. M. S. d.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1808.
- (233) Trofimov, A. B.; Stelter, G.; Schirmer, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9982.
- (234) Harbach, P. H. P.; Wormit, M.; Dreuw, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 064113.
- (235) Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433.
- (236) Liang, W.; Fischer, S. A.; Frisch, M. J.; Li, X. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3540.
- (237) Peach, M. J. G.; Williamson, M. J.; Tozer, D. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3578.
- (238) Peach, M. J. G.; Tozer, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9783.
- (239) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007.

- (240) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.
- (241) Yan, M.; Lo, J. C.; Edwards, J. T.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12692.
- (242) Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011.
- (243) Hicks, R. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Wiley, 2011.
- (244) Braslavsky, S. E. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293.
- (245) Schulz, A. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12827.
- (246) Kundu, S.; Sinhababu, S.; Chandrasekhar, V.; Roesky, H. W. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4727.
- (247) Bonačić-Koutecký, V.; Koutecký, J.; Michl, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170.
- (248) Schmid, P.; Fantuzzi, F.; Klopff, J.; Schröder, N. B.; Dewhurst, R. D.; Braunschweig, H.; Engel, V.; Engels, B. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5160.
- (249) Minkin, V. I. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1919.
- (250) Nakano, M. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 47.
- (251) Schmidt, J. R.; Shenvi, N.; Tully, J. C. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 114110.
- (252) Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214104.
- (253) Wang, J.; Becke, A. D.; Jr., V. H. S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3477.
- (254) Laming, G. J.; Handy, N. C.; Amos, R. D. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1121.
- (255) Baker, J.; Scheiner, A.; Andzelm, J. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 380.
- (256) Pople, J. A.; Gill, P. M. W.; Handy, N. C. *Int. J. Quantum Chem* **1995**, *56*, 303.
- (257) Montoya, A.; Truong, T. N.; Sarofim, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6108.
- (258) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- (259) Noodleman, L.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2316.
- (260) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- (261) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1391.
- (262) Akitsu, T. *Symmetry (Group Theory) and Mathematical Treatment in Chemistry*; IntechOpen, 2018.
- (263) Thapa, B.; Munk, B. H.; Burrows, C. J.; Schlegel, H. B. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5804.

- (264) Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 330.
- (265) Yamanaka, S.; Okumura, M.; Nakano, M.; Yamaguchi, K. *J. Mol. Struct.* **1994**, *310*, 205.
- (266) Das, A.; Müller, T.; Plasser, F.; Lischka, H. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1625.
- (267) Ferré, N.; Guihéry, N.; Malrieu, J.-P. *PCCP* **2015**, *17*, 14375.
- (268) David, G.; Trinquier, G.; Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 194107.
- (269) Saito, T.; Nishihara, S.; Kataoka, Y.; Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7967.
- (270) Ali, M. E.; Datta, S. N. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2776.
- (271) López-Carballeira, D.; Ruipérez, F. *J. Mol. Model.* **2016**, *22*, 76.
- (272) Wittbrodt, J. M.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6574.
- (273) Saito, T.; Nishihara, S.; Yamanaka, S.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yamada, S.; Isobe, H.; Okumura, M.; Yamaguchi, K. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 749.
- (274) Azizi, Z.; Roos, B. O.; Veryazov, V. *PCCP* **2006**, *8*, 2727.
- (275) Miehlisch, B. B.; Stoll, H.; Savin, A. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 527.
- (276) Gräfenstein, J.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 569.
- (277) Gräfenstein, J.; Cremer *, D. *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 279.
- (278) Takeda, R.; Yamanaka, S.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 321.
- (279) Oliphant, N.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1229.
- (280) Evangelista, F. A.; Allen, W. D.; III, H. F. S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 154113.
- (281) Li, X.; Paldus, J. J. *Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6257.
- (282) Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J.-P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.
- (283) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728.
- (284) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3985.
- (285) Roux, B. t.; Simonson, T. *Biophys. Chem.* **1999**, *78*, 1.
- (286) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161.
- (287) Orozco, M.; Luque, F. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4187.
- (288) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.

- (289) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- (290) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- (291) Medved', M.; Budzák, Š.; Bartkowiak, W.; Reis, H. In *Handbook of Computational Chemistry*; Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017, p 741.
- (292) Mennucci, B. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 386.
- (293) Born, M. *Z. Phys* **1920**, *1*, 45.
- (294) Rashin, A. A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5588.
- (295) Bashford, D.; Case, D. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 129.
- (296) Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 351.
- (297) Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- (298) Rinaldi, D.; Rivail, J.-L. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *32*, 57.
- (299) Rinaldi, D.; Ruiz-Lopez, M. F.; Rivail, J. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 834.
- (300) Tapia, O.; Goscinski, O. *Mol. Phys.* **1975**, *29*, 1653.
- (301) Iozzi, M. F.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7029.
- (302) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- (303) Miertuš, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
- (304) Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- (305) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- (306) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- (307) Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- (308) Klamt, A. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 699.
- (309) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- (310) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *464*, 211.
- (311) Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
- (312) Foresman, J. B.; Keith, T. A.; Wiberg, K. B.; Snoonian, J.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098.
- (313) Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.

- (314) Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J.; Devlin, F. J.; Gabriel, S.; Stephens, P. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6102.
- (315) Soteras, I.; Curutchet, C.; Bidon-Chanal, A.; Orozco, M.; Luque, F. J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2005**, *727*, 29.
- (316) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- (317) Marenich, A. V.; Olson, R. M.; Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2011.
- (318) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 760.
- (319) Maier, J. A.; Martinez, C.; Kasavajhala, K.; Wickstrom, L.; Hauser, K. E.; Simmerling, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3696.
- (320) Hornak, V.; Abel, R.; Okur, A.; Strockbine, B.; Roitberg, A.; Simmerling, C. *Proteins* **2006**, *65*, 712.
- (321) Wang, J.; Cieplak, P.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1049.
- (322) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- (323) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- (324) Brooks, B. R.; Brucoleri, R. E.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187.
- (325) Brooks, B. R.; Brooks Iii, C. L.; Mackerell Jr, A. D.; Nilsson, L.; Petrella, R. J.; Roux, B.; Won, Y.; Archontis, G.; Bartels, C.; Boresch, S.; Caflisch, A.; Caves, L.; Cui, Q.; Dinner, A. R.; Feig, M.; Fischer, S.; Gao, J.; Hodoscek, M.; Im, W.; Kuczera, K.; Lazaridis, T.; Ma, J.; Ovchinnikov, V.; Paci, E.; Pastor, R. W.; Post, C. B.; Pu, J. Z.; Schaefer, M.; Tidor, B.; Venable, R. M.; Woodcock, H. L.; Wu, X.; Yang, W.; York, D. M.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1545.
- (326) Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I.; Mackerell Jr., A. D. *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 671.
- (327) Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490.
- (328) Lorenz, C.; Doltsinis, N. L. In *Handbook of Computational Chemistry*; Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017, p 337.
- (329) Balta, B.; Aviyente, V. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1789.
- (330) Bini, R.; Chiappe, C.; Mestre, V. L.; Pomelli, C. S.; Welton, T. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 347.

- (331) Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.
- (332) Custodio, J. M. F.; Ternavisk, R. R.; Ferreira, C. J. S.; Figueredo, A. S.; Aquino, G. L. B.; Napolitano, H. B.; Valverde, C.; Baseia, B. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 153.
- (333) Li, W.; Zhou, X.; Tian, W. Q.; Sun, X. *PCCP* **2013**, *15*, 1810.
- (334) Zhan, C.-G.; Landry, D. W.; Ornstein, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2621.
- (335) Bandyopadhyay, P.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1104.
- (336) Zhan, C.-G.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11534.
- (337) Xia, F.; Zhu, H. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 2545.
- (338) Shaik, S.; Cohen, S.; Wang, Y.; Chen, H.; Kumar, D.; Thiel, W. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 949.
- (339) Zhang, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 43.
- (340) Friesner, R. A.; Guallar, V. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 389.
- (341) Senn, H. M.; Thiel, W. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, *11*, 182.
- (342) To, J.; Sherwood, P.; Sokol, A. A.; Bush, I. J.; Catlow, C. R. A.; van Dam, H. J. J.; French, S. A.; Guest, M. F. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1919.
- (343) Sauer, J.; Sierka, M. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1470.
- (344) Shiota, Y.; Suzuki, K.; Yoshizawa, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3118.
- (345) Fan, J.; Cai, L.; Lin, L.; Wang, C.-K. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 9422.
- (346) König, G.; Pickard, F. C.; Huang, J.; Simmonett, A. C.; Tofoleanu, F.; Lee, J.; Dral, P. O.; Prasad, S.; Jones, M.; Shao, Y.; Thiel, W.; Brooks, B. R. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2016**, *30*, 989.
- (347) Wang, L.-P.; Van Voorhis, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 610.
- (348) Boereboom, J. M.; Fleurat-Lessard, P.; Buló, R. E. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 1841.
- (349) Bühl, M.; Grigoleit, S.; Kabrede, H.; Mauschick, F. T. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 477.
- (350) Senn, H. M.; Thiel, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1198.
- (351) Reuter, N.; Dejaegere, A.; Maignet, B.; Karplus, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1720.
- (352) Cao, L.; Ryde, U. *Front. Chem.* **2018**, *6*.
- (353) Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170.
- (354) Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1959.

- (355) Vreven, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1419.
- (356) Svensson, M.; Humbel, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3654.
- (357) Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
- (358) Chung, L. W.; Sameera, W. M. C.; Ramozzi, R.; Page, A. J.; Hatanaka, M.; Petrova, G. P.; Harris, T. V.; Li, X.; Ke, Z.; Liu, F.; Li, H.-B.; Ding, L.; Morokuma, K. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5678.
- (359) Bakowies, D.; Thiel, W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10580.
- (360) Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *461-462*, 1.
- (361) Vreven, T.; Byun, K. S.; Komáromi, I.; Dapprich, S.; Montgomery, J. A.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 815.
- (362) Vreven, T.; Morokuma, K. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 125.
- (363) Caprasecca, S.; Jurinovich, S.; Viani, L.; Curutchet, C.; Mennucci, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1588.
- (364) Hratchian, H. P.; Parandekar, P. V.; Raghavachari, K.; Frisch, M. J.; Vreven, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 034107.
- (365) Labat, F.; Ciofini, I.; Hratchian, H. P.; Frisch, M.; Raghavachari, K.; Adamo, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14290.
- (366) Kerdcharoen, T.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 257.
- (367) Kerdcharoen, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8856.
- (368) Vreven, T.; Mennucci, B.; Silva, C. O. d.; Morokuma, K.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 62.
- (369) Mo, S. J.; Vreven, T.; Mennucci, B.; Morokuma, K.; Tomasi, J. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 154.
- (370) Caricato, M.; Vreven, T.; Trucks, G. W.; Frisch, M. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 180.
- (371) Lappert, M. F. *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 959.
- (372) Onak, T. *Organoborane Chemistry*; Elsevier Science, 2012.
- (373) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- (374) Crudden, Cathleen M.; Edwards, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 4695.

- (375) Brown, H.; Rao, B. C. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1136.
- (376) Hosmane, N. S. *Boron Science: New Technologies and Applications*; Taylor & Francis, 2011.
- (377) Chen, D.; Frezza, M.; Schmitt, S.; Kanwar, J.; Dou, Q. P. *Curr. Cancer Drug Targets* **2011**, *11*, 239.
- (378) Moreau, P.; Masszi, T.; Grzasko, N.; Bahlis, N. J.; Hansson, M.; Pour, L.; Sandhu, I.; Ganly, P.; Baker, B. W.; Jackson, S. R.; Stoppa, A. M.; Simpson, D. R.; Gimsing, P.; Palumbo, A.; Garderet, L.; Cavo, M.; Kumar, S.; Touzeau, C.; Buadi, F. K.; Laubach, J. P.; Berg, D. T.; Lin, J.; Di Bacco, A.; Hui, A. M.; van de Velde, H.; Richardson, P. G.; Grp, T.-M. *S. N. Engl. J. Med.* **2016**, *374*, 1621.
- (379) Huang, Z.; Wang, S.; Dewhurst, R. D.; Ignat'ev, N. V.; Finze, M.; Braunschweig, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800.
- (380) Rao, Y.-L.; Wang, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12263.
- (381) Li, D.; Zhang, H.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416.
- (382) Suzuki, K.; Kubo, S.; Shizu, K.; Fukushima, T.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Adachi, C.; Kaji, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15231.
- (383) Numata, M.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9443.
- (384) Luo, J.; Bi, Y.; Zhang, L.; Zhang, X.; Liu, T. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6967.
- (385) Zhao, H.; Zhou, J.; Jena, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3704.
- (386) Duchêne, L.; Kühnel, R. S.; Stilp, E.; Cuervo Reyes, E.; Remhof, A.; Hagemann, H.; Battaglia, C. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2609.
- (387) Hamilton, C. W.; Baker, R. T.; Staubitz, A.; Manners, I. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279.
- (388) Ley, M. B.; Jepsen, L. H.; Lee, Y.-S.; Cho, Y. W.; Bellosta von Colbe, J. M.; Dornheim, M.; Rokni, M.; Jensen, J. O.; Sloth, M.; Filinchuk, Y.; Jørgensen, J. E.; Besenbacher, F.; Jensen, T. R. *Mater. Today* **2014**, *17*, 122.
- (389) Xiong, Z.; Yong, C. K.; Wu, G.; Chen, P.; Shaw, W.; Karkamkar, A.; Autrey, T.; Jones, M. O.; Johnson, S. R.; Edwards, P. P.; David, W. I. F. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 138.
- (390) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079.
- (391) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574.
- (392) Stock, A.; Brandt, A.; Fischer, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 643.
- (393) Wang, Y.; Quillian, B.; Wei, P.; Wannere, C. S.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Robinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412.

- (394) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Hammond, K.; Mies, J.; Radacki, K.; Vargas, A. *Science* **2012**, *336*, 1420.
- (395) Frenking, G.; Holzmann, N. *Science* **2012**, *336*, 1394.
- (396) Wang, Y.; Robinson, G. H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326.
- (397) Staudinger, H.; Kupfer, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 501.
- (398) Buchner, E.; Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2377.
- (399) Herzberg, G.; Shoosmith, J. *Nature* **1959**, *183*, 1801.
- (400) von E. Doering, W.; Hoffmann, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
- (401) von E. Doering, W.; Knox, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4947.
- (402) von E. Doering, W.; Buttery, R. G.; Laughlin, R. G.; Chaudhuri, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3224.
- (403) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- (404) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- (405) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
- (406) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723.
- (407) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485.
- (408) Levens, A.; An, F.; Breugst, M.; Mayr, H.; Lupton, D. W. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3566.
- (409) Burling, S.; Häller, L. J. L.; Mas-Marzá, E.; Moreno, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10912.
- (410) Mandal, D.; Dolai, R.; Kumar, R.; Suhr, S.; Chrysochos, N.; Kalita, P.; Narayanan, R. S.; Rajaraman, G.; Schulzke, C.; Sarkar, B.; Chandrasekhar, V.; Jana, A. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 8899.
- (411) Paradiso, V.; Costabile, C.; Grisi, F. *Molecules* **2016**, *21*, 20.
- (412) Grisi, F.; Mariconda, A.; Costabile, C.; Bertolasi, V.; Longo, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 4988.
- (413) Kuhn, K. M.; Bourg, J.-B.; Chung, C. K.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5313.
- (414) Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.
- (415) Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.

- (416) Winkelmann, O. H.; Riekstins, A.; Nolan, S. P.; Navarro, O. *Organometallics* **2009**, *28*, 5809.
- (417) Lalrempuia, R.; Breivik, F.; Törnroos, K. W.; Le Roux, E. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8065.
- (418) Dunsford, J. J.; Cavell, K. J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9131.
- (419) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
- (420) Boydston, A. J.; Williams, K. A.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12496.
- (421) Oisaki, K.; Li, Q.; Furukawa, H.; Czaja, A. U.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262.
- (422) Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1850.
- (423) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859.
- (424) Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551.
- (425) Glorius, F.; Bellemin-Lapponaz, S. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*; Springer, 2007.
- (426) Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
- (427) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.
- (428) Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah, M.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314.
- (429) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
- (430) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708.
- (431) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687.
- (432) Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- (433) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247.
- (434) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- (435) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.
- (436) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- (437) Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546.

- (438) Wilson, D. J. D.; Couchman, S. A.; Dutton, J. L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657.
- (439) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606.
- (440) Biju, A. T.; Kuhl, N.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1182.
- (441) Bugaut, X.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3511.
- (442) Biju, A. T.; Breslow, R. *N-Heterocyclic Carbenes in Organocatalysis*; Wiley, 2019.
- (443) Fèvre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142.
- (444) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389.
- (445) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- (446) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- (447) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810.
- (448) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
- (449) Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.
- (450) Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.
- (451) Melaimi, M.; Jazzar, R.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046.
- (452) Frey, G. D.; Lavallo, V.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2007**, *316*, 439.
- (453) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488.
- (454) Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.
- (455) Roy, S.; Mondal, K. C.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357.
- (456) Chu, J.; Munz, D.; Jazzar, R.; Melaimi, M.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7884.
- (457) Wei, Y.; Rao, B.; Cong, X.; Zeng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9250.
- (458) Marx, V. M.; Sullivan, A. H.; Melaimi, M.; Virgil, S. C.; Keitz, B. K.; Weinberger, D. S.; Bertrand, G.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1919.
- (459) Anderson, D. R.; Ung, T.; Mkrtumyan, G.; Bertrand, G.; Grubbs, R. H.; Schrodi, Y. *Organometallics* **2008**, *27*, 563.

