

IP/EA konjugierter organischer Moleküle

Johannes Kofler

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
2	Berechnungs Modelle	5
2.1	Born-Oppenheimer Näherung - Trennung von Kern und Elektronenbewegung . . .	6
2.2	Modell unabhängiger Teilchen	7
2.3	LCAO-Ansatz	8
2.3.1	AO - Basissätze	8
2.4	LCAO-MO-Methode	9
2.5	HMO-Modell für π -Elektronensysteme	10
2.5.1	Ip und Ea	12
2.6	Hartree-Fock	13
2.7	DFT-Methode[17]	14
2.7.1	Berechnung von Molekülen	15
2.7.2	Vertikales Ip/Ea	16
3	Substituenten	17
3.1	M- und I-Effekte	17
3.1.1	induktiver Effekt	17
3.1.2	mesomerer Effekt	18
3.2	Hammett-Gleichung / Hammett-Parameter	19
3.2.1	Hammett Gleichung	19
3.2.2	Substituentenparameter σ	20
3.2.3	mehrere Substituenten	21
3.2.4	Unzulänglichkeiten	22
4	Backbones	23
4.1	Delokalisierte, konjugierte Alkene (HMO)	24
4.2	Polyacene (HMO)	25
4.3	Heteroaromaten	26
4.4	Polyfluoren	27

5	Auswertung	29
5.1	Berechnung	29
5.2	konjugierte Alkene	30
5.2.1	Zusammenhang zwischen I_p/E_a und Länge der konjugierten Alkene . . .	30
5.2.2	Zusammenhang zwischen den einfach Substituierten Alkenen und $\Delta I_p/\Delta E_a$	31
5.2.3	Zusammenhang zwischen den einfach substituierten Alkenen $\Delta I_p/\Delta E_a$ und dem Hammett Parameter	32
5.2.4	Zusammenhang zwischen Hammett Parameter und 2fach substituiertem 1,3 Butadien	34
5.3	Polyacene	37
5.3.1	Zusammenhang zwischen I_p/E_a und Kettenlänge der Polyacene	37
5.3.2	Zusammenhang zwischen $\Delta I_p/\Delta E_a$ und den einfach substituierten Po- lyacenen	38
5.3.3	Zusammenhang zwischen $\Delta I_p/\Delta E_a$ und dem Hammett Parameter . . .	38
5.3.4	Zusammenhang zwischen Hammett Parameter und 2fach substituiertem Naphthalen	39
5.4	Flourene	41
6	Zusammenfassung/Diskussion	43
6.1	Zusammenhang I_p/E_a und Kettenlänge	43
6.2	Zusammenhang zwischen $\Delta I_p/E_a$ und σ (monosubstituiert)	43
6.3	Zusammenhang zwischen $\Delta I_p/E_a$ der disubstituierten 1,3 Butadien und Naph- talen und σ	44
6.4	Abschätzen des I_p/E_a (monosubstituiert)	44
6.5	Beispiel eines Moleküls mit niedrigem I_p	45
7	Anhang	47
	Abbildungsverzeichnis	61
	Tabellenverzeichnis	63

Kapitel 1

Einführung

Das Ziel dieser Arbeit ist es einen einfachen Weg zu finden organische Moleküle, ohne langwierige Berechnungen, als Elektronen Donor- oder Akzeptor- Moleküle zu klassifizieren. Ein Maß für die Stärke eines Elektronen Donors/Akzeptors ist das Ionisationspotential(I_p)/die Elektronenaffinität(E_a).

Das Ionisationspotential ist die Energie die benötigt wird, um ein Elektron vom Molekül zu entfernen. Die Elektronenaffinität ist die Energie die frei wird, wenn das Molekül ein Elektron aufnimmt. Daraus ergibt sich:

$$I_p = E(n - 1) - E(n) \quad (1.1)$$

$$E_a = E(n + 1) - E(n) \quad (1.2)$$

n ... Anzahl der Elektronen ($n=Z$); $E(n)$... Energie des neutralen Moleküls; $E(n-1)$... Energie des ionisierten Moleküls (Kation); $E(n+1)$... Energie des ionisierten Moleküls (Anion)

Ein Molekül mit kleinem I_p ist also ein guter Elektronen Donor und ein Molekül mit kleiner E_a ein guter Elektronen Akzeptor. In dieser Arbeit wird nur das vertikale I_p/E_a ¹ behandelt. Um organische Moleküle mit kleinem I_p/E_a zu "designen", ist ein grundsätzliches Verständnis der elektronischen Struktur des Moleküls sehr wichtig. Die wichtigsten Modelle zur Beschreibung der Moleküle werden im Kapitel 2 behandelt.

Das I_p/E_a der organischen Moleküle hängt einerseits von seinem Backbone, also der Grundstruktur des Moleküls wie zum Beispiel Alken, Acene, usw. und andererseits von seinen Substituenten ab.

In dieser Arbeit werden die Backbones konjugierte Alkene, Acene und Fluoren untersucht. Das I_p/E_a der Backbones wird in Kapitel 4 behandelt. Der Einfluss der Substituenten wird in Kapitel 3 behandelt.

¹Im Gegensatz zum adiabatischen I_p/E_a , wird das Molekül beim vertikalen I_p/E_a ohne Änderung der Kernpositionen ionisiert. Das Molekül wird also so schnell ionisiert, dass keine Umorganisierung/Anpassung der Molekülgeometrie an die neue elektrische Konstellation mehr möglich ist.

Die gewählte Vorgehensweise, um auf möglichst unkomplizierte Weise die Donor/Akzeptorstärke der organischen Moleküle abzuschätzen ist die folgende:

- 1) Zuerst wird mit der B3LYP 6-31G(d,p) Methode, in Abhängigkeit der Backbone-Kettenlänge, das I_p/E_a (2.7.2) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden dann mit den durch das HMO Modell (2.5) erhaltenen Funktionen $I_p(n)/E_a(n)^2$ und deren α und β , mittels Least Squares Verfahren gefittet³. Mit den so gefitteten Funktionen, kann das I_p/E_a für Backbones mit längerer Kettenlänge vorhergesagt werden.
- 2) Dann wird ΔI_p und ΔE_a , in Bezug auf den unsubstituierten Backbone, in Abhängigkeit des Substituenten berechnet. Zwischen ΔI_p und ΔE_a der Substituenten und dem Hammett- σ Parameter(3.2) wird ein linearer Zusammenhang mit dem Least Squares Verfahren gefittet. Die Steigung der gefitteten Geraden nimmt reziprok mit der Kettenlänge ab. Kennt man nun diese Steigung in Abhängigkeit der Kettenlänge, kann man $\Delta I_p/\Delta E_a$ für längere Backbones und andere Substituenten grob abschätzen⁴.

Mit diesen berechneten Daten kann dann auch das I_p/E_a anderer Substituenten und längerer Backbones abgeschätzt werden :

$$I_p(n, s) = I_p(n) + \Delta I_{p_s}(s, n) \quad (1.3)$$

$$E_a(n, s) = E_a(n) + \Delta E_{a_s}(s, n) \quad (1.4)$$

n ... Kettenlänge; s ... Substituent, $I_p(n,s)/E_a(n,s)$... Abgeschätztes I_p/E_a in Abhängigkeit der Kettenlänge des unsubstituierten Backbones; $\Delta E_a/I_{p_s}(s, n)$... Abgeschätztes I_p/E_a in Abhängigkeit der Kettenlänge des substituierten Backbones

Aufgrund von Berechnungsfehlern und eines sehr großen "Fehlers" des Hammett Parameters, ist Eq. 1.3/1.4 sehr ungenau und wirklich nur als Trend zu verstehen.