- (460) Masuda, J. D.; Schoeller, W. W.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7052.
- (461) Frey, G. D.; Masuda, J. D.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444.
- (462) Turner, Z. R. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11461.
- (463) Mohapatra, C.; Samuel, P. P.; Li, B.; Niepötter, B.; Schürmann, C. J.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D.; Maity, B.; Koley, D.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1953.
- (464) Martin, C. D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3020.
- (465) Viehe, H. G.; Janousek, Z.; Merenyi, R.; Stella, L. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148.
- (466) Griller, D.; Ingold, K. U. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13.
- (467) De Vries, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 926.
- (468) Kosower, E. M.; Waits, H. P.; Teuerstein, A.; Butler, L. C. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 800.
- (469) Viehe, H. G.; Merényi, R.; Stella, L.; Janousek, Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 917.
- (470) Pasto, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8164.
- (471) Martin, D.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7014.
- (472) Deardorff, C. L.; Eric Sikma, R.; Rhodes, C. P.; Hudnall, T. W. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9024.
- (473) Regnier, V.; Romero, E. A.; Molton, F.; Jazzar, R.; Bertrand, G.; Martin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1109.
- (474) Mahoney, J. K.; Martin, D.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766.
- (475) Mahoney, J. K.; Martin, D.; Thomas, F.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7519.
- (476) Styra, S.; Melaimi, M.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Augenstein, T.; Breher, F.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8441.
- (477) Mahoney, J. K.; Jazzar, R.; Royal, G.; Martin, D.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6206.
- (478) Kim, Y.; Lee, E. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 19110.
- (479) Katritzky, A. R.; Zerner, M. C.; Karelson, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7213.

- (480) Peterson, J. P.; Winter, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12901.
- (481) Johnston, L. J.; Scaiano, J. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 521.
- (482) Zimmt, M. B.; Doubleday, C.; Turro, N. J. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 549.
- (483) Standard, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 381.
- (484) Gonzalez, C.; Restrepo-Cossio, A.; Márquez, M.; Wiberg, K. B.; De Rosa, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2732.
- (485) Miao, F.; Phan, H.; Wu, J. *Molecules* **2019**, *24*, 1446.
- (486) Bissinger, P.; Braunschweig, H.; Damme, A.; Krummenacher, I.; Phukan, A. K.; Radacki, K.; Sugawara, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360.
- (487) Braunschweig, H.; Krummenacher, I.; Légaré, M.-A.; Matler, A.; Radacki, K.; Ye, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802.
- (488) Kinjo, R.; Donnadiou, B.; Celik, M. A.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2011**, *333*, 610.
- (489) Dahcheh, F.; Martin, D.; Stephan, D. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159.
- (490) Ruiz, D. A.; Melaimi, M.; Bertrand, G. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7837.
- (491) Huang, J.-S.; Lee, W.-H.; Shen, C.-T.; Lin, Y.-F.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Chiu, C.-W. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12427.
- (492) Bissinger, P.; Braunschweig, H.; Damme, A.; Hörl, C.; Krummenacher, I.; Kupfer, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359.
- (493) Bertermann, R.; Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Hörl, C.; Kramer, T.; Krummenacher, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5453.
- (494) Matsumoto, T.; Gabbaï, F. P. *Organometallics* **2009**, *28*, 4252.
- (495) Silva Valverde, M. F.; Schweyen, P.; Gisinger, D.; Bannenberg, T.; Freytag, M.; Kleeberg, C.; Tamm, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1135.
- (496) Su, Y.; Kinjo, R. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 346.
- (497) Bissinger, P.; Braunschweig, H.; Damme, A.; Kupfer, T.; Krummenacher, I.; Vargas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689.
- (498) Klusik, H.; Berndt, A. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, C21.
- (499) Berndt, A.; Klusik, H.; Schlüter, K. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, c25.
- (500) Klusik, H.; Berndt, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870.

- (501) Kaim, W.; Schulz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 615.
- (502) Schulz, A.; Kaim, W. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863.
- (503) Hoefelmeyer, J. D.; Gabbai, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054.
- (504) Rajca, A.; Rajca, S.; Desai, S. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1957.
- (505) Wang, L.; Fang, Y.; Mao, H.; Qu, Y.; Zuo, J.; Zhang, Z.; Tan, G.; Wang, X. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6930.
- (506) Yuan, N.; Wang, W.; Fang, Y.; Zuo, J.; Zhao, Y.; Tan, G.; Wang, X. *Organometallics* **2017**, *36*, 2498.
- (507) Saalfrank, C.; Fantuzzi, F.; Kupfer, T.; Ritschel, B.; Hammond, K.; Krummenacher, I.; Bertermann, R.; Wirthensohn, R.; Finze, M.; Schmid, P.; Engel, V.; Engels, B.; Braunschweig, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338.
- (508) Böhnke, J.; Dellermann, T.; Celik, M. A.; Krummenacher, I.; Dewhurst, R. D.; Demeshko, S.; Ewing, W. C.; Hammond, K.; Heß, M.; Bill, E.; Welz, E.; Röhr, M. I. S.; Mitrić, R.; Engels, B.; Meyer, F.; Braunschweig, H. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197.
- (509) Légaré, M.-A.; Bélanger-Chabot, G.; Dewhurst, R. D.; Welz, E.; Krummenacher, I.; Engels, B.; Braunschweig, H. *Science* **2018**, *359*, 896.
- (510) Arrowsmith, M.; Böhnke, J.; Braunschweig, H.; Celik, M. A.; Claes, C.; Ewing, W. C.; Krummenacher, I.; Lubitz, K.; Schneider, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271.
- (511) Taylor, J. W.; McSkimming, A.; Guzman, C. F.; Harman, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032.
- (512) Deissenberger, A.; Welz, E.; Drescher, R.; Krummenacher, I.; Dewhurst, R. D.; Engels, B.; Braunschweig, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842.
- (513) Welz, E. *doctoral dissertation*, University of Würzburg, **2020**.
- (514) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, F.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Wallingford, CT, **2016**.
- (515) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.

- (516) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- (517) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- (518) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- (519) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- (520) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *PCCP* **2005**, *7*, 3297.
- (521) Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.
- (522) Neese, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- (523) Hellweg, A.; Hättig, C.; Höfener, S.; Klopper, W. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587.
- (524) Deißenberg, A. *doctoral dissertation*, University of Würzburg, **2020**.
- (525) Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384.
- (526) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- (527) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215.
- (528) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- (529) Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692.
- (530) Würthner, F.; Stolte, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109.
- (531) Matussek, M.; Filapek, M.; Gancarz, P.; Krompiec, S.; Grzegorz Małecki, J.; Kotowicz, S.; Siwy, M.; Maćkowski, S.; Chrobok, A.; Schab-Balcerzak, E.; Słodek, A. *Dyes Pigm.* **2018**, *159*, 590.
- (532) Dayneko, S. V.; Rahmati, M.; Pahlevani, M.; Welch, G. C. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 2314.
- (533) Zong, L.; Gong, Y.; Yu, Y.; Xie, Y.; Xie, G.; Peng, Q.; Li, Q.; Li, Z. *Sci. Bull.* **2018**, *63*, 108.
- (534) Meng, D.; Sun, D.; Zhong, C.; Liu, T.; Fan, B.; Huo, L.; Li, Y.; Jiang, W.; Choi, H.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Sun, Y.; Wang, Z.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 375.
- (535) Hendsbee, A. D.; Sun, J.-P.; Law, W. K.; Yan, H.; Hill, I. G.; Spasyuk, D. M.; Welch, G. C. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7098.
- (536) Wen, X.; Nowak-Król, A.; Nagler, O.; Kraus, F.; Zhu, N.; Zheng, N.; Müller, M.; Schmidt, D.; Xie, Z.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13051.

- (537) He, M.; Peng, H.; Wang, G.; Chang, X.; Miao, R.; Wang, W.; Fang, Y. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *227*, 255.
- (538) Zhang, X.; Rehm, S.; Safont-Sempere, M. M.; Würthner, F. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 623.
- (539) Liu, Y.; Wang, K.-R.; Guo, D.-S.; Jiang, B.-P. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2230.
- (540) Cao, G.-J.; Rong, R.-X.; Wang, Y.-N.; Xu, Q.; Wang, K.-R.; Li, X.-L. *Dyes Pigm.* **2017**, *136*, 569.
- (541) Sun, P.; Wang, X.; Wang, G.; Deng, W.; Shen, Q.; Jiang, R.; Wang, W.; Fan, Q.; Huang, W. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 3395.
- (542) Semeraro, P.; Syrgiannis, Z.; Bettini, S.; Giancane, G.; Guerra, F.; Fraix, A.; Bucci, C.; Sortino, S.; Prato, M.; Valli, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *553*, 390.
- (543) Heek, T.; Fasting, C.; Rest, C.; Zhang, X.; Würthner, F.; Haag, R. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1884.
- (544) Rehm, S.; Stepanenko, V.; Zhang, X.; Rehm, T. H.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3372.
- (545) Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962.
- (546) Ford, W. E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6373.
- (547) Langhals, H.; Karolin, J.; B-Å. Johansson, L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919.
- (548) Rachford, A. A.; Goeb, S.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2766.
- (549) Danilov, E. O.; Rachford, A. A.; Goeb, S.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5763.
- (550) Schulze, M.; Steffen, A.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1570.
- (551) Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Saha-Möller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933.
- (552) Dubey, R. K.; Eustace, S. J.; van Mullem, J. S.; Sudhölter, E. J. R.; Grozema, F. C.; Jager, W. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9532.
- (553) Chen, Z.; Fimmel, B.; Würthner, F. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845.
- (554) Hippius, C.; van Stokkum, I. H. M.; Zangrando, E.; Williams, R. M.; Würthner, F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13988.
- (555) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386.
- (556) Graser, F.; Hädicke, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, *1980*, 1994.

- (557) Graser, F.; Hädike, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1984*, 483.
- (558) Mizuguchi, J.; Tojo, K. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 767.
- (559) Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 436.
- (560) Kaiser, T. E.; Wang, H.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5541.
- (561) Fink, R. F.; Seibt, J.; Engel, V.; Renz, M.; Kaupp, M.; Lochbrunner, S.; Zhao, H.-M.; Pfister, J.; Würthner, F.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12858.
- (562) Zhao, H.-M.; Pfister, J.; Settels, V.; Renz, M.; Kaupp, M.; Dehm, V. C.; Würthner, F.; Fink, R. F.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15660.
- (563) Matthews, R.; Swisher, J.; Hutchins, K. M.; Pentzer, E. B. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 3571.
- (564) Che, Y.; Datar, A.; Balakrishnan, K.; Zang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7234.
- (565) Rohr, U.; Kohl, C.; Müllen, K.; van de Craats, A.; Warman, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1789.
- (566) Ahrens, M. J.; Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684.
- (567) Zhao, Y.; Wasielewski, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047.
- (568) Bullock, J. E.; Vagnini, M. T.; Ramanan, C.; Co, D. T.; Wilson, T. M.; Dicke, J. W.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1794.
- (569) Battagliarin, G.; Zhao, Y.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3399.
- (570) Teraoka, T.; Hiroto, S.; Shinokubo, H. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2532.
- (571) Battagliarin, G.; Li, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3012.
- (572) Queste, M.; Cadiou, C.; Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann, N. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2537.
- (573) Lin, M.-J.; Schulze, M.; Radacki, K.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9107.
- (574) Qiu, W.; Chen, S.; Sun, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 867.
- (575) Gsänger, M.; Oh, J. H.; Könemann, M.; Höffken, H. W.; Krause, A.-M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740.
- (576) Jozeliunaite, A.; Striela, R.; Labanauskas, L.; Orentas, E. *Synthesis* **2017**, *49*, 5176.
- (577) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
- (578) Langhals, H.; Jona, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 952.

- (579) Liu, R.; Holman, M. W.; Zang, L.; Adams, D. M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6522.
- (580) Xie, Y.; Zhang, X.; Xiao, Y.; Zhang, Y.; Zhou, F.; Qi, J.; Qu, J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4338.
- (581) Fischer, M. K. R.; Kaiser, T. E.; Würthner, F.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1129.
- (582) Türel, T.; Bhargava, S.; Valiyaveetil, S. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 3092.
- (583) Spenst, P.; Young, R. M.; Phelan, B. T.; Keller, M.; Dostál, J.; Brixner, T.; Wasielewski, M. R.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2014.
- (584) Würthner, F.; Chen, Z.; Dehm, V.; Stepanenko, V. *Chem. Commun.* **2006**, 1188.
- (585) Percec, V.; Peterca, M.; Tadjiev, T.; Zeng, X.; Ungar, G.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Imam, M. R.; Rosen, B. M.; Akbey, U.; Graf, R.; Sekharan, S.; Sebastiani, D.; Spiess, H. W.; Heiney, P. A.; Hudson, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12197.
- (586) Seki, T.; Lin, X.; Yagai, S. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 708.
- (587) Lu, X.; Guo, Z.; Sun, C.; Tian, H.; Zhu, W. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10871.
- (588) van der Weegen, R.; Korevaar, P. A.; Voudouris, P.; Voets, I. K.; de Greef, T. F. A.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5532.
- (589) Ford, W. E. *J. Photochem.* **1987**, *37*, 189.
- (590) Echue, G.; Lloyd-Jones, G. C.; Faul, C. F. J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5118.
- (591) Wu, X.; Chen, X.-X.; Song, B.-N.; Huang, Y.-J.; Li, Z.; Chen, Z.; James, T. D.; Jiang, Y.-B. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11793.
- (592) Dobrawa, R.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2002**, 1878.
- (593) Tuccitto, N.; Delfanti, I.; Torrisi, V.; Scandola, F.; Chiorboli, C.; Stepanenko, V.; Würthner, F.; Licciardello, A. *PCCP* **2009**, *11*, 4033.
- (594) Prodi, A.; Chiorboli, C.; Scandola, F.; Iengo, E.; Alessio, E.; Dobrawa, R.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1454.
- (595) Castellano, F. N. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8493.
- (596) Schmidt, D.; Bialas, D.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3611.
- (597) Schmidt, D.; Son, M.; Lim, J. M.; Lin, M.-J.; Krummenacher, I.; Braunschweig, H.; Kim, D.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13980.
- (598) Zeng, W.; Wu, J. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 2668.
- (599) Schlosser, F.; Stepanenko, V.; Würthner, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8350.

- (600) Ham, S.; Yang, J.; Schlosser, F.; Würthner, F.; Kim, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2830.
- (601) Lee, J.-E.; Stepanenko, V.; Yang, J.; Yoo, H.; Schlosser, F.; Bellinger, D.; Engels, B.; Scheblykin, I. G.; Würthner, F.; Kim, D. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5064.
- (602) Schlosser, F.; Sung, J.; Kim, P.; Kim, D.; Würthner, F. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2778.
- (603) Plasser, F. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 084108.
- (604) Brückner, C.; Walter, C.; Engels, B. *Int. J. Quantum Chem* **2016**, *116*, 1138.
- (605) Brückner, C. *doctoral dissertation*, University of Würzburg, **2017**.
- (606) Liu, W.; Settels, V.; Harbach, P. H. P.; Dreuw, A.; Fink, R. F.; Engels, B. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1971.
- (607) Walter, C.; Krämer, V.; Engels, B. *Int. J. Quantum Chem* **2017**, *117*, e25337.
- (608) Settels, V.; Liu, W.; Pflaum, J.; Fink, R. F.; Engels, B. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 1544.
- (609) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Wallingford, CT **2013**.
- (610) Furche, F.; Ahlrichs, R.; Hättig, C.; Klopper, W.; Sierka, M.; Weigend, F. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91.
- (611) Balasubramani, S. G.; Chen, G. P.; Coriani, S.; Diedenhofen, M.; Frank, M. S.; Franzke, Y. J.; Furche, F.; Grotjahn, R.; Harding, M. E.; Hättig, C.; Hellweg, A.; Helmich-Paris, B.; Holzer, C.; Huniar, U.; Kaupp, M.; Khah, A. M.; Khani, S. K.; Müller, T.; Mack, F.; Nguyen, B. D.; Parker, S. M.; Perlt, E.; Rappoport, D.; Reiter, K.; Roy, S.; Rückert, M.; Schmitz, G.; Sierka, M.; Tapavicza, E.; Tew, D. P.; Wüllen, C. v.; Voora, V. K.; Weigend, F.; Wodyński, A.; Yu, J. M. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- (612) Jr., T. H. D. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (613) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- (614) Tamboli, M. S.; Palei, P. K.; Patil, S. S.; Kulkarni, M. V.; Maldar, N. N.; Kale, B. B. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13232.

- (615) Waterhouse, G. I. N.; Waterland, M. R. *Polyhedron* **2007**, *26*, 356.
- (616) Aradi, B.; Hourahine, B.; Frauenheim, T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678.
- (617) Grebner, C.; Becker, J.; Weber, D.; Bellinger, D.; Tafipolski, M.; Brückner, C.; Engels, B. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1801.
- (618) Sherndal, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, *37*, 167.
- (619) Anderson, A. G.; Steckler, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4941.
- (620) Dutta, S.; Lakshmi, S.; Pati, S. K. *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 353.
- (621) Xin, H.; Gao, X. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945.
- (622) Shevyakov, S. V.; Li, H.; Muthyala, R.; Asato, A. E.; Croney, J. C.; Jameson, D. M.; Liu, R. S. *H. J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3295.
- (623) Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205.
- (624) Hochstrasser, R. M.; Noe, L. J. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1684.
- (625) Murakami, A.; Kobayashi, T.; Goldberg, A.; Nakamura, S. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1245.
- (626) Beer, M.; Longuet-Higgins, H. C. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1390.
- (627) Viswanath, G.; Kasha, M. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 574.
- (628) Itoh, T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4541.
- (629) Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- (630) del Valle, J. C.; Catalán, J. *PCCP* **2019**, *21*, 10061.
- (631) Estdale, S. E.; Brettle, R.; A. Dunmur, D.; Marson, C. M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 391.
- (632) Praefcke, K.; Schmidt, D. *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 375.
- (633) Ito, S.; Inabe, H.; Morita, N.; Ohta, K.; Kitamura, T.; Imafuku, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1669.
- (634) Yamaguchi, Y.; Maruya, Y.; Katagiri, H.; Nakayama, K.-i.; Ohba, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2316.
- (635) Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Koganezawa, T.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11335.
- (636) Yao, J.; Cai, Z.; Liu, Z.; Yu, C.; Luo, H.; Yang, Y.; Yang, S.; Zhang, G.; Zhang, D. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2039.
- (637) Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656.

- (638) Puodziukynaite, E.; Wang, H.-W.; Lawrence, J.; Wise, A. J.; Russell, T. P.; Barnes, M. D.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11043.
- (639) Cowper, P.; Pockett, A.; Kociok-Köhn, G.; Cameron, P. J.; Lewis, S. E. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2775.
- (640) Wang, X.; Ng, J. K.-P.; Jia, P.; Lin, T.; Cho, C. M.; Xu, J.; Lu, X.; He, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5534.
- (641) Ding, G.; Cho, C. M.; Chen, C.; Zhou, D.; Wang, X.; Tan, A. Y. X.; Xu, J.; Lu, X. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2748.
- (642) Ito, S.; Iida, T.; Kawakami, J.; Okujima, T.; Morita, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 5355.
- (643) Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Iftime, G.; Razus, A. C.; Nakatani, K.; Delaire, J. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2599.
- (644) Essaidi, Z.; Niziol, J.; Sahraoui, B. *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 1387.
- (645) Iftime, G.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K.; Razus, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6853.
- (646) Zeng, H. N.; Png, Z. M.; Xu, J. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1904.
- (647) Brown, R. D. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 984.
- (648) Anderson, A. G.; Nelson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3824.
- (649) Anderson, A. G.; Nelson, J. A.; Tazuma, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4980.
- (650) Murai, M.; Yanagawa, M.; Nakamura, M.; Takai, K. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 629.
- (651) Cowper, P.; Jin, Y.; Turton, M. D.; Kociok-Köhn, G.; Lewis, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2564.
- (652) Kurotobi, K.; Miyauchi, M.; Takakura, K.; Murafuji, T.; Sugihara, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3663.
- (653) Murai, M.; Takami, K.; Takeshima, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1798.
- (654) Leino, T. O.; Baumann, M.; Yli-Kauhaluoma, J.; Baxendale, I. R.; Wallén, E. A. A. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11513.
- (655) Amir, E.; Amir, R. J.; Campos, L. M.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10046.
- (656) Hafner, K.; Weldes, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *606*, 90.
- (657) Ito, S.; Inabe, H.; Okujima, T.; Morita, N.; Watanabe, M.; Harada, N.; Imafuku, K. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7090.
- (658) Ito, S.; Terazono, T.; Kubo, T.; Okujima, T.; Morita, N.; Murafuji, T.; Sugihara, Y.; Fujimori, K.; Kawakami, J.; Tajiri, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5357.

- (659) Asao, T.; Ito, S.; Morita, N. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2839.
- (660) Wang, F.; Lai, Y.-H.; Kocherginsky, N. M.; Kostecki, Y. Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 995.
- (661) Murai, M.; Amir, E.; Amir, R. J.; Hawker, C. J. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2721.
- (662) Wang, F.; Lai, Y.-H.; Han, M.-Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3222.
- (663) Fan, Q.; Martin-Jimenez, D.; Ebeling, D.; Krug, C. K.; Brechmann, L.; Kohlmeyer, C.; Hilt, G.; Hieringer, W.; Schirmeisen, A.; Gottfried, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17713.
- (664) Hou, I. C.-Y.; Sun, Q.; Eimre, K.; Di Giovannantonio, M.; Urgel, J. I.; Ruffieux, P.; Narita, A.; Fasel, R.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10291.
- (665) Barman, S.; Furukawa, H.; Blacque, O.; Venkatesan, K.; Yaghi, O. M.; Berke, H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7981.
- (666) Barman, S.; Khutia, A.; Koitz, R.; Blacque, O.; Furukawa, H.; Iannuzzi, M.; Yaghi, O. M.; Janiak, C.; Hutter, J.; Berke, H. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18823.
- (667) Wagner, B. D.; Tittelbach-Helmrich, D.; Steer, R. P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7904.
- (668) Tétreault, N.; Muthyala, R. S.; Liu, R. S. H.; Steer, R. P. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2524.
- (669) Tittelbach-Helmrich, D.; Wagner, B. D.; Steer, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 464.
- (670) Milián-Medina, B.; Gierschner, J. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 985.
- (671) Cleave, V.; Yahioğlu, G.; Barny, P. L.; Friend, R. H.; Tessler, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.
- (672) Sato, T.; Uejima, M.; Tanaka, K.; Kaji, H.; Adachi, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 870.
- (673) Ravinson, D. S. M.; Thompson, M. E. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1210.
- (674) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- (675) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- (676) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904.
- (677) Pershin, A.; Hall, D.; Lemaire, V.; Sancho-Garcia, J.-C.; Muccioli, L.; Zysman-Colman, E.; Beljonne, D.; Olivier, Y. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 597.
- (678) Nakagawa, T.; Ku, S.-Y.; Wong, K.-T.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9580.
- (679) Jankus, V.; Data, P.; Graves, D.; McGuinness, C.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6178.
- (680) Tanaka, H.; Shizu, K.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11392.
- (681) Huang, T.; Jiang, W.; Duan, L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5577.

- (682) Zhang, Q.; Tsang, D.; Kuwabara, H.; Hatae, Y.; Li, B.; Takahashi, T.; Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2096.
- (683) Hu, D.; Yao, L.; Yang, B.; Ma, Y. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20140318.
- (684) Wang, L.; Li, T.; Feng, P.; Song, Y. *PCCP* **2017**, *19*, 21639.
- (685) Rajamalli, P.; Senthilkumar, N.; Gandeepan, P.; Ren-Wu, C.-C.; Lin, H.-W.; Cheng, C.-H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 27026.
- (686) Vosskötter, S.; Konieczny, P.; Marian, C. M.; Weinkauff, R. *PCCP* **2015**, *17*, 23573.
- (687) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
- (688) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (689) Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2157.
- (690) Salomon-Ferrer, R.; Case, D. A.; Walker, R. C. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 198.
- (691) Gallastegui, N.; Beck, P.; Arciniega, M.; Huber, R.; Hillebrand, S.; Groll, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 247.
- (692) Allison, S. D.; Chang, B.; Randolph, T. W.; Carpenter, J. F. *Arch. Biochem. Biophys.* **1999**, *365*, 289.
- (693) Groll, M.; Koguchi, Y.; Huber, R.; Kohno, J. *J. Mol. Biol.* **2001**, *311*, 543.
- (694) Kim, C. U.; Lew, W.; Williams, M. A.; Liu, H.; Zhang, L.; Swaminathan, S.; Bischofberger, N.; Chen, M. S.; Mendel, D. B.; Tai, C. Y.; Laver, W. G.; Stevens, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 681.
- (695) Eldehna, W. M.; Abou-Seri, S. M.; El Kerdawy, A. M.; Ayyad, R. R.; Hamdy, A. M.; Ghabbour, H. A.; Ali, M. M.; A. Abou El Ella, D. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, *113*, 50.
- (696) Aljoundi, A.; Bjjj, I.; El Rashedy, A.; Soliman, M. E. S. *Protein J.* **2020**, *39*, 97.
- (697) Vane, J. R.; Botting, R. M. *Thromb. Res.* **2003**, *110*, 255.
- (698) Kalgutkar, A. S.; Crews, B. C.; Rowlinson, S. W.; Garner, C.; Seibert, K.; Marnett, L. J. *Science* **1998**, *280*, 1268.
- (699) Waxman, D. J.; Strominger, J. L. *Annu. Rev. Biochem.* **1983**, *52*, 825.
- (700) Singh, J.; Petter, R. C.; Baillie, T. A.; Whitty, A. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2011**, *10*, 307.
- (701) Brodie, B. B.; Reid, W. D.; Cho, A. K.; Sipes, G.; Krishna, G.; Gillette, J. R. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1971**, *68*, 160.
- (702) Jollow, D. J.; Mitchell, J. R.; Potter, W. Z.; Davis, D. C.; Gillette, J. R.; Brodie, B. B. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1973**, *187*, 195.

- (703) Tirmenstein, M. A.; Nelson, S. D. *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 9814.
- (704) Liebler, D. C. *Chem. Res. Toxicol.* **2008**, *21*, 117.
- (705) De Cesco, S.; Kurian, J.; Dufresne, C.; Mittermaier, A. K.; Moitessier, N. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *138*, 96.
- (706) Baillie, T. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13408.
- (707) Potashman, M. H.; Duggan, M. E. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 1231.
- (708) Martin, J. S.; MacKenzie, C. J.; Fletcher, D.; Gilbert, I. H. *Biorg. Med. Chem.* **2019**, *27*, 2066.
- (709) Klibanov, A. M. *Nature* **2001**, *409*, 241.
- (710) Griebenow, K.; Klibanov, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11695.
- (711) Fitzpatrick, P. A.; Steinmetz, A. C.; Ringe, D.; Klibanov, A. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1993**, *90*, 8653.
- (712) Mattos, C.; Ringe, D. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, *11*, 761.
- (713) Yennawar, N. H.; Yennawar, H. P.; Farber, G. K. *Biochemistry* **1994**, *33*, 7326.
- (714) Klibanov, A. M. *Trends Biochem. Sci* **1989**, *14*, 141.
- (715) Koskinen, A.; Klibanov, A. *Enzymatic Reactions in Organic Media*; Springer Netherlands, 1995.
- (716) Klibanov, A. M. *Trends Biotechnol.* **1997**, *15*, 97.
- (717) Zaks, A.; Klibanov, A. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1985**, *82*, 3192.
- (718) Zaks, A.; Klibanov, A. *Science* **1984**, *224*, 1249.
- (719) Garza-Ramos, G.; Darszon, A.; Tuena de Gomez-Puyou, M.; Gomez-Puyou, A. *Biochemistry* **1990**, *29*, 751.
- (720) Volkin, D. B.; Staubli, A.; Langer, R.; Klibanov, A. M. *Biotechnol. Bioeng.* **1991**, *37*, 843.
- (721) Wescott, C. R.; Klibanov, A. M. *Biochim. Biophys. Acta, Protein Struct. Mol. Enzymol.* **1994**, *1206*, 1.
- (722) Zaks, A.; Klibanov, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2767.
- (723) Wescott, C. R.; Klibanov, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1629.
- (724) Carrea, G.; Ottolina, G.; Riva, S. *Trends Biotechnol.* **1995**, *13*, 63.
- (725) Fitzpatrick, P. A.; Klibanov, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3166.

- (726) Rubio, E.; Fernandez-Mayorales, A.; Klivanov, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 695.
- (727) MacManus, D. A.; Vulfson, E. N. *Enzyme Microb. Technol.* **1997**, *20*, 225.
- (728) Tawaki, S.; Klivanov, A. M. *Biocatalysis* **1993**, *8*, 3.
- (729) Ebert, C.; Gardossi, L.; Linda, P.; Vesnaver, R.; Bosco, M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4867.
- (730) Powers, J. C.; Asgian, J. L.; Ekici, Ö. D.; James, K. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4639.
- (731) Ye, S.; Goldsmith, E. J. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, *11*, 740.
- (732) Lionel, P.; Raphael, F.; Bernard, M. *Curr. Pharm. Des.* **2004**, *10*, 3781.
- (733) Giovanni, A.; David, P. F. *Med. Chem.* **2005**, *1*, 71.
- (734) Bogyo, M.; McMaster, J. S.; Gaczynska, M.; Tortorella, D.; Goldberg, A. L.; Ploegh, H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1997**, *94*, 6629.
- (735) Hartman, K.; Mielczarek, P.; Silberring, J. *Molecules* **2020**, *25*, 11.
- (736) McKerrow, J. H.; Engel, J. C.; Caffrey, C. R. *Biorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 639.
- (737) Ghosh, A. K.; Samanta, I.; Mondal, A.; Liu, W. R. *ChemMedChem* **2019**, *14*, 889.
- (738) Ettari, R.; Nizi, E.; Di Francesco, M. E.; Dude, M.-A.; Pradel, G.; Vičák, R.; Schirmeister, T.; Micale, N.; Grasso, S.; Zappalà, M. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 988.
- (739) Ettari, R.; Bonaccorso, C.; Micale, N.; Heindl, C.; Schirmeister, T.; Calabrò, M. L.; Grasso, S.; Zappalà, M. *ChemMedChem* **2011**, *6*, 1228.
- (740) Palmer, J. T.; Rasnick, D.; Klaus, J. L.; Bromme, D. *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3193.
- (741) Previti, S.; Ettari, R.; Cosconati, S.; Amendola, G.; Chouchene, K.; Wagner, A.; Hellmich, U. A.; Ulrich, K.; Krauth-Siegel, R. L.; Wich, P. R.; Schmid, I.; Schirmeister, T.; Gut, J.; Rosenthal, P. J.; Grasso, S.; Zappalà, M. *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 6911.
- (742) Breuning, A.; Degel, B.; Schulz, F.; Büchold, C.; Stempka, M.; Machon, U.; Heppner, S.; Gelhaus, C.; Leippe, M.; Leyh, M.; Kisker, C.; Rath, J.; Stich, A.; Gut, J.; Rosenthal, P. J.; Schmuck, C.; Schirmeister, T. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 1951.
- (743) Santos, M. M.; Moreira, R. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2007**, *7*, 1040.
- (744) Ekici, Ö. D.; Götz, M. G.; James, K. E.; Li, Z. Z.; Rukamp, B. J.; Asgian, J. L.; Caffrey, C. R.; Hansell, E.; Dvořák, J.; McKerrow, J. H.; Potempa, J.; Travis, J.; Mikolajczyk, J.; Salvesen, G. S.; Powers, J. C. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1889.
- (745) Schirmeister, T.; Kesselring, J.; Jung, S.; Schneider, T. H.; Weickert, A.; Becker, J.; Lee, W.; Bamberger, D.; Wich, P. R.; Distler, U.; Tenzer, S.; Johé, P.; Hellmich, U. A.; Engels, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8332.

- (746) Roberta, E.; Santo, P.; Lucia, T.; Gregorio, C.; Silvana, G.; Maria, Z. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1374.
- (747) David Barry, J.; McCulloch, R. In *Advances in Parasitology*; Academic Press: 2001; Vol. 49, p 1.
- (748) Ettari, R.; Previti, S.; Tamborini, L.; Cullia, G.; Grasso, S.; Zappala, M. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2016**, *16*, 1374.
- (749) Ettari, R.; Tamborini, L.; Angelo, I. C.; Micale, N.; Pinto, A.; De Micheli, C.; Conti, P. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 5637.
- (750) Latorre, A.; Schirmeister, T.; Kesselring, J.; Jung, S.; Johé, P.; Hellmich, U. A.; Heilos, A.; Engels, B.; Krauth-Siegel, R. L.; Dirdjaja, N.; Bou-Iserte, L.; Rodríguez, S.; González, F. V. *ACS Med. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1073.
- (751) Fujii, N.; Mallari, J. P.; Hansell, E. J.; Mackey, Z.; Doyle, P.; Zhou, Y. M.; Gut, J.; Rosenthal, P. J.; McKerrow, J. H.; Guy, R. K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 121.
- (752) Ettari, R.; Tamborini, L.; Angelo, I. C.; Grasso, S.; Schirmeister, T.; Lo Presti, L.; De Micheli, C.; Pinto, A.; Conti, P. *ChemMedChem* **2013**, *8*, 2070.
- (753) Mallari, J. P.; Shelat, A.; Kosinski, A.; Caffrey, C. R.; Connelly, M.; Zhu, F.; McKerrow, J. H.; Guy, R. K. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 2883.
- (754) Schirmeister, T.; Schmitz, J.; Jung, S.; Schmenger, T.; Krauth-Siegel, R. L.; Gütschow, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 45.
- (755) González, F. V.; Izquierdo, J.; Rodríguez, S.; McKerrow, J. H.; Hansell, E. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 6697.
- (756) Kerr, I. D.; Lee, J. H.; Farady, C. J.; Marion, R.; Rickert, M.; Sajid, M.; Pandey, K. C.; Caffrey, C. R.; Legac, J.; Hansell, E.; McKerrow, J. H.; Craik, C. S.; Rosenthal, P. J.; Brinen, L. S. *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 25697.
- (757) Yang, P.-Y.; Wang, M.; He, C. Y.; Yao, S. Q. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 835.
- (758) Klein, P.; Barthels, F.; Johe, P.; Wagner, A.; Tenzer, S.; Distler, U.; Le, T. A.; Schmid, P.; Engel, V.; Engels, B.; Hellmich, U. A.; Opatz, T.; Schirmeister, T. *Molecules* **2020**, *25*, 2064.
- (759) Autschbach, J.; Srebro, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2592.