²konjugierte Alkene siehe 4.1; Acene siehe 4.2

³Ergebnisse: Alkene siehe 5.2.1; Acene siehe 5.2.1

⁴Ergebnisse: Alkene siehe 5.2.3; Acene siehe 5.3.3

Kapitel 2

Berechnungs Modelle

Mehrelektronensysteme bzw. Moleküle werden durch die Schrödinger-Gleichung (hier nicht relativistisch) beschrieben ¹:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$$H = -\sum_{a=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{a=1}^K \sum_{b=1; b>a}^K \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2.2)$$

H ... Hamilton-Operator; Ψ ... Eigenfunktion des Hamilton-Operators aller Elektronen (Gesamtzustandsfunktion); a, b ... Indizes der Kerne; i, j ... Indizes der Elektronen; M_a ... Masse Kern a; Z_a ... Kernladungszahl von Kern a; m_e ... Elektronenmasse; R_{ab}, r_{ai}, r_{ij} ... Abstand zwischen den jeweiligen Teilchen.

In dieser Arbeit wird im folgenden die Kurzschreibweise für die Terme von Eq. 2.2 verwendet:

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{ek} \quad (2.3)$$

T_n ... kinetische Energie der Kerne; V_{nn} ... potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Kernen; T_e ... kinetische Energie der Elektronen; V_{ee} ... potentielle Energie zwischen den Elektronen; V_{en} ... potentielle Energie zwischen den Kernen und den Elektronen

Die Schrödinger-Gleichung (Eq. 2.1), für mehr als zwei Teilchen, ist nicht exakt lösbar. Deshalb müssen Näherungen gemacht werden.

Die erste Näherung, die in allen weiteren in dieser Arbeit behandelten Modellen vorausgesetzt wird, ist die im Allgemeinen nicht kritische Born Oppenheimer Näherung (2.1). Diese Näherung ermöglicht es die Schrödinger Gleichung für Elektronen und Kerne separat zu lösen. Wird des weiteren die Wellenfunktion der Elektronen als Produkt bzw. als Slaterdeterminante beschrieben erhält man die Hartree Fock Gleichungen. Werden die Elektronenwellenfunktionen durch einen LCAO ²-Ansatz (2.3) mit seinen unterschiedlichen AOs³ (2.3.1), beschrieben kommt man auf die Roothan Gleichungen.

¹[13, S 106]

²LCAO ... Linear Combination of Atomic Orbitals

³Atomic Orbital

Wird des weiteren die Wechselwirkungen der Elektronen komplett vernachlässigt kann die Schrödinger Gleichung für jedes Teilchen einzeln gelöst werden. Wird die Einelektronenfunktion mit dem LCAO-Ansatz das LCAO-Modell (2.4) beschrieben ergibt sich daraus das LCAO-MO Modell. Noch gravierendere Näherungen werden dann beim HMO-Modell (2.5) gemacht. Dennoch lassen sich mit diesem Modell, ohne komplizierte Rechnungen und ohne Computereinsatz, die Trends bei konjugierten organischen Systemen abschätzen.

Um genauere Ergebnisse zu erhalten wird in dieser Arbeit die DFT Methode (2.7) mit dem B3LYP Funktional verwendet. Der Nachteil dieser Berechnungen ist, dass sie zum Teil sehr lange Rechenzeiten benötigt.

2.1 Born-Oppenheimer Näherung - Trennung von Kern und Elektronenbewegung

Die Elektronen bewegen sich, auf Grund der sehr viel kleineren Masse, viel schneller als die Kerne. Die Elektronen passen sich daher mehr oder weniger der jeweiligen Kernanordnung sofort an.

Der Hamilton-Operator (Eq. 2.3) wird in eine Summe zerlegt ⁴:

$$H = H_n + H_e \quad (2.4)$$

$$H_n = T_n + V_{nn} \quad (2.5)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.6)$$

H_n ... Der Hamilton-Operator der Kerne; H_e ... elektronische Hamilton-Operator;

Die kinetische Energie der Elektronen ist näherungsweise unabhängig von der der Kerne. Bei alleiniger Betrachtung der Elektronen kann V_{nn} als konstant angesehen und T_n vernachlässigt werden. Die Zustandsfunktionen lassen sich deshalb näherungsweise als Produkt ansetzen ⁵:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) \quad (2.7)$$

Ψ ... Gesamtzustandsfunktion; Ψ_n ... Kernzustandsfunktion, hängt nur von den Kernkoordinaten ab; Ψ_e ... Elektronen Zustandsfunktion hängt von den Elektronenkoordinaten und von den Kernkoordinaten ab.

V_{nn} und T_n wirkt, durch die oben erwähnte Näherung, nur auf Ψ_n und H_e umgekehrt nur auf Ψ_e . Die Schrödinger Gleichung kann daher umgeformt werden:

$$H_e\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Die Eigenwerte der elektronischen Schrödinger Gleichung sind also von der Kernanordnung

⁴[13, S124 u. f.]

⁵[13, S124 u. f.]

abhängig. Für jede Kernanordnung gibt es daher eine andere elektronische Eigenenergie. Ziel ist es dass die Gesamtenergie (Summe aus elektrischen Energie und der Kernabstoßungsenergie V_{nn}) stationär/minimal wird.

In der weiteren Arbeit wird die Schrödinger Gleichung, wenn nicht explizit erwähnt, immer im Sinne der elektronischen Schrödinger Gleichung verwendet.

Mit der in Eq. 2.8 ermittelten Zustandsfunktion der Elektronen Ψ_e kann dann die Schrödinger Gleichung für die Kernzustände berechnet werden⁶:

$$(H_n + H_e)\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) = E\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) \quad (2.9)$$

$$\Psi_e H_n \Psi_n + \Psi_n E \Psi_e = E \Psi_n \Psi_e \quad (2.10)$$

$$(H_n + E_e(\vec{R}))\Psi_n(\vec{R}) = E\Psi_n(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Die Born-Oppenheimer Näherung vereinfacht die Schrödinger Gleichung, jedoch ist die elektronische Schrödinger Gleichung immer noch nicht lösbar. Um Lösungen bzw. Annäherungen zu finden müssen daher weitere Vereinfachung und Abschätzungen gemacht werden.

2.2 Modell unabhängiger Teilchen

Der Hamilton-Operator (Eq 2.4) lässt sich in einen Eielektronenoperator-Anteil und einen Mehrelektronenoperator-Anteil, der die Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschreibt, zerlegen. Wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander vernachlässigt, spricht man vom Modell der unabhängigen Teilchen. Dann kann der Hamilton-Operator als eine Summe von Eiteilchenoperatoren, angeschrieben werden:

$$\sum_{i=1}^N h_i |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.12)$$

$$h_i |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.13)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (2.14)$$

ϵ_i ... Eielektronenenergie; $|\Psi\rangle$... Gesamtzustandsfunktion; ψ_i ... Einzelzustandsfunktion des i ten Elektrons; h_i ... Eiteilchenoperator.

Eq. 2.12 ist die Voraussetzung für das Aufbauprinzip und für die LCAO-MO-Methode (siehe 2.4 und in Folge des HMO-Modells (siehe 2.5). Methoden die die Elektronenkorrelation mehr oder weniger näherungsweise berücksichtigen sind zum Beispiel die Hartree-Fock oder die DFT Methode. Auf die DFT Methode wird in 2.7 näher eingegangen.

⁶[13, S124 u. f.]

2.3 LCAO-Ansatz

Beim LCAO-Ansatz⁷ wird das MO (Molekülorbital) als Linearkombination von AOs⁸ angesetzt:

$$|\psi\rangle = \sum_{k=1}^n c_k |\chi_k\rangle \quad (2.15)$$

$|\psi\rangle$... Einelektronenzustand; c_k ... Koeffizient (Eigenschaften siehe [9] oder [13]); $|\chi_k\rangle$... Atomorbital (jedes Atom kann mit mehreren aber auch einzelnen Atomorbitalen beteiligt sein).

Die Formen der Atomorbitale werden bei dieser Methode als bekannt vorausgesetzt. Die in der Linearkombination verwendeten AOs werden auch Basissatz genannt. Dieser muss das Molekül von vornherein bestmöglich beschreiben, um bei den gängigen Rechenmethoden tatsächlich auf eine vernünftige Lösung zu kommen. Im Folgenden werden die üblichsten Basissätze beschrieben:

2.3.1 AO - Basissätze

Ziel ist es einen vollständigen Satz von Funktionen zu finden. Der idealerweise vollständige Satz von Funktionen wird durch einen endlichen Basissatz angenähert. Eine Möglichkeit ist dass dieser aus wasserstoffähnlichen AOs, die exponentiell mit dem Radius abfallen, besteht. Die exponentiell abfallenden Funktionen werden, aus Gründen der Rechenzeit, durch Gauss Funktionen angenähert. Die so erhaltenen AOs werden GTOs genannt.

Die Basisfunktionen können durch so genannte Polarisationsfunktionen erweitert werden. Beispielsweise können zu einem Basissatz der nur aus einem s AO besteht zusätzlich p und d Orbitale angefügt werden, die den Basissatz flexibler und die resultierenden MOs stärker verformbar machen. Dies ist vor allem bei stark polaren Molekülen und Anionen/Kationen wichtig. Gekennzeichnet werden diese erweiterten Basissätze durch eine Klammer, in der die hinzugefügten Orbitale stehen: (p,d).

Da bei Bindungen die Valenzorbitale der Atome eine wichtige Rolle spielen, kann Rechenzeit gespart werden, indem diese durch mehr Basisfunktionen beschrieben werden als die Kernorbitale. Die auf diese Weise zusammengestellten Basissätze nennt man "Pople basis sets", die auf folgende Weise gekennzeichnet werden:

X-YZ : X ... Anzahl der Gauss Funktionen die die inneren AOs beschreiben; YZ die Valenzorbitale werden durch 2 Basisfunktionen erzeugt wobei die erste Basisfunktion aus Y Gauss Funktionen und die Zweite aus Z Gaussfunktionen angenähert wird.

X-YZW : Genau wie bei X-YZ, mit dem Unterschied dass die Valenzorbitale jetzt aus 3 Basisfunktionen, die aus jeweils Y,Z und W Gauss Funktionen angenähert werden, bestehen.

⁷lcao ... Linear combination of atomic orbitals

⁸Atomorbitale (AO) sind Orbitale der jeweiligen isolierten Atome (ohne Bindung). Meistens werden Wasserstoff ähnliche Orbitale verwendet.

2.4 LCAO-MO-Methode

Bei der LCAO-MO Methode werden die MOs mit dem LCAO Ansatz beschrieben. Die Koeffizienten der daraus resultierende Eielektronenfunktion werden so gewählt, dass der Erwartungswert der Energie der Schrödinger Gleichung stationär wird (Variationsverfahren). Da nur die Energie einer Eielektronenfunktion minimiert wird, wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander komplett ignoriert.

Die Energie der Eielektronenfunktion ergibt sich zu:

$$\epsilon = \frac{\langle \psi | h | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.16)$$

ϵ ... Einteilchenenergie; $|\psi\rangle$... Einteilchenzustand; h ... Einteilchenoperator.

Im Ortsraum ergibt sich Eq. 2.16 mit Eq. 2.15⁹ zu:

$$\epsilon = \frac{\int (\sum_{l=1}^n c_l \langle \chi_l |)^* h (\sum_{k=1}^n c_k | \chi_k \rangle) dV}{\int (\sum_{l=1}^n c_l \langle \chi_l |)^* (\sum_{k=1}^n c_k | \chi_k \rangle) dV} = \frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k^* c_l h_{kl}}{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n c_k^* c_l S_{kl}} \quad (2.17)$$

h_{kl} ... Matrixelemente der Hamilton-Matrix in der AO Basis; S_{kl} ... Matrixelement der Überlappungsintegral Matrix in der AO Basis.¹⁰

Um das Energieminimum zu erhalten, wird nach den Koeffizienten abgeleitet und anschließend die Ableitung auf Null gesetzt. Daraus ergibt sich ein Säkulargleichungssystem:

$$\sum_{l=1}^n (h_{kl} - \epsilon \cdot S_{kl}) \cdot c_l = 0 \quad (2.18)$$

Das Gleichungssystem hat nur eine nicht triviale Lösung, wenn die Säkulardeterminante verschwindet:

$$|h_{kl} - \epsilon \cdot S_{kl}| = 0 \quad (k, l = \dots, n) \quad (2.19)$$

Eq. 2.19 entspricht der Lösung der Schrödingergleichung für den Fall, dass die MOs als LCAO-Eielektronenfunktionen angenähert werden können und die Elektron-Elektron Wechselwirkung vernachlässigt wird. Daraus ergibt sich ein Polynom n-ten Grades, es gibt daher n Lösungen bzw. n Energieeigenwerte ϵ_k ($k=1, \dots, n$) Für jeden dieser Energieeigenwerte gibt es einen eigenen Satz von Koeffizienten/Eigenvektoren. Die Linearkombination der AOs mit diesen Koeffizienten entspricht dann dem MO (ψ_k) zur jeweiligen Eigenenergie (ϵ_k). Die so erhaltenen MOs sind Eielektronenzustände, die sukzessive gemäß des Pauli Prinzips und der Hundschen Regel, besetzt werden können¹¹.

Das Problem ist dass h_{kl} und S_{kl} sehr schwer berechnet werden können. Je nachdem, wie exakt h_{kl} und S_{kl} berechnet werden, entscheidet man zwischen den verschiedenen MO-Verfahren. In

⁹[13, S 96]

¹⁰Das Überlappungsintegral S_{kl} ist ein Maß dafür wie Stark sich die Atomorbitale überlappen.

¹¹[13, S 52]

dieser Arbeit wird jedoch nur auf die HMO-Methode näher eingegangen wird.

2.5 HMO-Modell für π -Elektronensysteme

Beim HMO-Modell, wird ein LCAO-MO Ansatz verwendet. Die σ Bindungen werden vernachlässigt und nur die π Bindungen betrachtet. Da die Gesamtbindungsenergie eines Systems, beschrieben mit der LCAO-MO, größtenteils vom Überlappungsintegral S_{kl} abhängt (siehe 2.4), ist sichergestellt, dass die π Bindungen energetisch ungünstiger/höher als die σ Bindungen liegen, die sich viel stärker überlappen. Das für uns interessantesten HOMO¹²/LUMO¹³ kann daher durch die HMO-Methode näherungsweise beschrieben werden (siehe 2.5.1).

Bei konjugierten organischen Systemen ist jedes C-Atom sp^2 hybridisiert. Die 3 Hybridorbitale bilden die σ Bindung mit den 2 C-Nachbaratomen und einem H-Atom. Das verbleibende Elektron bildet eine π Bindung mit einem der benachbarten C-Atome. Bei einem konjugierten organischen System trägt jedes C-Atom mit einem Elektron aus dem p-Orbital, zum π System bei.