11 Anhang

11.1 Diborylalkene

Tabelle 73: Benchmarkvergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen [Å] für **CAAC_Full_C₂H₅Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-311G(d,p) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die maximale Abweichung von den experimentellen Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ Cl Basis: 6-311G(d,p)	N ₁ -C ₁	C ₁ -B ₁	B ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -B ₂	B ₂ -C ₄	C ₄ -N ₂	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	1.37	1.50	1.59	1.34	1.59	1.50	1.37	-	-
USVWN3	1.36	1.50	1.55	1.35	1.55	1.50	1.36	0.02	0.04
UBLYP	1.40	1.53	1.60	1.37	1.60	1.53	1.40	0.02	0.03
UBP86	1.39	1.53	1.59	1.37	1.59	1.53	1.39	0.02	0.03
UHCTH407	1.38	1.54	1.60	1.36	1.60	1.54	1.38	0.02	0.04
USOGGA11	1.39	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.39	0.02	0.03
UM06L	1.37	1.51	1.57	1.35	1.57	1.51	1.37	0.01	0.02
UMN12L	1.36	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.36	0.02	0.02
Uτ-HCTH	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UAPF	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
UAPFD	1.36	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.36	0.01	0.02
UB3LYP	1.38	1.52	1.59	1.36	1.59	1.52	1.38	0.01	0.02
UPBE0	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
USOGGA11X	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
UB1B95	1.37	1.51	1.58	1.35	1.58	1.51	1.37	0.01	0.01
UBMK	1.37	1.51	1.57	1.35	1.57	1.51	1.37	0.01	0.02
UM06	1.37	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.37	0.01	0.02
UM062X	1.36	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.36	0.01	0.02
UTPSSh	1.38	1.52	1.59	1.36	1.59	1.52	1.38	0.01	0.02
Uτ-HCTHhyb	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UCAM-B3LYP	1.37	1.51	1.58	1.35	1.58	1.51	1.37	0.01	0.01
ULC-ωHPBE	1.37	1.51	1.58	1.34	1.58	1.51	1.37	0.01	0.01
UMN12SX	1.36	1.52	1.57	1.35	1.57	1.52	1.36	0.02	0.02
UωB97	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
UωB97X	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
UωB97XD	1.37	1.51	1.58	1.35	1.58	1.51	1.37	0.01	0.01

Tabelle 74: Benchmarkvergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen [Å] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz def2-SVP optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die maximale Abweichung von den experimentellen Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl Basis: def2-SVP	N ₁ -C ₁	C ₁ -B ₁	B ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -B ₂	B ₂ -C ₄	C ₄ -N ₂	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	1.37	1.50	1.59	1.34	1.59	1.50	1.37	-	-
USVWN3	1.36	1.51	1.56	1.36	1.56	1.51	1.36	0.02	0.03
UBLYP	1.40	1.54	1.60	1.38	1.60	1.54	1.40	0.03	0.04
UBP86	1.39	1.54	1.59	1.37	1.59	1.54	1.39	0.02	0.04
UHCTH407	1.38	1.54	1.60	1.37	1.60	1.54	1.38	0.02	0.04
USOGGA11	1.39	1.54	1.59	1.37	1.59	1.54	1.39	0.02	0.04
UM06L	1.37	1.52	1.57	1.36	1.57	1.52	1.37	0.01	0.02
UMN12L	1.36	1.52	1.57	1.36	1.57	1.52	1.36	0.02	0.02
U τ -HCTH	1.38	1.54	1.60	1.37	1.60	1.54	1.38	0.02	0.04
UAPF	1.37	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.37	0.01	0.03
UAPFD	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UB3LYP	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UPBE0	1.37	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.37	0.01	0.03
USOGGA11X	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
UB1B95	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UBMK	1.37	1.52	1.58	1.36	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UM06	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02
UM062X	1.36	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.36	0.01	0.02
UTPSSh	1.38	1.53	1.59	1.36	1.59	1.53	1.38	0.01	0.03
U τ -HCTHhyb	1.38	1.53	1.59	1.37	1.59	1.53	1.38	0.02	0.03
UCAM-B3LYP	1.38	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.38	0.01	0.02
ULC- ω HPBE	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
UMN12SX	1.36	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.36	0.01	0.02
U ω B97	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
U ω B97X	1.37	1.52	1.59	1.35	1.59	1.52	1.37	0.01	0.02
U ω B97XD	1.37	1.52	1.58	1.35	1.58	1.52	1.37	0.01	0.02

Tabelle 75: Benchmarkvergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungswinkeln [°] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-311G(d,p) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die maximale Abweichung von den experimentellen Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C₂H₅_Cl Basis: 6-311G(d,p)	N ₁ C ₁ B ₁	C ₁ B ₁ C ₂	B ₁ C ₂ C ₃	C ₂ C ₃ B ₂	C ₃ B ₂ C ₄	B ₂ C ₄ N ₂	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	129.2	126.6	121.1	121.1	126.6	129.2	-	-
USVWN3	128.6	125.6	119.8	119.8	125.6	128.6	1.0	1.3
UBLYP	129.1	128.8	122.5	122.5	128.8	129.1	1.2	2.2
UBP86	129.0	128.2	121.8	121.8	128.2	129.0	0.8	1.6
UHCTH407	128.8	129.1	122.8	122.8	129.1	128.8	1.5	2.5
USOGGA11	128.4	129.1	122.7	122.7	129.1	128.4	1.6	2.5
UM06L	128.8	126.3	120.6	120.6	126.3	128.8	0.4	0.5
UMN12L	129.0	124.8	120.0	120.0	124.8	129.0	1.0	1.8
U τ -HCTH	129.1	128.9	122.3	122.3	128.9	129.1	1.2	2.3
UAPF	129.0	127.6	121.2	121.2	127.6	129.0	0.4	1.0
UAPFD	128.8	125.7	120.0	120.0	125.7	128.8	0.8	1.1
UB3LYP	129.1	128.2	121.9	121.9	128.2	129.1	0.8	1.6
UPBE0	129.0	127.4	121.1	121.1	127.4	129.0	0.3	0.8
USOGGA11X	128.9	126.8	121.1	121.1	126.8	128.9	0.2	0.3
UB1B95	128.9	126.7	120.3	120.3	126.7	128.9	0.4	0.8
UBMK	129.1	126.5	121.3	121.3	126.5	129.1	0.1	0.2
UM06	128.9	126.7	121.1	121.1	126.7	128.9	0.1	0.3
UM062X	128.7	125.7	120.3	120.3	125.7	128.7	0.7	0.9
UTPSSh	129.1	127.9	121.4	121.4	127.9	129.1	0.6	1.3
U τ -HCTHhyb	129.0	127.8	121.6	121.6	127.8	129.0	0.6	1.2
UCAM-B3LYP	129.0	127.5	121.4	121.4	127.5	129.0	0.5	0.9
ULC- ω HPBE	128.9	127.0	120.7	120.7	127.0	128.9	0.4	0.4
UMN12SX	129.0	125.7	120.5	120.5	125.7	129.0	0.6	0.9
U ω B97	128.7	126.0	120.4	120.4	126.0	128.7	0.6	0.7
U ω B97X	128.8	126.5	120.7	120.7	126.5	128.8	0.3	0.4
U ω B97XD	128.8	125.5	120.4	120.4	125.5	128.8	0.7	1.1

Tabelle 76: Benchmarkvergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungswinkeln [°] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz def2-SVP optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die maximale Abweichung von den experimentellen Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C₂H₅_Cl Basis: def2-SVP	N ₁ C ₁ B ₁	C ₁ B ₁ C ₂	B ₁ C ₂ C ₃	C ₂ C ₃ B ₂	C ₃ B ₂ C ₄	B ₂ C ₄ N ₂	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	129.2	126.6	121.1	121.1	126.6	129.2	-	-
USVWN3	128.3	125.7	119.6	119.6	125.7	128.3	1.1	1.5
UBLYP	128.9	128.6	122.2	122.2	128.6	128.9	1.1	2.0
UBP86	128.8	128.3	121.7	121.7	128.3	128.8	0.9	1.7
UHCTH407	129.1	129.1	121.8	121.8	129.1	129.1	1.1	2.5
USOGGA11	129.0	129.1	120.3	120.3	129.1	129.0	1.2	2.5
UM06L	128.8	126.4	120.5	120.5	126.4	128.8	0.4	0.6
UMN12L	128.9	124.9	119.7	119.7	124.9	128.9	1.1	1.7
U τ -HCTH	128.9	129.0	122.0	122.0	129.0	128.9	1.2	2.4
UAPF	128.8	127.9	121.1	121.1	127.9	128.8	0.6	1.3
UAPFD	128.6	125.9	119.9	119.9	125.9	128.6	0.8	1.2
UB3LYP	128.8	128.2	121.7	121.7	128.2	128.8	0.9	1.6
UPBE0	128.8	127.7	120.9	120.9	127.7	128.8	0.6	1.1
USOGGA11X	128.8	126.9	121.0	121.0	126.9	128.8	0.3	0.4
UB1B95	128.7	127.1	120.1	120.1	127.1	128.7	0.7	1.0
UBMK	128.9	126.5	121.0	121.0	126.5	128.9	0.2	0.3
UM06	128.8	126.8	120.9	120.9	126.8	128.8	0.3	0.4
UM062X	128.6	125.9	120.2	120.2	125.9	128.6	0.7	0.9
UTPSSh	128.8	128.2	121.3	121.3	128.2	128.8	0.7	1.6
U τ -HCTHhyb	128.8	128.0	121.5	121.5	128.0	128.8	0.7	1.4
UCAM-B3LYP	128.7	127.5	121.2	121.2	127.5	128.7	0.5	0.9
ULC- ω HPBE	128.7	127.3	120.6	120.6	127.3	128.7	0.6	0.7
UMN12SX	128.9	125.9	120.3	120.3	125.9	128.9	0.6	0.8
U ω B97	128.6	126.0	120.3	120.3	126.0	128.6	0.7	0.8
U ω B97X	128.7	126.6	120.6	120.6	126.6	128.7	0.3	0.5
U ω B97XD	128.7	125.7	120.3	120.3	125.7	128.7	0.7	0.9

Tabelle 77: Benchmarkvergleich zwischen experimentellen und berechneten Diederwinkeln [°] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz 6-311G(d,p) optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die maximale Abweichung von den experimentellen Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl Basis: 6-311G(d,p)	N ₁ C ₁ B ₁ C ₂	C ₁ B ₁ C ₂ C ₃	B ₁ C ₂ C ₃ B ₂	C ₂ C ₃ B ₂ C ₄	C ₃ B ₂ C ₄ N ₂	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	178.1	-96.8	180.0	96.8	-178.1	-	-
USVWN3	176.4	-96.0	180.0	96.0	-176.4	1.0	1.7
UBLYP	179.5	-99.9	180.0	99.9	-179.5	1.8	3.1
UBP86	178.8	-99.6	180.0	99.6	-178.8	1.4	2.8
UHCTH407	-170.1	-103.2	180.0	103.2	170.1	7.3	11.8
USOGGA11	-160.6	-108.2	180.0	108.2	160.6	13.1	21.3
UM06L	176.3	-98.3	180.0	98.3	-176.3	1.3	1.8
UMN12L	174.5	-97.0	180.0	97.0	-174.5	1.5	3.6
U τ -HCTH	-177.9	-101.3	180.0	101.3	177.9	3.4	4.5
UAPF	178.0	-99.6	180.0	99.6	-178.0	1.2	2.8
UAPFD	176.9	-96.7	180.0	96.7	-176.9	0.5	1.2
UB3LYP	178.6	-99.6	180.0	99.6	-178.6	1.3	2.8
UPBE0	177.6	-99.3	180.0	99.3	-177.6	1.2	2.5
USOGGA11X	177.0	-98.2	180.0	98.2	-177.0	1.0	1.4
UB1B95	174.2	-97.5	180.0	97.5	-174.2	1.8	3.9
UBMK	176.5	-97.8	180.0	97.8	-176.5	1.0	1.6
UM06	-179.5	-98.7	180.0	98.7	179.5	1.7	2.4
UM062X	174.9	-97.2	180.0	97.2	-174.9	1.4	3.2
UTPSSh	177.6	-100.2	180.0	100.2	-177.6	1.6	3.4
U τ -HCTHhyb	178.7	-99.7	180.0	99.7	-178.7	1.4	2.9
UCAM-B3LYP	177.6	-99.1	180.0	99.1	-177.6	1.1	2.3
ULC- ω HPBE	176.9	-99.0	180.0	99.0	-176.9	1.4	2.2
UMN12SX	174.6	-97.4	180.0	97.4	-174.6	1.6	3.5
U ω B97	176.3	-97.3	180.0	97.3	-176.3	0.9	1.8
U ω B97X	176.7	-97.9	180.0	97.9	-176.7	1.0	1.4
U ω B97XD	175.4	-95.7	180.0	95.7	-175.4	1.5	2.7

Tabelle 78: Benchmarkvergleich zwischen experimentellen und berechneten Diederwinkeln [°] für **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**. Hierzu wurden die Singulettgrundzustände mit dem Basissatz def2-SVP optimiert. Zusätzlich sind die Werte für den mittleren absoluten Fehler (MAE) und die maximale Abweichung von den experimentellen Daten⁵¹² angegeben.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl Basis: def2-SVP	N ₁ C ₁ B ₁ C ₂	C ₁ B ₁ C ₂ C ₃	B ₁ C ₂ C ₃ B ₂	C ₂ C ₃ B ₂ C ₄	C ₃ B ₂ C ₄ N ₂	MAE	Max. Abw.
Kristallstruktur ⁵¹²	178.1	-96.8	180.0	96.8	-178.1	-	-
USVWN3	176.9	-96.0	180.0	96.0	-176.9	0.8	1.2
UBLYP	179.3	-100.1	180.0	100.1	-179.3	1.8	3.3
UBP86	179.8	-100.2	180.0	100.2	-179.8	2.0	3.4
UHCTH407	179.5	-99.8	180.0	99.8	-179.5	1.8	3.0
USOGGA11	174.5	-97.5	180.0	97.5	-174.5	1.7	3.6
UM06L	176.6	-98.5	180.0	98.5	-176.6	1.3	1.7
UMN12L	174.6	-97.6	180.0	97.6	-174.6	1.7	3.5
Uτ-HCTH	-177.7	-101.5	180.0	101.5	177.7	3.6	4.7
UAPF	179.0	-99.9	180.0	99.9	-179.0	1.6	3.1
UAPFD	177.6	-96.9	180.0	96.9	-177.6	0.2	0.5
UB3LYP	178.8	-99.8	180.0	99.8	-178.8	1.5	3.0
UPBE0	178.6	-99.6	180.0	99.6	-178.6	1.3	2.8
USOGGA11X	177.6	-98.2	180.0	98.2	-177.6	0.8	1.4
UB1B95	175.6	-98.6	180.0	98.6	-175.6	1.7	2.5
UBMK	176.5	-98.6	180.0	98.6	-176.5	1.4	1.8
UM06	-179.4	-99.2	180.0	99.2	179.4	2.0	2.5
UM062X	175.9	-98.2	180.0	98.2	-175.9	1.4	2.2
UTPSSh	178.9	-100.6	180.0	100.6	-178.9	1.8	3.8
Uτ-HCTHhyb	179.6	-100.1	180.0	100.1	-179.6	1.9	3.3
UCAM-B3LYP	178.0	-99.3	180.0	99.3	-178.0	1.0	2.5
ULC-ωHPBE	178.1	-99.6	180.0	99.6	-178.1	1.1	2.8
UMN12SX	175.0	-98.0	180.0	98.0	-175.0	1.7	3.1
UωB97	176.9	-97.7	180.0	97.7	-176.9	0.8	1.2
UωB97X	177.5	-98.3	180.0	98.3	-177.5	0.8	1.5
UωB97XD	176.3	-96.3	180.0	96.3	-176.3	0.9	1.8

Tabelle 79: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-TZVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-TZVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	6.4	6.2	-0.2	0.89	0.3	0.7	0.94
UBLYP	20.6	20.7	0.1	0.90	0.2	0.5	0.97
UBP86	13.3	13.3	0.0	0.90	0.2	0.5	0.98
UHCTH407	10.2	10.2	0.0	0.91	0.1	0.3	0.99
USOGGA11	14.4	14.5	0.1	0.90	0.2	0.3	0.99
UM06L	0.9	0.9	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	1.9	1.9	0.0	0.93	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTH	9.0	9.1	0.1	0.91	0.2	0.3	0.99
UAPF	2.2	2.3	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.0	0.0	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	6.7	6.7	0.0	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	1.5	1.6	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	2.2	2.2	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UB1B95	0.5	0.6	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	4.9	5.0	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	1.8	1.8	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UM062X	0.2	0.2	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UTPSSh	5.0	5.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	6.6	6.7	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	2.2	2.2	0.0	0.91	0.1	0.1	1.00
ULC- ω HPBE	0.9	0.9	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	1.4	1.5	0.1	0.92	0.1	0.2	1.01
U ω B97	1.6	1.7	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	1.4	1.4	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.7	0.7	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01

Tabelle 80: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-311G(d,p)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	4.6	4.6	0.0	0.90	0.3	0.6	0.95
UBLYP	11.7	11.8	0.1	0.91	0.2	0.5	0.98
UBP86	3.8	3.8	0.0	0.91	0.2	0.4	0.98
UHCTH407	9.9	9.9	0.0	0.90	0.2	0.3	0.99
USOGGA11	19.1	19.2	0.1	0.90	0.2	0.5	0.98
UM06L	0.2	0.3	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	1.0	1.0	0.0	0.93	0.1	0.2	1.01
U τ -HCTH	5.2	5.2	0.0	0.91	0.2	0.3	0.99
UAPF	1.1	1.2	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	4.6	4.7	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	0.8	0.9	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	0.5	0.5	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UB1B95	2.7	2.8	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	1.6	1.7	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	0.4	0.5	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
UM062X	0.7	0.7	0.0	0.93	0.0	0.1	1.01
UTPSSh	2.2	2.3	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	2.1	2.1	0.0	0.91	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	2.9	2.9	0.0	0.92	0.1	0.1	1.01
ULC- ω HPBE	2.4	2.5	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	-0.1	-0.1	0.0	0.93	0.1	0.1	1.01
U ω B97	-0.5	-0.4	0.1	0.93	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	0.6	0.6	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.7	0.8	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01