Der LCAO-Ansatz führt wieder auf ein Säkulargleichungssystem bzw. auf eine Säkular determinante. Bei einem konjugierten System mit n C-Atomen, muss daher ein Säkulargleichungssystem mit n Koeffizienten gelöst werden¹⁴:

$$\psi_i = \sum_{k=1}^n c_{ki} \cdot \chi_k$$

$$|h_{kl} - \epsilon_i S_{kl}| = 0 \quad (k, l = 1, \dots, n) \quad (2.20)$$

ψ_i ... Molekülorbital (Index i ist vorgegriffen; Es gibt i mögliche Lösungen (siehe 2.4)); χ_k ... p-Orbital der isolierten C-Atome; c_{ki} ... Koeffizienten; ϵ_i ... Eigenenergie des π Systems

Zum besseren Verständnis ist im Folgenden die Säkular determinante noch einmal in Koeffizienten-Schreibweise angeführt:

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \epsilon S_{11} & h_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & h_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ h_{21} - \epsilon S_{21} & h_{22} - \epsilon S_{22} & h_{23} - \epsilon S_{23} & \dots & h_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ h_{31} - \epsilon S_{31} & h_{32} - \epsilon S_{32} & h_{33} - \epsilon S_{33} & h_{34} - \epsilon S_{34} & h_{3n} - \epsilon S_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{n1} - \epsilon S_{n1} & \dots & \dots & \dots & h_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Um dieses Gleichungssystem einfach lösen zu können, wird von einer orthogonalen AO-Basis ausgegangen. Das bedeutet, dass $S_{kl} = \delta_{kl}$ ist. Diese Näherung entspricht nicht ganz der Wahrheit, trotzdem wird hier einfachheitshalber nicht näher darauf eingegangen.

Die einzelnen C-Atome werden, näherungsweise allesamt als völlig gleichwertig betrachtet. Dies führt dazu, dass die Hamilton-Matrix, bezüglich der AO-Basis, symmetrisch ist, also

¹²Highest Occupied Molecul Orbital

¹³Least Unoccupied Molecul Orbital

¹⁴[13, Kapitel 11]

dass $h_{kl} = h_{lk}$ ist und dass $h_{kk} = h_{ll}$ ist. Weiters wird davon ausgegangen, dass keine Korrelation zwischen nicht direkt benachbarten C-Atomen besteht, dass daher also $h_{kl} \neq 0$ nur zwischen direkt benachbarten C-Atomen gilt. Durch diese Vereinfachungen ergibt sich die n-dimensionale Säkulardeterminante auch Hückelmatrix genannt, zu:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$\alpha = h_{xx}$... (auch Coloumbintegral genannt) ist näherungsweise die Energie des p-AOs des isolierten Atoms; $\beta = h_{kl}$... (auch Resonanzintegral genannt) entspricht näherungsweise der Bindungsenergie zwischen 2 benachbarten Atomen bzw. p-Orbitalen.

α und β sind negative Energiegrößen. Die Bezeichnungen Coloumbintegral und Resonanzintegral sind mit Vorsicht zu betrachten und werden in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

Die Hückelmatrix wird meistens auf folgende Weise zerlegt:

$$h = \alpha \cdot E + \beta M \quad (2.21)$$

E ... Einheitsmatrix; M ... Topologiematrix; Beschreibt die "Geometrie" des Moleküls.

Wobei M bei konjugierten Acenen mit einer Kettenlänge von $n = 4$ folgende Form hat:

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Beim Benzen hat M, da das erste Atom mit dem letzten Atom verbunden ist folgende Form:

$$M = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Zu bemerken ist, dass H und M die gleichen Eigenvektoren besitzen. Daher müssen nur die Eigenvektoren der Topologiematrix berechnet werden. Die Energieeigenwerte ϵ_i ergeben sich dann zu:

$$\epsilon_i = \alpha + \beta \lambda_i \quad (2.22)$$

ϵ_i ... i'ter Energieeigenwert; λ_i ... i'ter Eigenwert der Topologie-Matrix

Aus der Säkulardeterminante (Eq. 2.20) und der Normierungsbedingung ergeben sich dann, für ein System mit n-C Atomen n-Lösungen ϵ_i bzw. n Molekülorbitale ψ_i (siehe 2.4). Ist $\lambda_i < 0$

wird $\beta\lambda_i > 0$ und die dazugehörige MO-Energie ϵ_i ist größer bzw. energetisch ungünstiger als die des isolierten Atoms α . Diese MOs werden daher als anti-bindend bezeichnet. Ist umgekehrt $\lambda_i > 0$, dann ist $\beta\lambda_i < 0$ und die dazugehörige MO-Energie ist energetisch günstiger als die des isolierten Atoms. Diese MOs werden als bindende MOs bezeichnet.

Das grundsätzliche Problem der HMO-Methode ist, dass die σ -Bindungen nicht berücksichtigt werden. Bei Ea und Ip ergeben sich bei dieser Methode größere Probleme, da α stark von der σ Bindung beeinflusst¹⁵ wird (siehe 2.5.1). Für β daher bessere Ergebnisse erzielt werden.

Für viele π Systeme wie zum Beispiel Acene, Benzene und konjugierte Alkene lassen sich iterative Lösungen des Eigenwertproblems finden. In 4.1 und 4.2 wird auf die für uns interessanten Lösungen für konjugierte Alkene und Polyacene eingegangen.

2.5.1 Ip und Ea

Die Gesamtenergie eines Hückelsystems ergibt sich nach Eq. 2.12, unter Berücksichtigung der Energie der σ -Bindungen, zu:

$$E_H(n) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \cdot n_i + \epsilon_{sigma} \quad (2.23)$$

E_H ... Hückelenergie; N ... Anzahl der Orbitale; n_i ... Besetzungszahl des Hückel MOs i; ϵ_i ... Energie des Hückel MOs i; ϵ_{sigma} ... Energie der σ Bindungen; n ... Anzahl der Elektronen
Nach Eq 1.1 ergibt sich mit 2.23:

$$\begin{aligned} Ip &= E_0(n-1) - E_0(n) \approx E_H(n-1) - E_H(n) \\ Ea &= E_0(n-1) - E_0(n) \approx E_H(n+1) - E_H(n) \end{aligned} \quad (2.24)$$

n ... Anzahl der Elektronen; E_0 ... Grundzustandsenergie des Moleküls.

Wird von einem "Closed Shell System" ein Elektron entfernt, ist anschließend, auf Grund des Aufbauprinzipts, das höchste MO (HOMO) nur mehr einfach besetzt. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} E_H(n-1) &= \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i \cdot n_i + \epsilon_N \cdot 1 + \epsilon_{sigma} \\ Ip &\approx -\epsilon_N = -HOMO \end{aligned} \quad (2.25)$$

n ... Anzahl der Elektronen; n_i ... Besetzungszahl des Hückel MOs i; N ... Anzahl der besetzten Hückel MOs; ϵ_i ... Energieeigenwert des HMOs. Geordnet nach Größe vom kleineren zum größeren; ϵ_N ... größter Energieeigenwert (entspricht HOMO)

Wird von einem "Closed Shell System" ein Elektron aufgenommen, wird in diesem, auf Grund des Aufbauprinzipts, das erste unbesetzte MO mit der niedrigsten Energie (LUMO) besetzt.

¹⁵[10, S 275 u. f.]

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 E_H(n+1) &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i \cdot n_i + \epsilon_{N+1} + \epsilon_{sigma} \\
 E_a &\approx \epsilon_{N+1} = LUMO
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

n ... Anzahl der Elektronen; n_i ... Besetzungszahl des Hückel MOs i ; N ... Anzahl der besetzten Hückel MOs (HMOs); ϵ_i ... Energieeigenwert des HMOs. Geordnet nach Größe vom kleineren zum größeren; ϵ_{N+1} ... größter Energieeigenwert der ersten unbesetzten MOs (entspricht LUMO)

Die oben hergeleiteten Beziehungen sind mit Vorsicht zu genießen, da die Elektronenwechselwirkung, die bei Ionen eine größere Rolle spielt, völlig vernachlässigt wird.

2.6 Hartree-Fock

Diese Methode wird in der folgenden Arbeit nicht verwendet, ist aber für das Verständnis der DFT-Methode wichtig und wird daher hier kurz beschrieben.

Die Mehrelektronenfunktion wird durch eine einzelne Slaterdeterminante¹⁶, gebildet aus einzelnen Spinorbitalen¹⁷, angenähert.

Das Variationsverfahren mit einer single Slaterdeterminante liefert die Hartree-Fock Gleichungen¹⁸:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_k \psi_k(\vec{r}_i) &= \left(T_e(\vec{r}_i) + V_{ne}(\vec{r}_i) + \sum_l^N (J_l(\vec{r}_i) - K_l(\vec{r}_i)) \right) \psi_k(\vec{r}_i) \\
 J_l(\vec{r}_i) &= \left(\int \frac{e^2 \psi_l^*(\vec{r}_j) \psi_l(\vec{r}_j)}{r_{ij}} dr_j \right) \\
 K_l(\vec{r}_i) \psi_k(\vec{r}_i) &= \left(\int \frac{e^2 \psi_l^*(\vec{r}_j) \psi_k(\vec{r}_j)}{r_{ij}} dr_j \right) \psi_l(\vec{r}_i)
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

ψ_k ... Spinorbital k ; N ... Anzahl der Elektronen; J_l ... Coulomb-Operator; K_{kl} ... Austauschwechselwirkung: quantenmechanischer Effekt der durch die Slaterdeterminanten Ansatz bzw. den Spin der Elektronen hervorgerufen wird. Die Austauschwechselwirkung wirkt nur zwischen Spinorbitalen mit gleichem Spin.

Wählt man zur Beschreibung der Spinorbitale den LCAO-Ansatz, erhält man aus Eq.2.27 die Roothan Gleichungen. Wie bei der LCAO-MO Methode stellen die Roothan Gleichungen sowie auch Eq. 2.27 wieder ein Eigenwertproblem für eine Einteilchenfunktion dar. Der Un-

¹⁶Slaterdeterminante: Bildet aus Eielektronen-Spinorbitalen eine bez. Vertauschung anti symmetrische Mehrelektronenfunktion/Mehrelektronenzustand. Genauerer siehe [10, S 41]

¹⁷Spin-Orbitale/Zustandsfunktionen sind nicht mehr nur von den Ortskoordinaten sondern auch von den Spinkoordinaten abhängig.

¹⁸[13, S 250 u. f.] und [7]

terschied besteht darin, dass die Austauschwechselwirkung berücksichtigt wird und dass sich die Elektronen, in einem gemitteltem Potential ($V(\vec{r}_i)^{eff} = \sum_l^N (J_l(\vec{r}_i) - K_l(\vec{r}_i))$) der anderen Elektronen bewegen. Das gemittelte Potential resultiert unmittelbar aus den Spinorbitalen, die die Elektronen nur im zeitlichen Mittel beschreiben. Die momentane Position/Geschwindigkeit der Elektronen geht also nicht in die HF-Methode ein. Ein weiterer Unterschied besteht darin dass Eq. 2.27/Roothan Gleichungen iterativ gelöst werden müssen, da zur Berechnung der Austausch/Coloumboperatoren die zu lösenden Spinorbitale schon bekannt sein müssen. Das Problem dieser Methode ist, dass sich die Elektronen nicht im gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegen und dass die kinetische Energie der Elektronen voneinander abhängig ist. Die mit der HF-Methode ermittelte Grundzustandsenergie ist daher zu groß. Der Korrekturterm entspricht der Elektronenkorrelation E_C ¹⁹:

$$E_{HF} - E_0 = E_C \quad (2.28)$$

E_{HF} ... mit der Hartree-Fock Methode ermittelte Grundzustandsenergie; E_0 ... exakte Grundzustandsenergie; E_C ... Korrelationsenergie der Elektronen

2.7 DFT-Methode[17]

Bei der DFT-Methode wird die Elektronenkorrelation Näherungsweise berücksichtigt. Bei dieser Methode geht man davon aus aus, dass sich die Energie als ein Funktional der Elektronendichte schreiben lässt. Diese Abhängigkeit bezeichnet man als Dichtefunktional daher auch die Abkürzung DFT. Der Vorteil der Elektronendichteverteilung ist, dass es für N Elektronen nicht mehr 3N Freiheitsgrade, sondern nur mehr 3 Freiheitsgrade zu minimieren gilt.

Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem gibt es im Grundzustand eines Systems mit N Elektronen mit dem Potential $V(\vec{r})$, nur eine Elektronendichteverteilung. Es existiert also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Energie im Grundzustand. Die Energie/Hamiltonoperator und die Wellenfunktion ist also ein Funktional der Elektronendichte:

$$F[n] = \min \langle \psi | T + V_{ee} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

$F[n]$ funktional der Elektronendichte; V_{ee} ... Potential (inklusive e-e Wechselwirkung)

Die Energie im Grundzustand ergibt sich zu:

$$E_{GS} = F[n_{GS}] + \int dr V(r) n_{GS} \quad (2.30)$$

E_{GS} ... Grundzustandsenergie; n_{GS} ... Elektronendichte im Grundzustand

Da das Funktional $F[n]$ unbekannt ist muss es angenähert werden. Eine gute Annäherung sind

¹⁹[13, S 253]

die Kohn-Sham Gleichungen:

$$E[n] = T_0[n] + \int dr n(r) [V_{ext} + 1/2\Phi(r)] + E_{xc}[n] \quad (2.31)$$

T_0 ... Kinetische Energie ohne e-e Wechselwirkung; V_{ext} ... externes Potential; E_{xc} ... Austausch-Korrelations Term ; Φ ... Klassisches Coloumb Potential.

Wird die Energie gemäß des Variationsprinzips minimiert erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_0}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \lambda \quad (2.32)$$

$$V_{eff} = V_{ext} + \Phi + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.33)$$

λ ... Lagrange multipler da die Teilchenzahl gleich bleiben muss (Zwangsbedingung); V_{eff} ... effektives Potential.

Lösen Gleichung 2.32 ist äquivalent zum Lösen der Schrödingergleichung für unabhängige, nicht wechselwirkende Elektronen:

$$[-1/2 \cdot \nabla^2 + V_{eff}(r)] \psi = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.34)$$

Die Elektronendichte ergibt sich dann zu :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k b_k e |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (2.35)$$

Da das Austauschkorrelationspotential und das Coloumbpotential von der Elektronendichte abhängen, die wiederum mit Eq. 2.35 von den gesuchten Spinorbitalen abhängen, ist iteratives lösen notwendig. Die Gleichungen sind Selbstkonsistent.

Der Knackpunkt der DFT Methode ist es ein Funktional zu finden, dass den Zusammenhang zwischen V_{XC} und n_0 beschreibt. Diese Funktionale unterscheidet die verschiedenen DFT-Methoden. In dieser Arbeit wird nur die Standard B3LYP Methode verwendet.

2.7.1 Berechnung von Molekülen

Die DFT Methode bezieht sich auf die Elektronische Schrödinger Gleichung. Um die Position der Kerne zu ermitteln wird für eine gewisse Geometrie die elektronische Schrödinger Gleichung berechnet. Die Kerne verschoben und wieder die Energie berechnet. Mittels eines Gradientenverfahrens wird dann eine Konstellation gesucht, bei der die Energie stationär wird. bzw. sich nicht mehr ändert. Dieses Verfahren wird auch Geometrieoptimierung genannt.