Tabelle 81: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/def2-SVP optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	RI-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/def2-SVP		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	8.5	8.3	-0.2	0.89	0.3	0.7	0.94
UBLYP	15.3	15.4	0.1	0.91	0.2	0.4	0.98
UBP86	9.1	9.1	0.0	0.91	0.2	0.4	0.98
UHCTH	8.1	8.1	0.0	0.91	0.1	0.3	0.99
USOGGA11	13.1	13.1	0.0	0.90	0.2	0.3	0.99
UM06L	0.9	1.0	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	2.1	2.1	0.0	0.93	0.1	0.2	1.01
U τ -HCTH	6.7	6.7	0.0	0.91	0.1	0.3	0.99
UAPF	1.5	1.5	0.0	0.91	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	4.5	4.6	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	1.0	1.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	1.3	1.3	0.0	0.91	0.1	0.1	1.00
UB1B95	1.2	1.2	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	1.8	1.9	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	1.2	1.2	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UM062X	0.1	0.1	0.0	0.93	0.0	0.0	1.01
UTPSSh	3.1	3.1	0.0	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	3.8	3.9	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	1.7	1.8	0.1	0.92	0.0	0.1	1.00
ULC- ω HPBE	1.2	1.2	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	1.3	1.3	0.0	0.93	0.1	0.1	1.01
U ω B97	0.7	0.8	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	0.7	0.8	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.3	0.4	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01

Tabelle 82: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-31G(d) optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-31G(d)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	4.3	4.3	0.0	0.9	0.3	0.7	0.94
UBLYP	13.4	13.5	0.1	0.91	0.2	0.5	0.97
UBP86	6.3	6.3	0.0	0.91	0.2	0.5	0.98
UHCTH407	8.0	8.1	0.1	0.91	0.1	0.3	0.99
USOGGA11	13.7	13.8	0.1	0.91	0.2	0.3	0.99
UM06L	0.3	0.3	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	1.2	1.3	0.1	0.93	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTH	5.8	5.9	0.1	0.91	0.2	0.3	0.99
UAPF	1.4	1.5	0.1	0.92	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	4.7	4.8	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	0.9	1.0	0.1	0.92	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	0.9	1.0	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UB1B95	2.0	2.1	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	2.3	2.4	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	0.4	0.4	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UM062X	0.4	0.5	0.1	0.93	0.0	0.1	1.01
UTPSSh	3.0	3.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	3.1	3.2	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	2.2	2.4	0.2	0.92	0.1	0.1	1.00
ULC- ω HPBE	1.9	2.0	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	0.1	0.1	0.0	0.93	0.1	0.2	1.01
U ω B97	0.0	0.0	0.0	0.93	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	0.6	0.7	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.7	0.7	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01

Tabelle 83: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/6-311G(d,p)		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	4.7	4.8	0.1	0.9	0.3	0.6	0.95
UBLYP	11.3	11.4	0.1	0.91	0.2	0.5	0.98
UBP86	3.5	3.6	0.1	0.91	0.2	0.4	0.98
UHCTH407	9.6	9.6	0.0	0.90	0.2	0.3	0.99
USOGGA11	18.6	18.7	0.1	0.90	0.2	0.5	0.98
UM06L	0.2	0.3	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	1.0	1.1	0.1	0.93	0.1	0.2	1.01
U τ -HCTH	4.8	4.9	0.1	0.91	0.2	0.3	0.99
UAPF	0.9	1.0	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	4.3	4.4	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	0.5	0.7	0.2	0.91	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	0.2	0.3	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UB1B95	2.6	2.7	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	1.5	1.6	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	0.3	0.4	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
UM062X	0.6	0.7	0.1	0.93	0.0	0.1	1.01
UTPSSh	2.0	2.1	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	1.8	1.9	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	2.6	2.7	0.1	0.92	0.1	0.1	1.01
ULC- ω HPBE	2.3	2.3	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	-0.1	0.0	0.1	0.93	0.1	0.1	1.01
U ω B97	-0.6	-0.5	0.1	0.93	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	0.4	0.5	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.6	0.7	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01

Tabelle 84: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] des Singulett- (S_0) und Triplettzustands (T_0) von **CAAC_Full_C₂H₅_Cl**, berechnet mit DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP (Nullpunkt: S_0 bei UAPFD). Die Geometrien wurden mit UDFT/def2-SVP optimiert.

CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl	DLPNO-NEVPT2(4,6)/def2-SVP				UDFT/def2-SVP		
	S_0	T_0	ΔE_{ST}	$\gamma(S_0)$	$\Delta E_{ST}(C)$	$\Delta E_{ST}(AP)$	$\langle \hat{S}^2 \rangle(S_0)$
USVWN3	8.7	8.6	-0.1	0.89	0.3	0.7	0.94
UBLYP	15.0	15.1	0.1	0.91	0.2	0.4	0.98
UBP86	8.9	9.0	0.1	0.91	0.2	0.4	0.98
UHCTH407	7.7	7.8	0.1	0.91	0.1	0.3	0.99
USOGGA11	12.8	12.9	0.1	0.90	0.2	0.3	0.99
UM06L	0.9	1.0	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UMN12L	2.2	2.4	0.2	0.93	0.1	0.2	1.01
U τ -HCTH	6.4	6.4	0.0	0.91	0.1	0.3	0.99
UAPF	1.3	1.4	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UAPFD	0.0	0.2	0.2	0.91	0.1	0.2	1.00
UB3LYP	4.3	4.4	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UPBE0	0.9	1.0	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
USOGGA11X	1.1	1.2	0.1	0.91	0.1	0.1	1.00
UB1B95	1.1	1.1	0.0	0.92	0.1	0.1	1.00
UBMK	1.7	1.8	0.1	0.92	0.1	0.1	1.00
UM06	1.2	1.2	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
UM062X	0.0	0.2	0.2	0.93	0.0	0.0	1.01
UTPSSh	2.9	3.0	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
U τ -HCTHhyb	3.7	3.8	0.1	0.91	0.1	0.2	1.00
UCAM-B3LYP	1.5	1.6	0.1	0.92	0.0	0.1	1.00
ULC- ω HPBE	1.0	1.1	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
UMN12SX	1.3	1.3	0.0	0.93	0.1	0.1	1.01
U ω B97	0.7	0.7	0.0	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97X	0.6	0.7	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01
U ω B97XD	0.2	0.3	0.1	0.92	0.0	0.1	1.01

Tabelle 85: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UMN12L/6-311G(d,p) (C). Die Geometrien wurden ebenfalls mit UMN12L/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Full_R_X	UMN12L/6-311G(d,p) (C)			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-42.4	-42.3	0.1	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-41.5	-41.4	0.1	1.00
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	1.2	1.2	0.93
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-34.1	-33.5	0.6	0.97
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-32.4	-31.8	0.6	0.98
CAAC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	2.3	2.3	0.77
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	-2.1	9.0	11.1	0.00
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	17.7	17.7	0.0	1.01
CAAC_Full_H_Cl (planar)	0.0	11.2	11.2	0.00
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-8.3	-7.9	0.4	0.99
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-7.6	-7.4	0.2	1.01
CAAC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	12.8	12.8	0.02
CAAC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-5.1	-4.5	0.6	0.98
CAAC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-4.5	-3.8	0.7	0.98
CAAC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	11.4	11.4	0.00
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-1.0	11.0	12.0	0.00
CAAC_Full_H_H (verdreht)	23.3	23.4	0.1	1.01
CAAC_Full_H_H (planar)	0.0	12.1	12.1	0.00

Tabelle 86: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C). Die Geometrien wurden ebenfalls mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

CAAC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-12.9	-12.8	0.1	1.00
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	3.3	3.3	0.89
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	-9.7	-9.5	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	3.3	3.3	0.89
CAAC_Mod_H_Cl (verdreht)	15.2	15.1	-0.1	1.01
CAAC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	5.4	5.4	0.80
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	3.3	3.5	0.2	1.00
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	4.2	4.2	0.86
CAAC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	3.6	3.8	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	4.0	4.0	0.88
CAAC_Mod_H_H (verdreht)	15.0	14.9	-0.1	1.01
CAAC_Mod_H_H (planar)	0.0	5.5	5.5	0.81
CAAC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	2.1	2.3	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	2.2	2.2	0.94
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	-12.5	-12.3	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	5.8	5.8	0.88

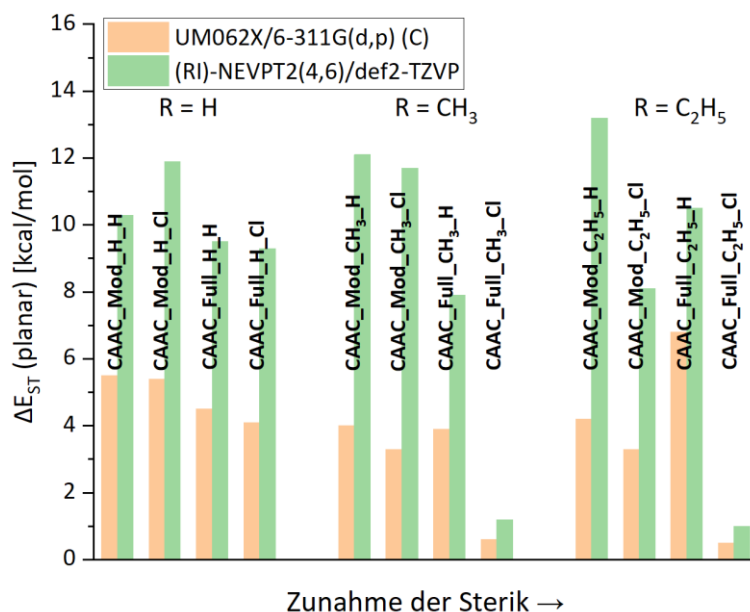


Abbildung 69: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten für die planaren Konformationen von **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) und NEVPT2(4,6)/def2-TZVP. Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt

Tabelle 87: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

CAAC_Full_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)							
	Benzol ($\epsilon_{stat} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{stat} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Full_C2H5_Cl (vollopt.)	-42.5	-42.5	0.0	1.01	-41.9	-41.9	0.0	1.01
CAAC_Full_C2H5_Cl (verdreht)	-41.8	-41.7	0.1	1.01	-41.1	-41.1	0.0	1.01
CAAC_Full_C2H5_Cl (planar)	0.0	0.6	0.6	1.00	0.0	0.6	0.6	1.00
CAAC_Full_CH3_Cl (vollopt.)	-39.2	-39.0	0.2	1.01	-39.2	-39.0	0.2	1.01
CAAC_Full_CH3_Cl (verdreht)	-37.9	-37.8	0.1	1.01	-37.8	-37.7	0.1	1.01
CAAC_Full_CH3_Cl (planar)	0.0	0.7	0.7	0.99	0.0	0.7	0.7	0.99
CAAC_Full_H_Cl (vollopt.)	-1.7	3.0	4.7	0.81	-1.7	3.6	5.3	0.75
CAAC_Full_H_Cl (verdreht)	9.9	9.9	0.0	1.01	10.9	10.8	-0.1	1.01
CAAC_Full_H_Cl (planar)	0.0	4.8	4.8	0.81	0.0	5.4	5.4	0.77
CAAC_Full_C2H5_H (vollopt.)	-12.0	-12.0	0.0	1.01	-11.2	-11.2	0.0	1.01
CAAC_Full_C2H5_H (verdreht)	-11.6	-11.6	0.0	1.01	-10.8	-10.7	0.1	1.01
CAAC_Full_C2H5_H (planar)	0.0	7.2	7.2	0.89	0.0	7.6	7.6	0.88
CAAC_Full_CH3_H (vollopt.)	-12.1	-11.9	0.2	1.01	-11.3	-11.1	0.2	1.01
CAAC_Full_CH3_H (verdreht)	-11.6	-11.4	0.2	1.01	-10.8	-10.6	0.2	1.01
CAAC_Full_CH3_H (planar)	0.0	4.3	4.3	0.85	0.0	4.7	4.7	0.82
CAAC_Full_H_H (vollopt.)	-0.6	4.5	5.1	0.82	-0.6	5.0	5.6	0.78
CAAC_Full_H_H (verdreht)	13.5	13.4	-0.1	1.01	14.5	14.5	0.0	1.01
CAAC_Full_H_H (planar)	0.0	5.1	5.1	0.82	0.0	5.6	5.6	0.78

Tabelle 88: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **CAAC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

CAAC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)							
	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-12.5	-12.3	0.2	1.01	-12.0	-11.8	0.2	1.01
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	4.0	4.0	0.84	0.0	4.6	4.6	0.77
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	-9.1	-8.9	0.2	1.00	-8.5	-8.3	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	3.9	3.9	0.84	0.0	4.5	4.5	0.77
CAAC_Mod_H_Cl (verdreht)	16.8	16.8	0.0	1.01	18.5	18.4	-0.1	1.01
CAAC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	6.6	6.6	0.69	0.0	8.0	8.0	0.52
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	4.2	4.4	0.2	1.00	5.1	5.3	0.2	1.00
CAAC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	4.9	4.9	0.81	0.0	5.6	5.6	0.75
CAAC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	4.5	4.8	0.3	1.00	5.4	5.7	0.3	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	4.7	4.7	0.83	0.0	5.4	5.4	0.78
CAAC_Mod_H_H (verdreht)	16.6	16.6	0.0	1.01	18.2	18.2	0.0	1.01
CAAC_Mod_H_H (planar)	0.0	6.6	6.6	0.73	0.0	7.8	7.8	0.62
CAAC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	2.2	2.4	0.2	1.00	2.4	2.6	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	2.6	2.6	0.92	0.0	3.0	3.0	0.90
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	-11.9	-11.7	0.2	1.00	-11.2	-11.0	0.2	1.00
CAAC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	6.4	6.4	0.83	0.0	7.0	7.0	0.75

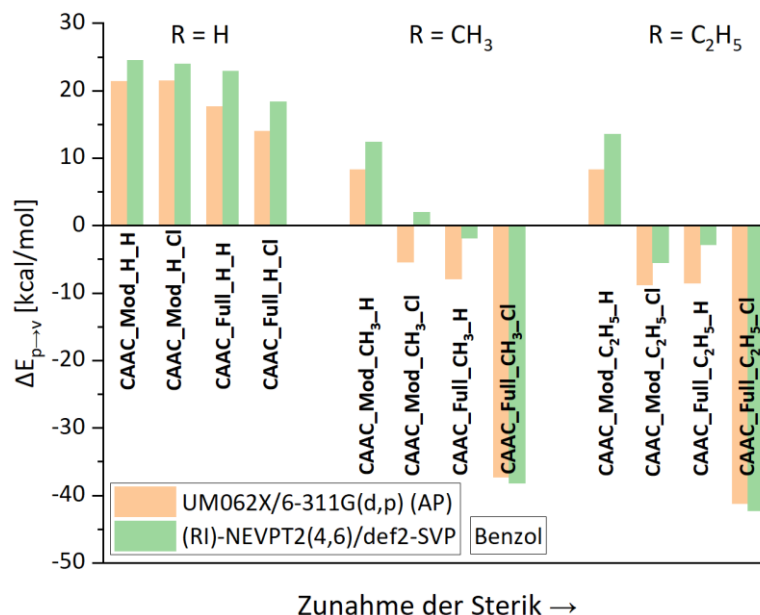


Abbildung 70: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes von den Substituenten für **CAAC_Full_R_X** und **CAAC_Mod_R_X**, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und NEVPT2(4,6)/def2-TZVP mit C-PCM (Benzol). Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt.

Tabelle 89: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UMN12L/6-311G(d,p) (C) und UM062X/6-311G(d,p) (C). Die Geometrien wurden mit denselben Methoden optimiert.