Das Problem dieses Verfahrens ist, dass durch das Gradientenverfahren unter Umständen meta-stabile Sattelpunkte gefunden werden. Um dies zu verhindern können Frequenzanalysen durchgeführt werden, welche in dieser Arbeit aber nicht weiter erwähnt werden.

2.7.2 Vertikales Ip/Ea

Beim vertikalen Ip/Ea ändert sich die Geometrie der Moleküle vor und nach der Ionisation nicht. Um das vertikale Ip/Ea mit der B3LYP Methode zu erhalten, muss zuerst Grundzustandsenergie des neutralen Moleküls mit Geometrieoptimierung berechnet werden und anschließend die Grundzustandsenergie des ionisierten Moleküls mit der vorher berechneten Geometrie ohne Geometrieoptimierung. Aus Eq. 1.1 ergibt sich dann:

$$Ip = E_{nichtgeom}^+ - E_{geom} \quad (2.36)$$

$$Ea = E_{nichtgeom}^- - E_{geom} \quad (2.37)$$

E_{geom} ... Grundzustandsenergie geometrieoptimiert; $E_{nichtgeom}^{+/-}$... Grundzustandsenergie des Moleküls nicht geometrieoptimiert

Die B3LYP Methode mit einem Bassisatz von 6-31G(d,p) liefert in der Regel Ergebnisse die relativ gut mit den experitmentell ermittelten Werten übereinstimmen. Vorallem die Trends/relativen Ips und Eas werden von B3LYP/6-31G(d,p) sehr gut wiedergegeben und ändern sich mit größeren Bassisätzen nicht mehr ausschlaggebend^[3].

Die absoluten Ips und positiven Eas berechnet mit B3LYP/6-31+G* stimmen relativ gut mit den experimentellen überein. Sind die absoluten Eas negativ stimmen diese nicht sehr gur mit den experimentellen Werten überein. Daher werden für Eas < 0 größere Bassisätze benötigt.^[1].

Kapitel 3

Substituenten

Die Substituenten wirken sich auf die MOs und im Speziellen auf die für uns wichtigen I_p 's/ E_a 's des Moleküls aus. Elektrophile Substituenten "entziehen" dem Backbone Elektronen und senken in Folge das E_a erhöhen aber das I_p (E_a wird kleiner). Im Gegensatz dazu "drücken" Elektrophobe Substituenten Elektronen in Backbones und verstärken dadurch den Donor-Effekt bzw. senken I_p /erhöhen E_a des Backbones (E_a wird größer). Die Effekte der Substituenten auf das I_p / E_a der Backbones werden durch $+/-I$ und $+/-M$ Effekte (3.1) beschrieben und durch den Hammett- σ Parameter (3.2) quantifiziert. Durch diesen Parameter kann die Stärke der Elektrophilie/phobie der Substituenten, ohne zu rechnen, abgeschätzt werden. Zwischen dem Hammett- σ Parameter und dem I_p / E_a der substituierten Backbones besteht, des weiteren, möglicherweise ein linearer Zusammenhang.

3.1 M- und I-Effekte

Die folgenden zwei Effekte beschreiben die Einflüsse der Substituenten auf einen Backbone:

- Der induktive Effekt
- Der mesomere Effekt

3.1.1 induktiver Effekt

Der elektronenanziehende bzw. -abstoßende Effekt eines Substituenten, der über eine σ Bindung übertragen wird, heißt induktiver Effekt. Je nachdem ob ein Substituent eine abstoßende oder anziehende Wirkung hat, spricht man von $-I$ (σ -Akzeptor) oder $+I$ Effekt (σ -Donor). Der I Effekt wird immer in Bezug auf den unsubstituierten Backbone angegeben.

Aus der Literatur ist folgende Abschätzung der Stärke des I -Effekts entnommen worden ([16, S 413] und [14, S 219]):

+I Effekt	$CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$ $O^- > N^- - R$
I = 0	H
-I Effekt	$-NR_3^+ > O^+R_2 > -F > -OR > -NR_2$ $-F > -Cl > -Br > -I$ $-C \equiv C - R > -C_6H_5 \approx C=C \text{ konjugiert} > RC = CR_2$ $COOH > COOR \gg COH > COR$ $-CCl_3 > -CHCl_2 > -CH_2Cl > -CH_2Cl \gg -CH_2 - CH_2 - Cl$ -OH

3.1.2 mesomerer Effekt

Der mesomere Effekt (Resonanzeffekt) gilt nur für ungesättigte und aromatische Moleküle. Es ist möglich, dass ein Substituent an einer Doppelbindung oder an einem aromatischen Ring mit einer π -Bindung oder nicht bindenden p-Elektron zu den π -Elektronen der Doppelbindung oder des Ringes in Konjugation tritt und dadurch entweder negative Ladungen aus dem ungesättigten System abzieht oder in dieses hineindrückt. Analog zum induktiven Effekt nennt man diese Atome/Atomgruppen π -Akzeptoren -Donoren oder auch den -M bzw. +M Effekt. Der Mesomerie-Effekt ist stark von sterischen Faktoren abhängig, da eine Konjugation/Delokalisierung nur bei Überlappung der π -Orbitale möglich ist. Dies ist nur der Fall, falls beide Atome (Substituent und C-Atom mit Doppelbindung bzw. aromatischer Ring) in einer Ebene liegen. Beispielsweise steht bei 2,4,6-Trimethylnitrobenzen die Nitrogruppe senkrecht oder zumindest stark gekippt zur Ringebene, da die Methylgruppen zu viel Platz brauchen. Aus diesem Grund gibt es keinen nennenswerten M-Effekt und das Dipolmoment von 2,4,6-Trimethylnitrobenzen ist ähnlich den aliphatischen Nitroverbindungen ¹

Anmerkung: Es besteht ein wichtiger Unterschied zwischen einem am Alkyl- oder Aryl-Rest gebundenen Substituenten. Ist der Substituent an einem Alky gebunden, gibt es keinen M-Effekt da das System nicht mehr konjugiert ist.

Aus der Literatur ist folgende Abschätzung der Stärke des M-Effekts entnommen worden ([16, 414] und [14, 222]):

¹[14] Kapitel 3.6

M+ Effekt	$-NH_2 > -NR_2 > -OR > -F$ $O^- > OH > -OR > -O^+R$ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ $-NHCOR$ $-OCOR$ $-(Aryl)$ (z. B. -Phenylgruppe)) $-CH=CH-COOH$
M = 0	H
-M Effekt	$COR > CNRR > CR = CR_2$ $COH > COCl > COOR > CONR_2 > COO^-$ N_2^+ R_2N^+ R_2C O_2N $O= > O_2N > R_2C =$ $-CN$ $-NO_2$ $-SO_3H$

Anmerkung: Die Halogene haben zwar von F zum Br immer geringere EN. Daher würde die Vermutung naheliegen, dass der +M Effekt des F geringer ist als bei Br. Da die Überlappung eines 5p Orbitals des I-Atoms Orbitals in einem kleineren Ausmaß möglich ist als bei einem 2p Orbital des F-Atoms, nimmt der M+ Effekt vom Iod zum Flour aber zu.

3.2 Hammett-Gleichung / Hammett-Parameter

Zur Stärke der I und M Effekte sind in der Literatur nur Abschätzungen, aber keine qualitativen Werte angegeben. Der σ Parameter der Hammett-Gleichung ist eine qualitative Größe um den net-Effekt (also den I und M- Effekt zusammen) zu beschreiben.

3.2.1 Hammett Gleichung

Die Hammett Gleichung stellt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Gleichgewichtskonstanten einer in para oder meta Stellung substituierten Benzoesäure in Wasser und dem Substituenten Parameter σ her (siehe Abbildung 3.1 wobei Y = COOH) :

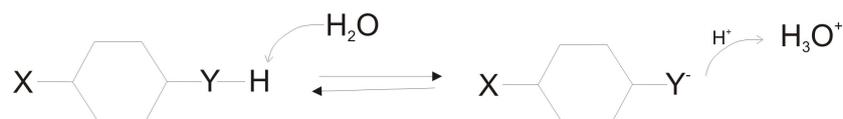


Abbildung 3.1: Hammett Gleichung; Reaktion der Benzoesäure

$$\log(K_{rel}) = \log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) = \rho \cdot \sigma \quad (3.1)$$

K_{rel} ... Gleichgewichtskonstante bezogen auf einen unsubstituierten Benzen-Ring (H); ρ ... Reaktionsparameter. Sensibilität der Reaktion auf σ ; σ ... Substituenten-Parameter; K_x ... Gleichgewichtskonstante des mit X substituierten Benzens; K_H ... Gleichgewichtskonstante des unsubstituierten Benzens.

Anmerkung: Die Hammett-Gleichung ist eine rein empirische Gleichung, der σ -Parameter wird daher experimentell ermittelt.

Daraus folgt :

$$\rho \cdot \sigma = \log(K_X) - \log(K_H) \quad (3.2)$$

$$\log(K_X) = \Delta G_{X,0} \quad (3.3)$$

$G_{x,0}$... freie Standardenthalpie

Mit:

$$K = \prod c_i^{v_i} \quad (3.4)$$

c_i ... Konzentration der Produkte/Edukte; v_i ... Stöchiometrischer Koeffizient für Edukte < 0 für Produkte > 0

Derselbe lineare Zusammenhang ergibt sich dann auch bei anderen Benzensäuren. Der Reaktionsparameter ρ ändert sich aber von Reaktion zu Reaktion und ist bei $Y=COOH$ also Benzoesäure gleich 1. Die Werte für ρ sind gut dokumentiert und können der Literatur entnommen werden ([8],[2]).

Hammett setzte voraus, dass die Änderung der freien Standardenthalpie (ΔG_0) und daher auch K_X von 3 Größen abhängig ist: Die Entropieänderung (ΔS), die Änderung der kinetischen und der potentiellen Energie.

Die Entropie und die kinetische Energie sind nicht maßgeblich von den unterschiedlichen Substituenten abhängig (vgl. [8]). Dass die Entropie und die kinetische Energie unabhängig von den Substituenten ist, ist eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Hammett-Gleichung ([8]). Substituenten, die die Entropie der Reaktion beeinflussen, wie zum Beispiel Substituenten in ortho-Stellung erfüllen auf Grund von sterischen Effekten diese Bedingung nicht ([2]). Anders gesagt, dürfen die Substituenten nur die potentielle Energie des Eduktes/Produktes verändern. Daraus folgt, dass für Substituentengruppen, die die Entropieänderungen der Reaktion auf gleiche Weise beeinträchtigen (z.Bsp. hervorgerufen durch Substituenten, die konjugiert zum Reaktionszentrum (Y) stehen) verschiedene σ 's bestimmt werden müssen.

3.2.2 Substituentenparameter σ

Folgende Schlüsse können aus σ -Werten gezogen werden:

- $\sigma > 0$ ($\Rightarrow K_{rel} > 1$): Die Konzentration der H_3O^+ -Ionen ist größer als bei der unsubsti-

tuieren Benzensäure. Das H⁺ Atom wird daher leichter abgegeben bzw. das negativ geladene substituierte Benzenion ist stabiler. Das bedeutet, dass der Substituent die Elektronen aus dem Benzen "herauszieht" (Dominantes -I oder -M) und Y somit leichter ein H Atom abgeben kann.

- $\sigma < 0$ ($\Rightarrow K_{rel} < 1$): Die Konzentration der Ionen ist kleiner als bei der unsubstituierten Benzensäure. Das H⁺ Atom wird daher schwerer abgegeben, bzw. das negativ geladene substituierte Benzenion ist weniger stabil. Das bedeutet, dass der Substituent Elektronen in das Benzen "hineindrückt" (Dominantes +I oder +M).

Daraus folgt dass ein $\sigma > 0$ ein kleineres E_a und größeres I_p zu Folge hat. Bei einem $\sigma < 0$ vice versa.

σ ist daher das gesuchte Maß für den Einfluss der Substituenten auf die Elektronendichte im Benzen und somit auf das E_a und das I_p des Benzens. Da sich Benzen und konjugierte/aromatische Systeme ähnlich verhalten, liegt es nahe, dass der Hammett Parameter genau so gut auf andere "Backbones" angewandt werden kann.

Die σ Werte können in σ_I und σ_R aufgeteilt werden:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R \quad (3.5)$$

σ_I (auch Sigma F oder L) ist ein Maß für den I Effekt und σ_R (auch R) ist ein Maß für den M Effekt. Wie diese Werte aufgespalten werden wird in dieser Arbeit nicht beschrieben (genauerer siehe [2] S166 u.f.). Folgende σ 's sind in dieser Arbeit relevant:

- σ_m : Von Hammett ermittelter σ Parameter für Substituenten in meta Stellung
- σ_p : Von Hammett ermittelter σ Parameter für Substituenten in para Stellung
- σ^- : Dieser Parameter ist wichtig für Substituenten die konjugiert zum Reaktionszentrum stehen bzw. die starke Resonanzwechselwirkung mit dem Reaktionszentrum zeigen und negative Ladung delokalisieren sollten ([2]).
- σ^+ : Dieser Parameter ist wichtig für Substituenten die konjugiert zum Reaktionszentrum stehen bzw. die starke Resonanzwechselwirkung mit dem Reaktionszentrum zeigen und positive Ladung delokalisieren sollten ([2]).

Die Werte der σ^+/σ^- Parameter sind in Tabelle 3.1 angegeben.

3.2.3 mehrere Substituenten

Bei mehreren Substituenten können die Hammett σ Parameter addiert werden. Bei 2 Substituenten an zum Beispiel einem Benzen ist es aber sinnvoll den entsprechenden σ_p und σ_m Parameter zu verwenden.

Tabelle 3.1: σ Hammett Parameter; Quelle: [2]

<i>Gruppe</i>	σ^+	σ^-	σ_p	σ_m
<i>CH₃</i>	-0,31	-0,17	-0,17	-0,07
<i>CHO</i>	0,73	1,03	0,42	0,35
<i>CN</i>	0,66	1,00	0,66	0,56
<i>COOH</i>	0,42	0,77	0,45	0,37
<i>OCH₃</i>	-0,78	-0,26	-0,27	0,12
<i>F</i>	-0,07	-0,03	0,06	0,34
<i>OH</i>	-0,92	-0,37	-0,37	0,12
<i>COOCH₃</i>	0,49	0,75	0,45	0,34
<i>NH₂</i>	-1,30	-0,15	-0,66	-0,16
<i>NHOH</i>	-	-	-0,34	-0,04
<i>NO</i>	-	1,63	0,91	0,62
<i>NO₂</i>	0,79	1,27	0,78	0,71
<i>C₆H₅</i>	-0,18	0,02	-0,01	0,06
<i>CH₂Cl</i>	-0,01	-	0,12	0,11
<i>CH₂Br</i>	0,02	-	0,14	0,12
<i>Br</i>	0,15	0,25	0,23	0,39
<i>Cl</i>	0,11	0,19	0,23	0,37
<i>CH₂F</i>	-	-	0,11	0,12

In dieser Arbeit sind nur 1 und 2-fach substituierte Backbones untersucht worden. Wahrscheinlich ist der Hammett Parameter für mehr Substituenten nicht mehr zutreffend. Es wäre aber durchaus interessant 3 oder 4 fach substituierte Backbones zu untersuchen und in Zusammenhang mit den Hammett Parametern zu stellen.