NHC_Full_R_X	UMN12L/6-311G(d,p) (C)				UM062X/6-311G(d,p) (C)			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (vollopt.)	-28.8	-22.2	6.6	0.00	-33.6	-25.6	8.0	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	-18.6	-18.4	0.2	1.00	-23.6	-23.5	0.1	1.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	10.7	10.7	0.00	0.0	3.1	3.1	0.79
NHC_Full_CH ₃ _Cl (vollopt.)	-27.3	-19.0	8.3	0.00	-28.9	-22.4	6.5	0.00
NHC_Full_CH ₃ _Cl (verdreht)	-9.8	-10.6	-0.8	0.95	-20.3	-20.1	0.2	1.01
NHC_Full_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	5.5	5.5	0.00	0.0	4.5	4.5	0.00
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	-2.0	12.6	14.6	0.00	-3.4	8.4	11.8	0.00
NHC_Full_H_Cl (verdreht)	28.0	28.0	0.0	1.01	19.8	19.6	-0.2	1.01
NHC_Full_H_Cl (planar)	0.0	16.3	16.3	0.00	0.0	10.4	10.4	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (vollopt.)	-13.4	-7.7	5.7	0.00	-13.5	-5.7	7.8	0.00
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	-1.1	-0.9	0.2	1.01	-1.0	-0.9	0.1	1.01
NHC_Full_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	12.1	12.1	0.00	0.0	7.1	7.1	0.55
NHC_Full_CH ₃ _H (vollopt.)	-10.4	-4.5	5.9	0.00	-10.1	-8.1	2.0	0.00
NHC_Full_CH ₃ _H (verdreht)	-2.7	-0.1	2.6	0.94	-6.3	-6.0	0.3	1.01
NHC_Full_CH ₃ _H (planar)	0.0	14.9	14.9	0.00	0.0	7.0	7.0	0.44
NHC_Full_H_H (vollopt.)	-0.7	11.6	12.3	0.00	-0.7	8.0	8.7	0.28
NHC_Full_H_H (verdreht)	20.5	20.5	0.0	1.01	16.4	16.2	-0.2	1.02
NHC_Full_H_H (planar)	0.0	14.0	14.0	0.00	0.0	9.9	9.9	0.27

Tabelle 90: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C). Die Geometrien wurden ebenfalls mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

NHC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	3.5	3.7	0.2	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	14.2	14.2	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	2.3	2.6	0.3	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	12.6	12.6	0.00
NHC_Mod_H_Cl (verdreht)	22.8	22.8	0.0	1.01
NHC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	14.5	14.5	0.00
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	11.0	11.3	0.3	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	11.7	11.7	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	10.5	10.9	0.4	1.00
NHC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	10.9	10.9	0.00
NHC_Mod_H_H (verdreht)	18.5	18.5	0.0	1.01
NHC_Mod_H_H (planar)	0.0	12.4	12.4	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	10.5	10.7	0.2	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	7.9	7.9	0.34
NHC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	0.5	0.8	0.3	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	13.2	13.2	0.00

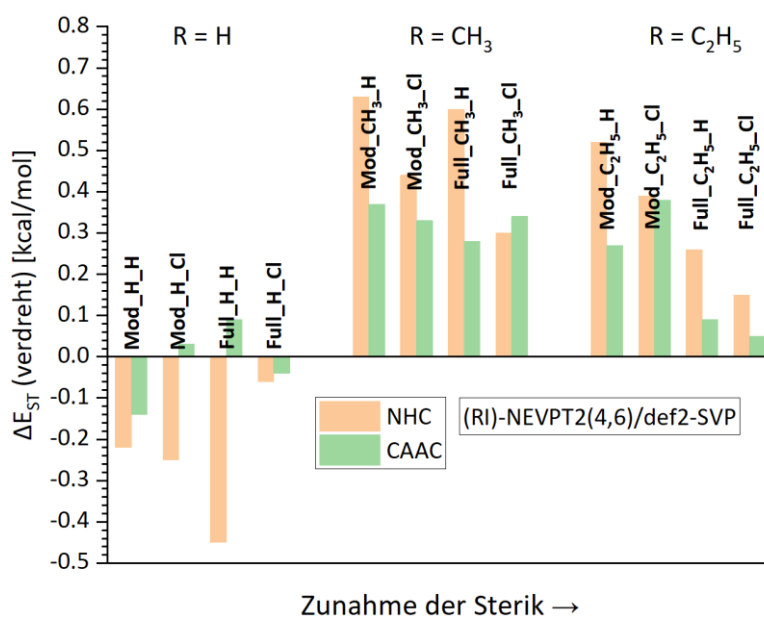


Abbildung 71: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten der verdrehten CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit NEVPT2(4,6)/def2-SVP. Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt. Die Systeme wurden zuvor mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

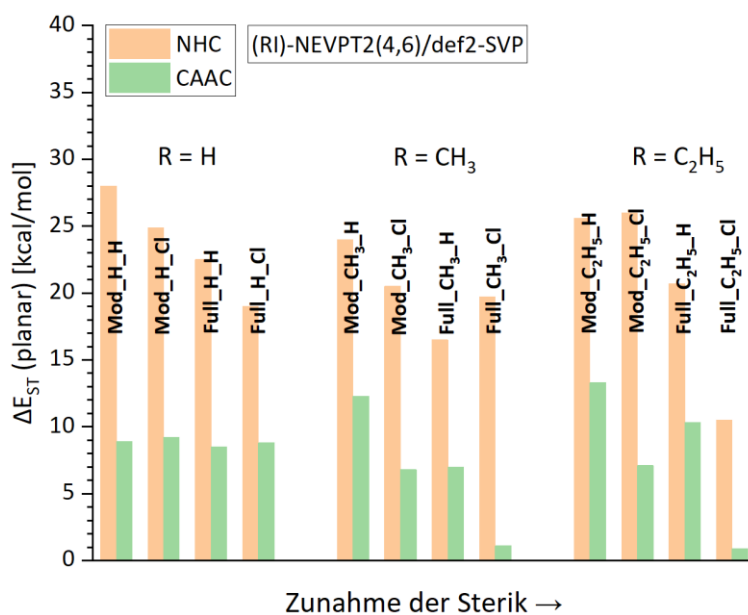


Abbildung 72: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten der planaren CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit NEVPT2(4,6)/def2-SVP. Die RI-Näherung wurde für die *Full*-Systeme angewandt. Die Systeme wurden zuvor mit UM062X/6-311G(d,p) optimiert.

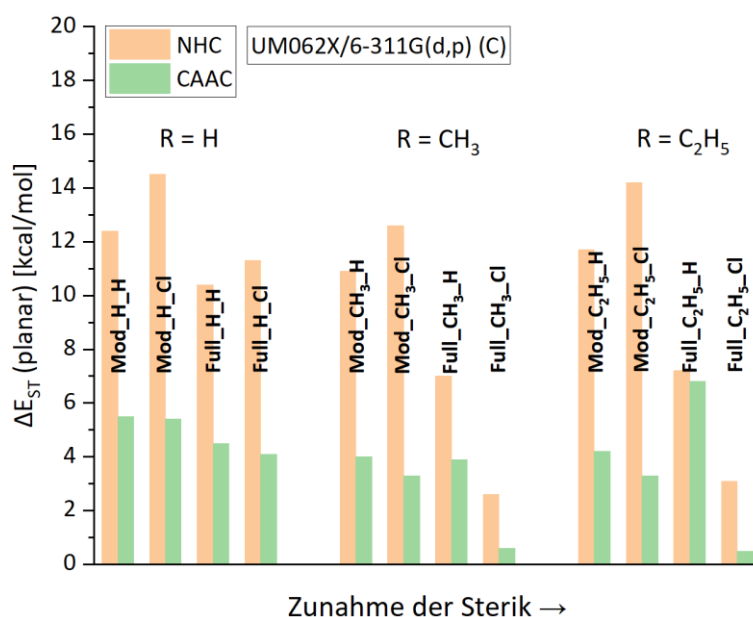


Abbildung 73: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes von den Substituenten der planaren CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C). Die Geometrien wurden mit derselben Methode optimiert.

Tabelle 91: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Full_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

NHC_Full_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)							
	Benzol ($\epsilon_{stat} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{stat} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Full_C2H5_Cl (vollopt.)	-32.9	-22.2	10.7	0.00	-34.0	-20.0	14.0	0.00
NHC_Full_C2H5_Cl (verdreht)	-20.5	-20.5	0.0	1.01	-18.2	-18.1	0.1	1.01
NHC_Full_C2H5_Cl (planar)	0.0	5.7	5.7	0.00	0.0	7.6	7.6	0.00
NHC_Full_CH3_Cl (vollopt.)	-29.1	-19.4	9.7	0.00	-29.5	-20.6	8.9	0.00
NHC_Full_CH3_Cl (verdreht)	-17.7	-17.5	0.2	1.01	-15.4	-15.3	0.1	1.01
NHC_Full_CH3_Cl (planar)	0.0	6.4	6.4	0.00	0.0	8.0	8.0	0.00
NHC_Full_H_Cl (vollopt.)	-3.2	10.7	13.9	0.00	-3.2	12.7	15.9	0.00
NHC_Full_H_Cl (verdreht)	22.8	22.6	-0.2	1.02	25.5	25.4	-0.1	1.02
NHC_Full_H_Cl (planar)	0.0	12.7	12.7	0.00	0.0	14.7	14.7	0.00
NHC_Full_C2H5_H (vollopt.)	-13.9	-4.2	9.7	0.00	-13.9	-2.4	11.5	0.00
NHC_Full_C2H5_H (verdreht)	0.9	1.0	0.1	1.01	3.1	3.2	0.1	1.01
NHC_Full_C2H5_H (planar)	0.0	8.2	8.2	0.29	0.0	9.8	9.8	0.00
NHC_Full_CH3_H (vollopt.)	-10.4	-6.1	4.3	0.00	-8.0	-1.5	6.5	0.00
NHC_Full_CH3_H (verdreht)	-3.8	-3.5	0.3	1.01	1.1	1.4	0.3	1.01
NHC_Full_CH3_H (planar)	0.0	8.7	8.7	0.00	0.0	13.0	13.0	0.00
NHC_Full_H_H (vollopt.)	-0.4	10.1	10.5	0.00	-0.1	12.3	12.4	0.00
NHC_Full_H_H (verdreht)	19.6	19.4	-0.2	1.02	22.4	22.2	-0.2	1.02
NHC_Full_H_H (planar)	0.0	11.9	11.9	0.00	0.0	13.9	13.9	0.00

Tabelle 92: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

NHC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (AP)							
	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (AP)	T_0	ΔE_{ST} (AP)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	6.2	6.7	0.5	1.01	8.7	9.2	0.5	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	17.1	17.1	0.00	0.0	19.3	19.3	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	5.6	6.2	0.6	1.01	8.4	9.1	0.7	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	15.5	15.5	0.00	0.0	17.8	17.8	0.00
NHC_Mod_H_Cl (verdreht)	28.2	28.1	-0.1	1.01	32.3	32.2	-0.1	1.02
NHC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	18.3	18.3	0.00	0.0	21.3	21.3	0.00
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	14.4	15.1	0.7	1.01	17.5	18.2	0.7	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	14.6	14.6	0.00	0.0	16.9	16.9	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	14.2	15.0	0.8	1.00	17.5	18.4	0.9	1.00
NHC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	13.9	13.9	0.00	0.0	16.3	16.3	0.00
NHC_Mod_H_H (verdreht)	24.1	24.1	0.0	1.01	28.4	28.4	0.0	1.01
NHC_Mod_H_H (planar)	0.0	16.2	16.2	0.00	0.0	19.2	19.2	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	13.7	14.2	0.5	1.01	16.7	17.3	0.6	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	11.2	11.2	0.00	0.0	13.9	13.9	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	3.5	4.2	0.7	1.01	6.2	6.9	0.7	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	15.8	15.8	0.00	0.0	17.9	17.9	0.00

Tabelle 93: Relative Einzelpunktenergien [kcal/mol] der Singulett- (S_0) und Triplettzustände (T_0) von **NHC_Mod_R_X** (Nullpunkt: S_0 bei planarer Struktur), berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) unter Verwendung von C-PCM. Geometrien wurden auch mit UM062X/6-311G(d,p) und C-PCM optimiert.

NHC_Mod_R_X	UM062X/6-311G(d,p) (C)							
	Benzol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.271$; $\epsilon_{\infty} = 2.253$) ⁵¹⁴				Dichlormethan ($\epsilon_{\text{stat}} = 8.930$; $\epsilon_{\infty} = 2.028$) ⁵¹⁴			
	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)	S_0 (C)	T_0	ΔE_{ST} (C)	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ (S_0)
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (verdreht)	6.5	6.7	0.2	1.01	9.0	9.2	0.2	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _Cl (planar)	0.0	17.1	17.1	0.00	0.0	19.3	19.3	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (verdreht)	5.9	6.2	0.3	1.01	8.8	9.1	0.3	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _Cl (planar)	0.0	15.5	15.5	0.00	0.0	17.8	17.8	0.00
NHC_Mod_H_Cl (verdreht)	28.2	28.1	-0.1	1.01	32.2	32.2	0.0	1.02
NHC_Mod_H_Cl (planar)	0.0	18.3	18.3	0.00	0.0	21.3	21.3	0.00
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (verdreht)	14.8	15.1	0.3	1.01	17.9	18.2	0.3	1.01
NHC_Mod_C ₂ H ₅ _H (planar)	0.0	14.6	14.6	0.00	0.0	16.9	16.9	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _H (verdreht)	14.6	15.0	0.4	1.00	18.0	18.4	0.4	1.00
NHC_Mod_CH ₃ _H (planar)	0.0	13.9	13.9	0.00	0.0	16.3	16.3	0.00
NHC_Mod_H_H (verdreht)	24.1	24.1	0.0	1.01	28.4	28.4	0.0	1.01
NHC_Mod_H_H (planar)	0.0	16.2	16.2	0.00	0.0	19.2	19.2	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _F (verdreht)	13.9	14.2	0.3	1.01	17.0	17.3	0.3	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _F (planar)	0.0	11.2	11.2	0.00	0.0	13.9	13.9	0.00
NHC_Mod_CH ₃ _Br (verdreht)	3.9	4.2	0.3	1.01	6.6	6.9	0.3	1.01
NHC_Mod_CH ₃ _Br (planar)	0.0	15.8	15.8	0.00	0.0	17.9	17.9	0.00

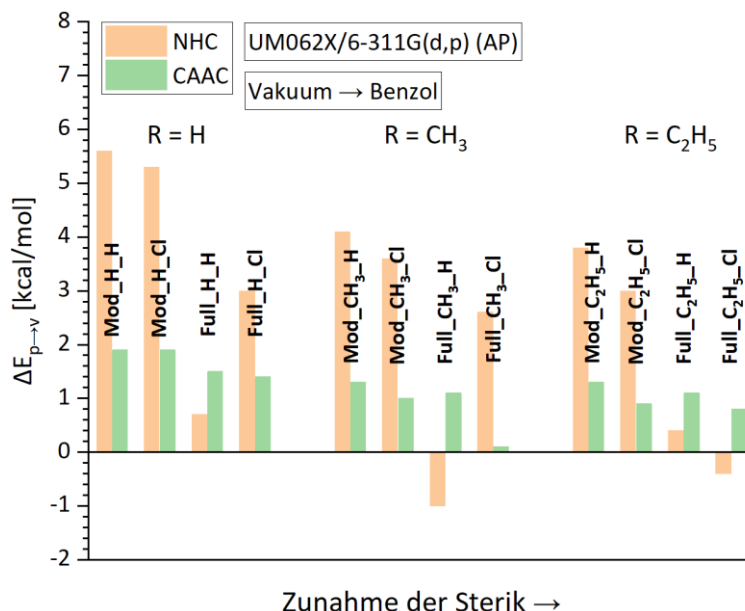


Abbildung 74: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes vom Lösungsmittel Benzol und von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und C-PCM (Benzol), wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

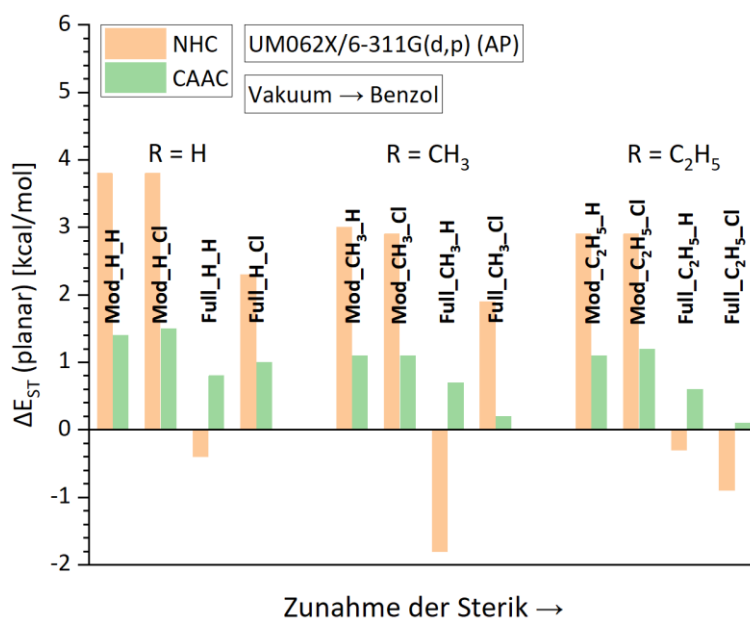


Abbildung 75: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes (planar) vom Lösungsmittel Benzol und von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und C-PCM (Benzol), wobei die ΔE_{ST} -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

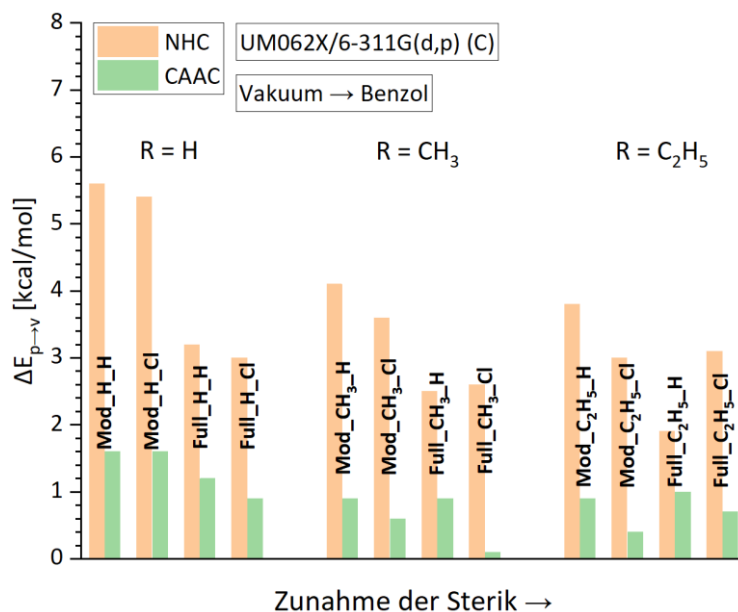


Abbildung 76: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes vom Lösungsmittel Benzol und von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) und C-PCM (Benzol), wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

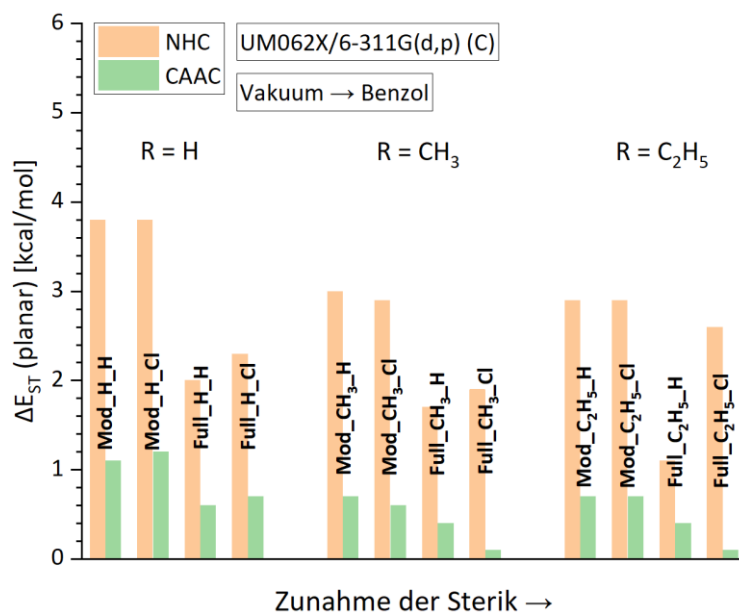


Abbildung 77: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes (planar) vom Lösungsmittel Benzol und von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (C) und C-PCM (Benzol), wobei die ΔE_{ST} -Werte im Vakuum als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

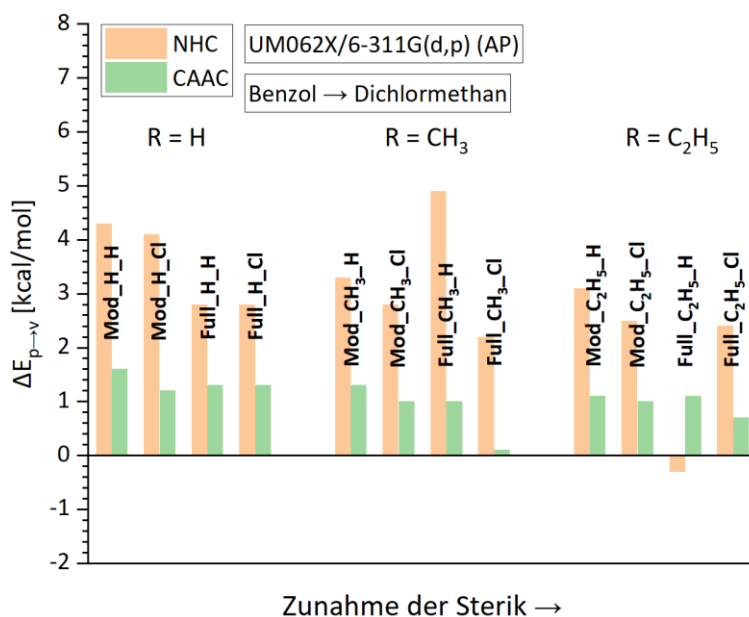


Abbildung 78: Abhängigkeit des $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Wertes vom Lösungsmittel (Benzol → Dichlormethan) und von den Substituenten der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und C-PCM, wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte in Benzol als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

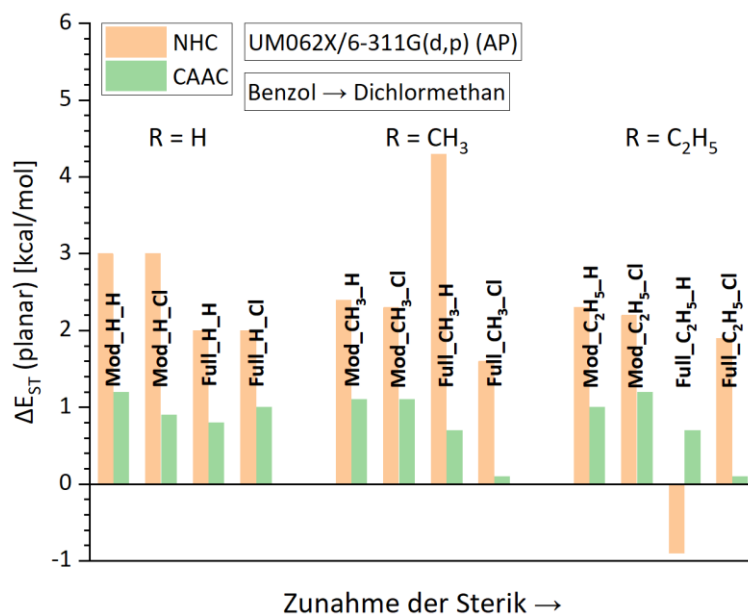


Abbildung 79: Abhängigkeit des ΔE_{ST} -Wertes vom Lösungsmittel (Benzol → Dichlormethan) und von den Substituenten für die planaren Konformationen der CAAC- und NHC-stabilisierten Diborylalkene, berechnet mit UM062X/6-311G(d,p) (AP) und C-PCM, wobei die $\Delta E_{p \rightarrow v}$ -Werte in Benzol als Referenz (0.0 kcal/mol) dienen.

11.2 Perylenbisimide

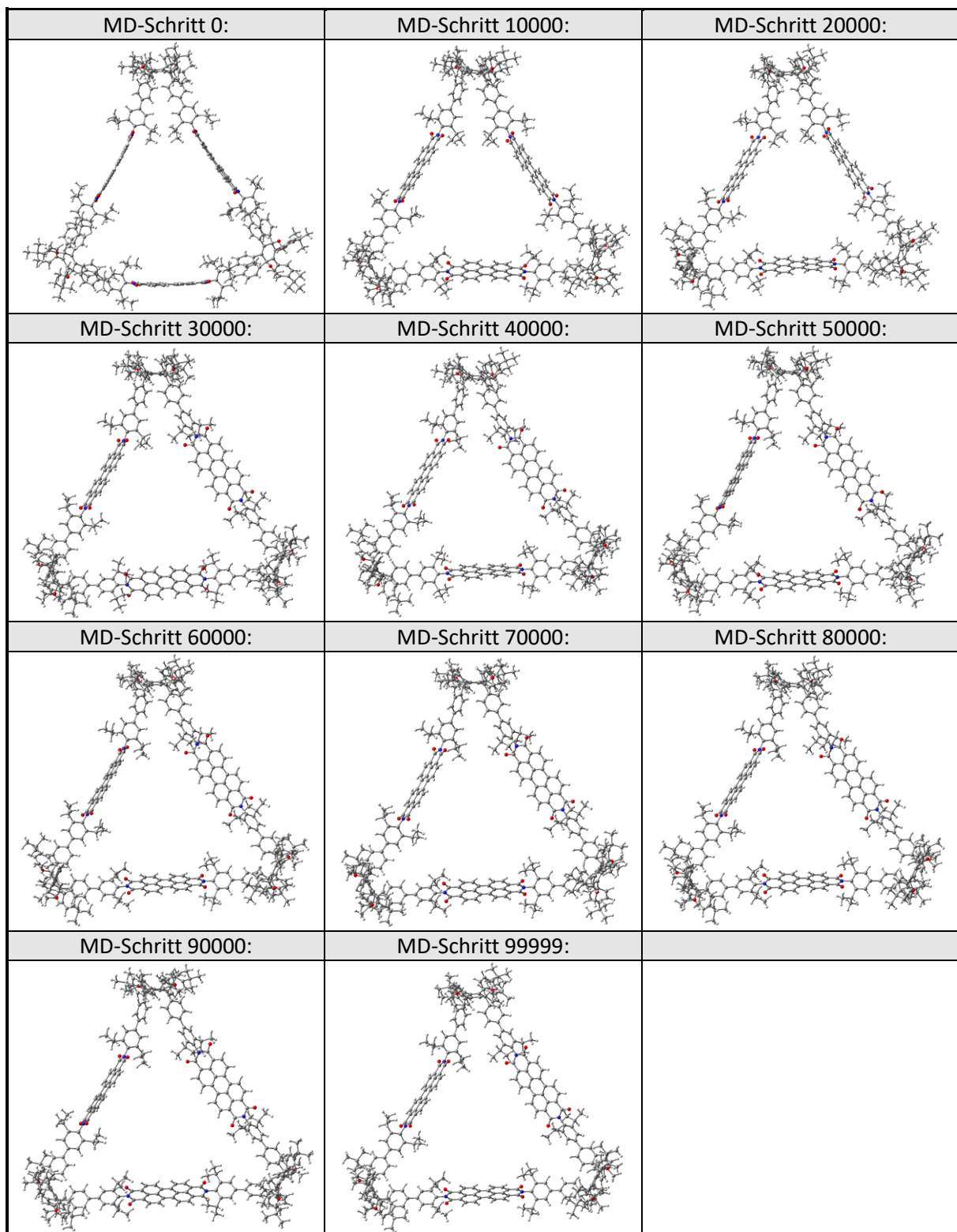


Abbildung 80: Molekulare Strukturen des Trimers für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 1.2 K.

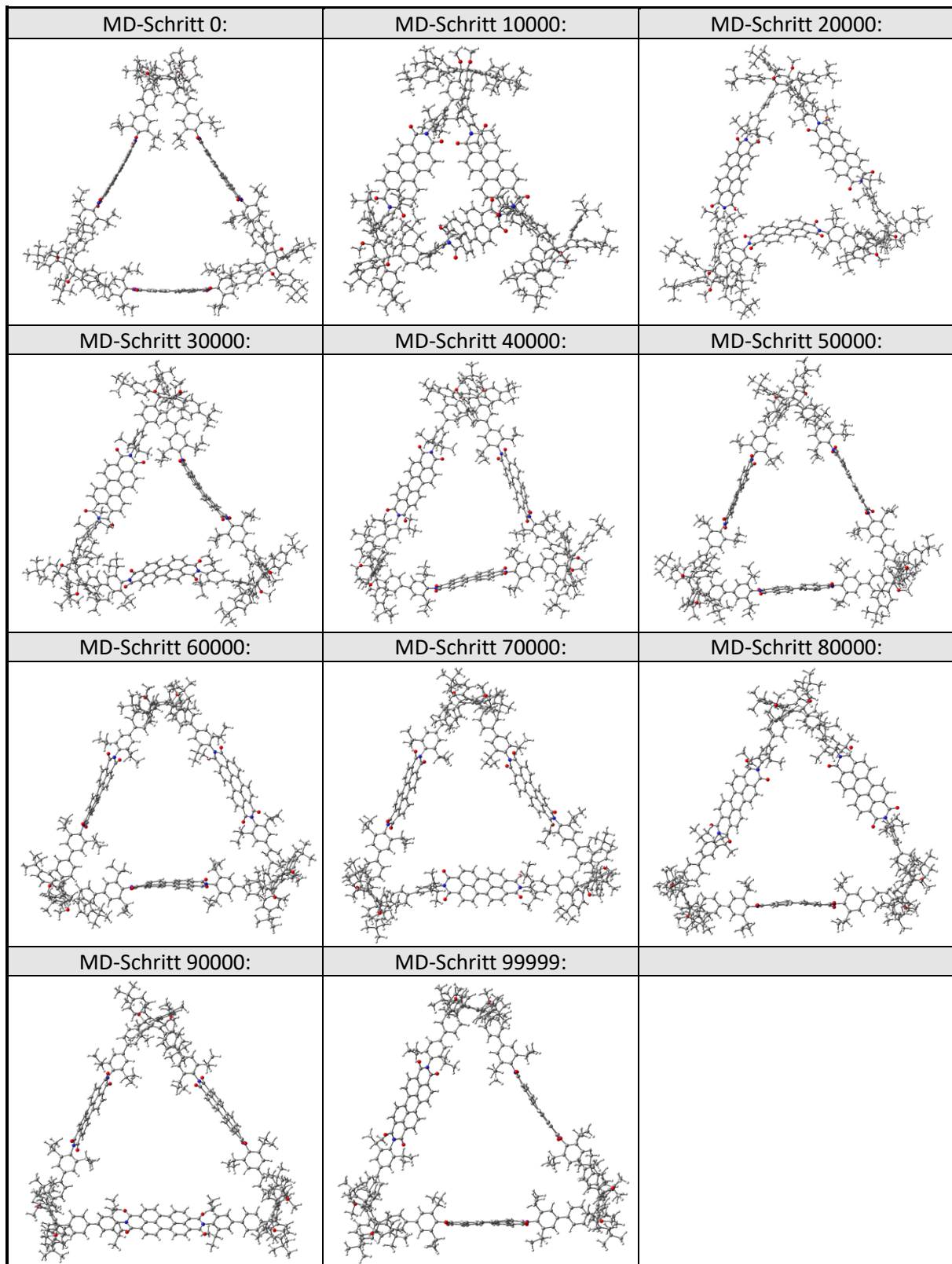


Abbildung 81: Molekulare Strukturen des Trimers für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 300 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 300 K.

Tabelle 94: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für die untersten drei angeregten Zustände des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 1.2 K. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum (*links*) und mit der IEF-PCM-Methode (*rechts*) in der PMMA-Matrix ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.600$, $\epsilon_{\infty} = 2.226$)^{614,615} durchgeführt.

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]
0	S ₁	2.647	0.022	1	38	2.504	0.227	1	57
				2	30			2	26
				3	26			3	12
	S ₂	2.686	2.213	3	68	2.523	1.943	3	69
				1	18			1	23
	2	8							
S ₃	2.699	2.140	2	55	2.527	2.129	2	66	
			1	38			1	14	
							3	14	
10000	S ₁	2.482	0.034	2	43	2.329	0.197	2	58
				3	27			1	20
				1	25			3	13
	S ₂	2.535	2.304	3	49	2.354	1.998	1	50
				2	43			2	34
S ₃	2.538	2.150	1	67	2.359	2.176	3	70	
			3	18			1	21	
			2	8					
20000	S ₁	2.483	0.023	2	38	2.332	0.141	2	50
				1	31			1	31
				3	25			3	14
	S ₂	2.537	2.252	2	49	2.354	2.123	1	50
				3	41			2	42
S ₃	2.540	2.217	1	59	2.362	2.116	3	77	
			3	28			1	14	
			2	7					
30000	S ₁	2.483	0.011	2	33	2.330	0.040	2	40
				3	31			1	28
				2 → 1	29			3	25
	S ₂	2.531	2.309	3	62	2.352	2.197	3	59
				2	21			2	36
S ₃	2.539	2.172	1	54	2.355	2.144	1	64	
			2	40			2	18	
								3	11

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
40000	S ₁	2.480	0.013	2	33	2.329	0.068	1	38
				1	33			2	37
				3	28			3	18
40000	S ₂	2.534	2.221	3	62	2.354	2.121	1	55
				1	28			2	35
				2	57			3	72
40000	S ₃	2.539	2.237	1	33	2.357	2.180	2	20
				2	57			3	72
				3	33			2	20
50000	S ₁	2.489	0.017	1	37	2.336	0.093	1	48
				2	29			2	27
				3	28			3	19
50000	S ₂	2.538	2.217	3	62	2.360	2.051	1	46
				1	30			3	27
				2	30			2	21
50000	S ₃	2.545	2.251	2	62	2.363	2.227	3	50
				1	27			2	43
				2	27			2	43
60000	S ₁	2.479	0.011	1	32	2.326	0.054	2	37
				2	31			1	36
				3	30			3	22
60000	S ₂	2.529	2.299	3	64	2.349	2.117	2	48
				1	19			1	46
				2	11			1	46
60000	S ₃	2.534	2.183	2	52	2.351	2.209	3	73
				1	42			1	13
				2	42			2	8
70000	S ₁	2.487	0.009	1	35	2.334	0.088	1	45
				2	30			2	30
				3	29			3	17
70000	S ₂	2.537	2.270	3	63	2.356	2.091	1	45
				1	27			2	45
				2	27			2	45
70000	S ₃	2.540	2.208	2	59	2.360	2.201	3	73
				1	32			2	19
				2	32			2	19
80000	S ₁	2.477	0.005	2	32	2.326	0.044	1	36
				3	31			2	35
				1	31			3	23
80000	S ₂	2.530	2.339	3	60	2.351	2.056	1	57
				1	28			2	33
				2	6			3	6
80000	S ₃	2.535	2.151	2	57	2.353	2.283	3	66
				1	35			2	27
				1	35			2	27

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
90000	S ₁	2.485	0.004	3	32	2.332	0.031	1	36
				1	31			2	34
				2	31			3	25
	S ₂	2.535	2.364	3	62	2.356	2.082	1	55
				1	18			2	36
	2	14							
S ₃	2.540	2.129	2	50	2.356	2.275	3	67	
1	45						2	24	
99999	S ₁	2.481	0.020	1	35	2.327	0.142	1	45
				2	34			2	35
				3	26			3	14
	S ₂	2.534	2.297	3	63	2.350	2.087	2	49
				2	29			1	45
	S ₃	2.534	2.186	1	57	2.357	2.158	3	81
2	32						2	9	
3	5						1	5	

Tabelle 95: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für die untersten drei angeregten Zustände des Trimers (PBI 1, 2, 3 = 90°) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 300 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 300 K. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum (*links*) und mit der IEF-PCM-Methode (*rechts*) in Toluol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.374$, $\epsilon_{\infty} = 2.241$)⁵¹⁴ durchgeführt.

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (Toluol)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
0	S ₁	2.647	0.022	1	38	2.506	0.227	1	57
				2	30			2	26
				3	26			3	12
	S ₂	2.686	2.213	3	68	2.525	1.940	3	69
				1	18			1	23
	2	8							
S ₃	2.699	2.140	2	55	2.528	2.123	2	66	
			1	38			3	14	
1	12								
10000	S ₁	2.450	0.216	3	53	2.309	0.280	1	55
				1	31			3	35
	S ₂	2.489	1.162	2	30	2.328	1.427	3	46
				1	28			2	27
	3	27	1	21					
	S ₃	2.516	1.321	2	48	2.345	2.032	2	65
1				17	1			18	
linker → 3	15	3	10						
20000	S ₁	2.462	0.887	3	87	2.301	1.160	3	93
	1	6							
	S ₂	2.545	1.593	1	82	2.381	1.477	1	91
3	7								
S ₃	2.621	1.590	2	90	2.450	1.508	2	93	
30000	S ₁	2.391	0.387	3	65	2.230	0.665	3	79
	1	25						1	15
	S ₂	2.447	1.996	1	65	2.261	1.863	1	80
3	27						3	15	
S ₃	2.554	1.790	2	89	2.376	1.597	2	94	
40000	S ₁	2.454	1.018	2	88	2.288	1.238	2	94
	S ₂	2.543	1.278	3	85	2.373	1.266	3	93
	S ₃	2.585	1.999	1	87	2.412	1.700	1	93
3	5								
50000	S ₁	2.286	1.241	1	93	2.103	1.307	1	95
	S ₂	2.510	1.429	2	91	2.341	1.377	2	93
	S ₃	2.630	1.654	3	92	2.468	1.527	3	94

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (Toluol)				
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	
60000	S ₁	2.401	0.996	3 2	83 8	2.231	1.261	3	91	
	S ₂	2.458	1.710	2 3	85 8	2.280	1.498	2	93	
	S ₃	2.510	0.030	<i>linker</i> → 3		60	2.423	1.582	1	94
	S ₄	2.557	0.127	<i>linker</i> → 1		56	-	-	-	-
	S ₅	2.595	1.630	1	87	-	-	-	-	
70000	S ₁	2.432	0.512	1 3 2	71 16 6	2.271	0.857	1 3	85 9	
	S ₂	2.479	1.589	3 1 2	64 22 8	2.297	1.483	3 1	83 9	
	S ₃	2.518	2.126	2 3	80 13	2.338	1.821	2	91	
80000	S ₁	2.537	0.384	1 3 2	67 17 8	2.384	0.821	1 3	85 7	
	S ₂	2.582	1.917	3 1	68 23	2.413	1.628	3 1	84 7	
	S ₃	2.605	1.937	2 3	82 7	2.438	1.727	2	91	
90000	S ₁	2.515	0.721	2 1	81 10	2.350	1.116	2	93	
	S ₂	2.564	1.766	1 2	81 11	2.393	1.500	1	92	
	S ₃	2.627	1.894	3	89	2.456	1.682	3	94	
99999	S ₁	2.328	0.773	1 2	77 16	2.147	1.129	1	92	
	S ₂	2.375	1.916	2 1	78 16	2.189	1.565	2	92	
	S ₃	2.534	1.642	3	92	2.365	1.490	3	95	

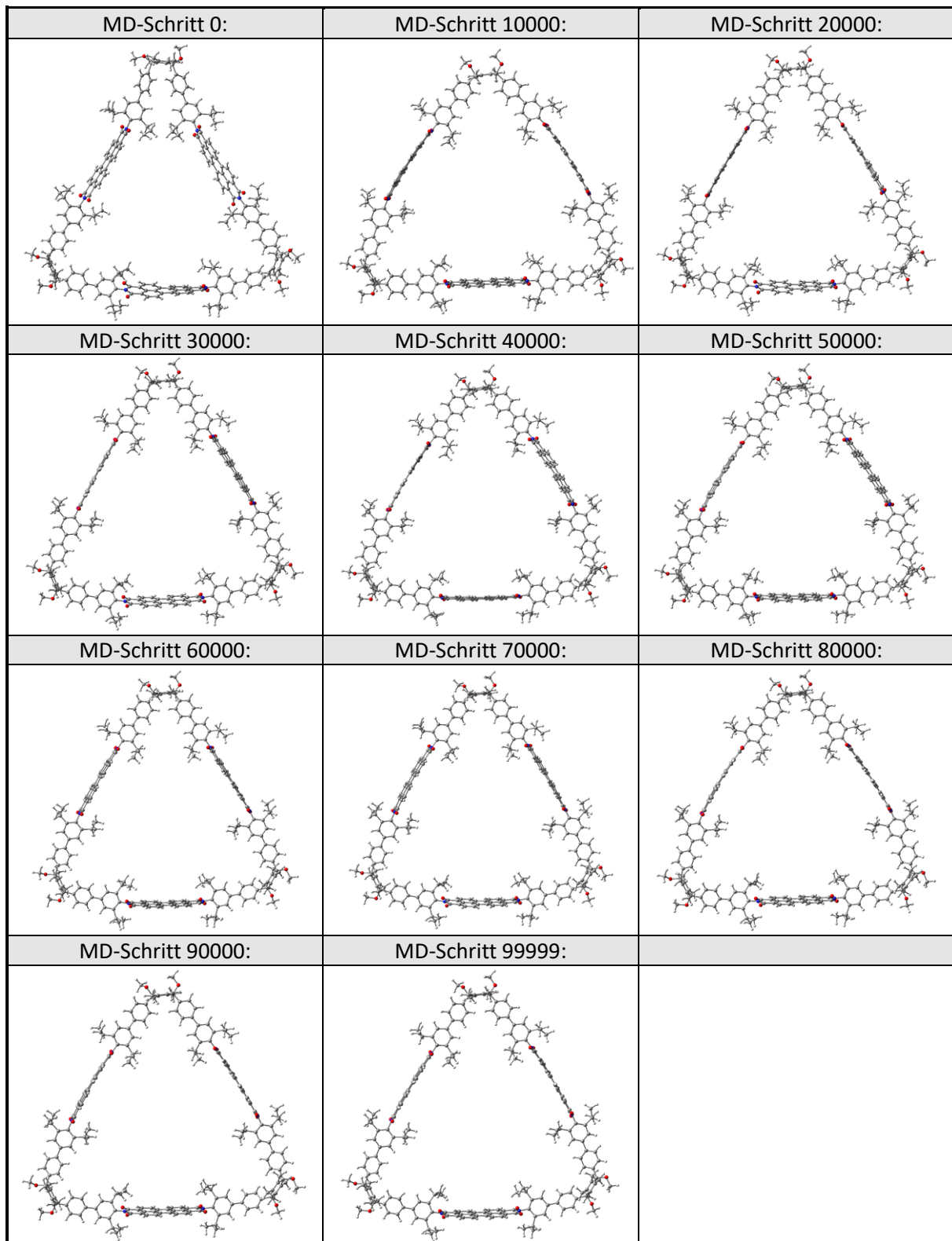


Abbildung 82: Molekulare Strukturen des verkleinerten Trimersystems ($R = \text{Me}$) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 1.2 K.

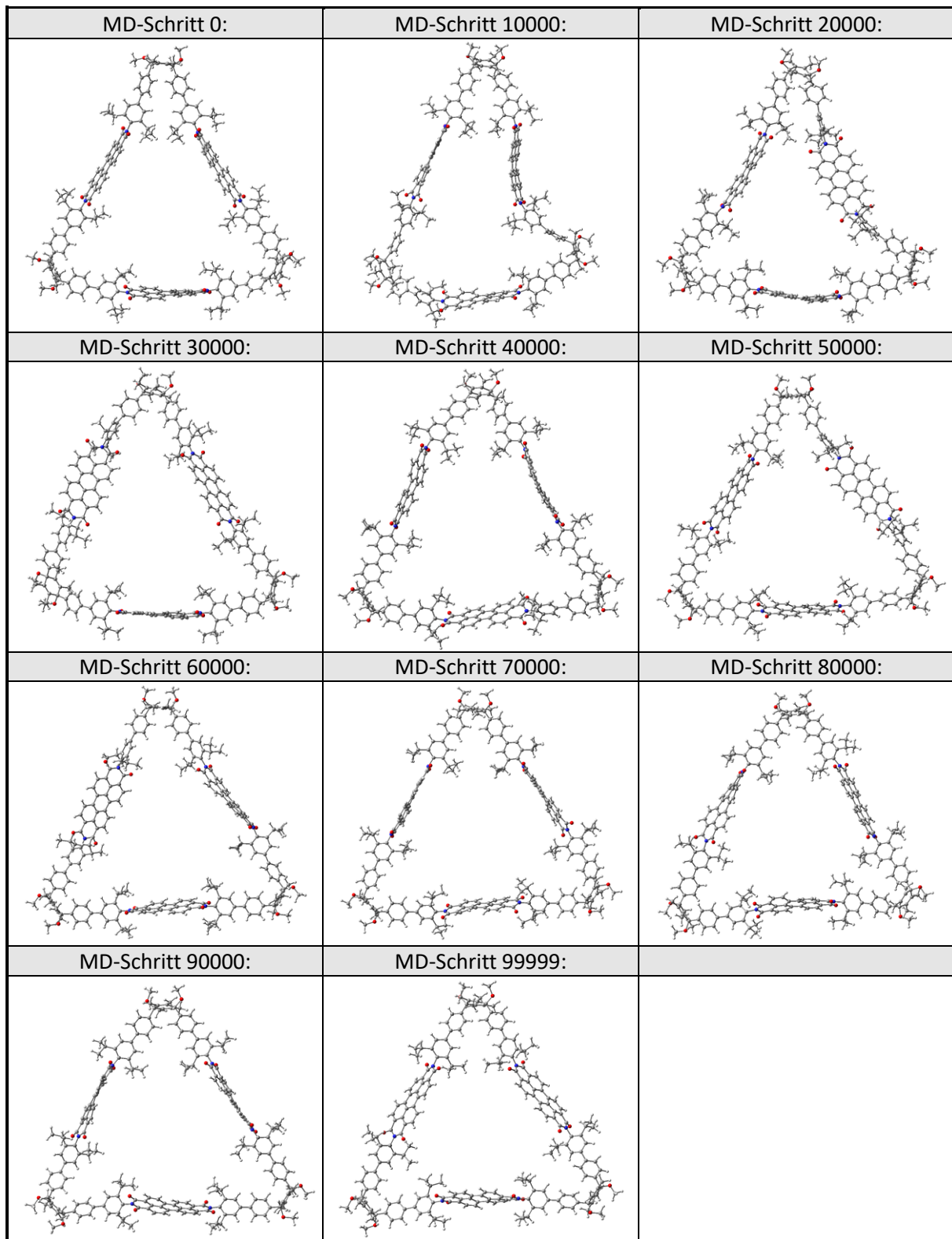


Abbildung 83: Molekulare Strukturen des verkleinerten Trimersystems ($R = \text{Me}$) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 300 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 300 K.

Tabelle 96: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für die untersten drei angeregten Zustände des verkleinerten Trimersystems ($R = \text{Me}$) (PBI 1, 2, 3 = 90°) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 1.2 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 1.2 K. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum (*links*) und mit der IEF-PCM-Methode (*rechts*) in der PMMA-Matrix ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.600$, $\epsilon_{\infty} = 2.226$)^{614,615} durchgeführt.

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
0	S ₁	2.654	0.051	1	41	2.507	0.248	1	58
				2	33			2	26
				3	20			3	10
	S ₂	2.697	2.083	3	69	2.529	1.926	2	42
				1	24			1	36
								3	16
S ₃	2.705	2.058	2	60	2.533	2.050	3	69	
			1	29			2	26	
10000	S ₁	2.486	0.063	2	40	2.323	0.349	2	57
				1	34			1	32
				3	21			3	7
	S ₂	2.517	2.026	2	48	2.334	1.976	1	58
				1	45			2	36
S ₃	2.528	2.228	3	72	2.352	1.965	3	88	
			1	16					
			2	6					
20000	S ₁	2.498	0.031	2	37	2.338	0.202	2	44
				1	34			1	42
				3	23			3	10
	S ₂	2.535	2.121	2	53	2.352	2.111	1	48
				1	39			2	47
S ₃	2.538	2.186	3	69	2.362	1.996	3	85	
			1	21			1	5	
30000	S ₁	2.492	0.004	3	34	2.333	0.031	1	43
				1	32			2	28
				2	28			3	24
	S ₂	2.527	2.144	3	60	2.348	2.152	1	52
				1	22			3	26
				2	12			2	17
S ₃	2.532	2.183	2	54	2.349	2.117	2	50	
			1	40			3	45	

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
40000	S ₁	2.496	0.041	2	42	2.334	0.357	2	67
				1	28			1	20
				3	24			3	8
40000	S ₂	2.529	2.080	2	52	2.348	1.902	1	64
				1	29			2	27
				3	14			2	27
40000	S ₃	2.535	2.202	3	56	2.358	2.036	3	82
				1	37			1	11
50000	S ₁	2.494	0.002	3	33	2.334	0.061	2	40
				2	31			1	35
				1	30			3	20
50000	S ₂	2.529	2.206	2	53	2.348	2.073	2	50
				3	41			1	44
50000	S ₃	2.531	2.131	1	63	2.352	2.173	3	74
				3	20			1	16
				2	10			2	5
60000	S ₁	2.488	0.025	2	37	2.327	0.180	2	58
				3	34			3	22
				1	23			1	15
60000	S ₂	2.521	2.181	3	54	2.342	2.029	3	59
				2	40			2	33
60000	S ₃	2.529	2.140	1	71	2.348	2.104	1	76
				2	17			3	15
				3	6				
70000	S ₁	2.498	0.028	1	40	2.337	0.194	1	52
				2	32			2	34
				3	22			3	9
70000	S ₂	2.532	2.181	1	51	2.350	2.146	2	55
				2	38			1	40
70000	S ₃	2.536	2.126	3	68	2.360	1.963	3	85
				2	24			2	6
80000	S ₁	2.492	0.022	2	38	2.331	0.234	2	60
				3	29			1	22
				1	26			3	14
80000	S ₂	2.526	2.087	2	56	2.345	1.888	1	53
				3	23			2	34
				1	15			3	9
80000	S ₃	2.530	2.220	1	53	2.351	2.176	3	73
				3	41			1	21

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (PMMA)			
		E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{osz}	PBI	L [%]
90000	S ₁	2.496	0.017	3	40	2.337	0.032	1	41
				1	30			3	33
				2	24			2	21
	S ₂	2.530	2.201	3	53	2.351	2.184	3	49
				1	33			1	46
				2	8				
S ₃	2.535	2.123	2	62	2.354	2.096	2	74	
			1	31			3	13	
							1	9	
99999	S ₁	2.485	0.020	2	39	2.324	0.208	2	58
				1	28			1	24
				3	28			3	13
	S ₂	2.519	2.101	2	50	2.338	1.964	1	49
				3	40			2	36
								3	10
S ₃	2.523	2.208	1	62	2.344	2.125	3	72	
			3	26			1	22	
			2	6					

Tabelle 97: Vertikale Anregungsenergien, Oszillatorstärken und Lokalisierungsgrade ($L \geq 5\%$) für die untersten drei angeregten Zustände des verkleinerten Trimersystems ($R = \text{Me}$) (PBI 1, 2, 3 = 90°) für verschiedene MD-Schritte. Die MD-Schritte 0-4999 repräsentieren den Temperaturanstieg von 0 K bis 300 K; MD-Schritte 5000-99999 sind konstant bei 300 K. Die Berechnungen wurden mit ZINDO/S im Vakuum (*links*) und mit der IEF-PCM-Methode (*rechts*) in Toluol ($\epsilon_{\text{stat}} = 2.374$, $\epsilon_{\infty} = 2.241$)⁵¹⁴ durchgeführt.

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (Toluol)			
		E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{Osz}	PBI	L [%]
0	S ₁	2.654	0.051	1	41	2.509	0.251	1	59
				2	33			2	26
				3	20			3	10
0	S ₂	2.697	2.083	3	69	2.530	1.919	2	42
				1	24			1	36
				3	16			3	16
0	S ₃	2.705	2.058	2	60	2.535	2.045	3	69
				1	29			2	25
				2	25			2	25
10000	S ₁	2.399	0.814	2	89	2.237	1.051	2	94
				1	88			1	94
				3	92			3	92
20000	S ₁	2.387	0.410	1	73	2.218	0.880	1	88
				2	12			3	79
				3	8			2	12
20000	S ₂	2.448	1.699	3	78	2.277	1.289	3	79
				1	12			2	12
				2	79			2	78
20000	S ₃	2.483	1.973	3	7	2.292	1.914	2	78
				1	7			3	12
				2	7			3	12
30000	S ₁	2.478	0.871	2	88	2.307	1.189	2	94
				1	72			1	88
				3	15			3	6
30000	S ₂	2.564	1.578	3	77	2.399	1.374	3	88
				1	16			1	6
				2	16			1	6
40000	S ₁	2.500	0.268	1	66	2.333	0.777	1	87
				2	21			2	6
				3	6			2	6
40000	S ₂	2.538	2.158	2	64	2.358	1.825	2	87
				1	26			1	7
				2	26			1	7
40000	S ₃	2.572	1.693	3	84	2.408	1.515	3	93
				2	7			3	93
				2	7			3	93
50000	S ₁	2.454	0.550	3	48	2.289	0.771	1	75
				1	44			3	19
				1	44			3	19
50000	S ₂	2.483	2.136	1	48	2.304	1.965	3	75
				3	45			1	19
				3	45			1	19
50000	S ₃	2.666	1.498	2	91	2.501	1.417	2	92
				2	91			2	92
				2	91			2	92

MD-Schritt	Zustand	ZINDO/S				ZINDO/S mit IEF-PCM (Toluol)			
		E [eV]	f_{OSz}	PBI	L [%]	E [eV]	f_{OSz}	PBI	L [%]
60000	S ₁	2.405	1.028	3	90	2.236	1.210	3	95
	S ₂	2.519	1.433	2	88	2.339	1.385	2	94
	S ₃	2.585	1.719	1	89	2.413	1.557	1	94
70000	S ₁	2.385	1.045	3	91	2.214	1.238	3	94
	S ₂	2.489	1.432	1	88	2.312	1.374	1	93
	S ₃	2.547	1.778	2	89	2.367	1.582	2	92
80000	S ₁	2.393	1.189	2	92	2.211	1.306	2	95
	S ₂	2.570	1.343	3	89	2.405	1.373	3	94
	S ₃	2.652	1.699	1	90	2.492	1.533	1	93
90000	S ₁	2.447	0.920	1	87	2.275	1.239	1	92
	S ₂	2.527	1.104	2	54	2.359	1.012	2	80
				3	34			3	10
S ₃	2.552	2.211	3	56	2.378	1.935	3	84	
99999	S ₁	2.511	0.881	1	83	2.346	1.163	1	92
				2	8				
	S ₂	2.570	1.671	2	84	2.395	1.544	2	92
S ₃	2.716	1.712	3	89	2.567	1.575	3	93	