3.2.4 Unzulänglichkeiten

Die σ Parameter werden in einer Lösung bestimmt. Der lineare Zusammenhang ist in Gasphase vor allem bei Substituenten, die konjugiert zum Reaktionszentrum stehen nicht mehr gegeben (genauer siehe 2; S 177 u.f.). Die σ Parameter haben eine relativ große Unsicherheit von ungefähr 15%. Da in dieser Arbeit das vertikale I_p und das vertikale E_a berechnet werden und diese nicht unmittelbar in Zusammenhang mit σ stehen, ist es sehr schwer, eine Unsicherheit von σ anzugeben.

Kapitel 4

Backbones

Organische Backbones mit geringem I_p/E_a sind grundsätzlich konjugiert, da konjugierte Systeme die positive/negative Ladung viel besser über das ganze System delokalisieren können. Daraus folgt unter anderem, dass die Backbones immer möglichst planar sein sollten. Das I_p/E_a der Backbones kann mit der DFT-B3LYP Methode sehr genau berechnet werden. Das Problem ist, dass im Speziellen längere Backbones sehr viel Rechenressourcen in Anspruch nehmen. Daher ist es sinnvoll das I_p/E_a kleiner Backbones mit B3LYP genau zu berechnen und die so gewonnenen Daten in Abhängigkeit der Länge, mit den freien Parametern der vereinfachten Modellen, zu fitten.

In dieser Arbeit werden folgende vereinfachten Modelle verwendet bzw. miteinander verglichen:

- 1) HMO-Methode (siehe 2.5, Gleichungen für Alkene 4.4 und Acene 4.13)
- 2) Reziprokes Gesetz : Dieses Gesetz besagt, dass viele Eigenschaften, auch das I_p/E_a , konjugierter Backbones reziprok mit der Kettenlänge abnehmen ¹. Dieses Gesetz gilt für alle unterschiedlichen konjugierten Backbones also auch für Alkene und Polyacene.

$$I_p(n)/E_a(n) = \frac{b}{n} + a \quad (4.1)$$

a, b ... Freie Parameter

Die theoretische Grundlagen dieses Modells werden in dieser Arbeit nicht behandelt, wären aber durchaus von Interesse.

¹[11], [5], [12]

- 3) Eine weiteres sehr einfaches Modell ist folgendes:

$$Ip(n)/Ea(n) = a/\sqrt{n} + b \quad (4.2)$$

a, b ... Freie Parameter

Die theoretische Grundlagen dieses Modells werden in dieser Arbeit nicht behandelt, wären aber durchaus von Interesse.

In dieser Arbeit werden nur konjugierte Alkene, Polyacene und Fluorene untersucht. Weitere Backbones, die sehr interessante Eigenschaften besitzen, sind Heteroaromaten, die in 4.3 aber nur kurz beschrieben aber nicht berechnet werden. Es gibt eine Unzahl von weiteren sehr wichtigen Backbones, die auch teilweise mit der HMO Methode gut beschrieben werden können, auf die in dieser Arbeit aber nicht eingegangen werden kann.

4.1 Delokalisierte, konjugierte Alkene (HMO)

Für ein konjugiertes Alken mit der Kettenlänge n ergibt sich aus der HMO-Methode eine n-dimensionales Säkulargleichungssystem und daraus ergeben sich n Energieeigenwerte des π -Systems. Diese können iterativ gelöst werden ²:

$$\epsilon_i = \alpha + 2 \cdot \beta \cdot \cos\left(\frac{i \cdot \pi}{n+1}\right) \quad ; i = 1, 2, \dots, \quad (4.3)$$

n ... Kettenlänge/Anzahl der C-Atome; ϵ_i ... Energieeigenwert

Anmerkung: Es existiert auch eine graphische Lösung. Genaueres siehe [10, S 276 u.f]

Zur Berechnung des Ionisationspotentials, interessieren wir uns für das HOMO bzw. LUMO. Nach der Hundschen Regel und dem Pauli Prinzip werden die energetisch günstigeren MOs sukzessive besetzt. Die MOs werden mit größerem i, energetisch immer ungünstiger, da ϵ_i immer größer wird (Achtung $\alpha, \beta < 0$)

Von den n MOs sind die ersten n/2 bindende Orbitale und die restlichen antibindend. Bei einer geradzahlig Anzahl an C-Atomen, die in dieser Arbeit behandelt werden, werden also die bindenden MOs vollständig besetzt (closed shell). Daraus ergibt sich, dass $\epsilon_{n/2}$ das höchste besetzte MO und $\epsilon_{n/2}$ das niedrigst unbesetzte MO ist. Daraus ergeben sich mit Eq. 2.25 und 2.26:

$$Ip(n) \approx -HOMO = \epsilon_{n/2} = -\alpha - 2 \cdot \beta \cdot \cos\left(\frac{n}{2} \cdot \frac{\pi}{n+1}\right) \quad (4.4)$$

$$Ea(n) \approx LUMO = \epsilon_{n/2+1} = \alpha + 2 \cdot \beta \cdot \cos\left(\left(\frac{n}{2} + 1\right) \cdot \frac{\pi}{n+1}\right) \quad (4.5)$$

Anzumerken ist, dass sowohl $Ip(n)$ als auch $Ea(n)$ für $n \rightarrow \infty$, gegen $k \cdot \frac{1}{n+1}$, mit k einer Konstanten, streben. Das heißt dass die Abhängigkeit von Ea/Ip von n für große n reziprok

²[10, S 275]

wird.

Anmerkung: Bei dieser Näherung wurde davon ausgegangen dass die Bindungslängen zwischen allen C Atomen gleich lang sind. Dies ist in der Realität nicht der Fall.

4.2 Polyacene (HMO)

Ähnlich wie bei den konjugierten Polyene lassen sich für Polyacene mit dem HMO-Modell wieder iterativ Lösungen finden. Wobei hier zu beachten ist, dass es symmetrische und anti symmetrische MOs bezogen auf die Symmetrieebene senkrecht zum Molekül entlang der langen Molekülachse, gibt³:

$$-\lambda_0^a = \lambda_0^s = 1$$

$$\lambda_{j\pm}^s = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{9 + 8 \cdot \cos \left(\frac{j \cdot \pi}{m+1} \right)} \right) \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.6)$$

$$\epsilon_{j\pm}^s = \alpha + \beta \cdot \lambda_{j\pm}^s \quad (4.7)$$

$$\lambda_{j\pm}^a = -\frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{9 + 8 \cdot \cos \left(\frac{j \cdot \pi}{m+1} \right)} \right) \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.8)$$

$$\epsilon_{j\pm}^a = \alpha + \beta \cdot \lambda_{j\pm}^a \quad (4.9)$$

$\lambda_{j\pm}^{a,s}$... Eigenwert der Topologie Matrix; $\epsilon_{j\pm}^s$... symmetrisch in Bezug auf die Symmetrieebene; $\epsilon_{j\pm}^a$... anti symmetrisch in Bezug auf die Symmetrieebene; m ... Anzahl der Benzenringe
Der Zusammenhang zwischen Anzahl der Elektronen/Anzahl der C-Atome und Anzahl der Ringe ergibt sich zu:

$$n = 4m + 2 \quad (4.10)$$

n ... Anzahl der Elektronen; m ... Anzahl der Benzenringe

Die Anzahl der Elektronen ist also immer gerade, daher handelt es sich um ein "Closed Shell System". Aus Eq. 4.6 ergibt sich:

$$\lambda_{j,+}^s > 0 \rightarrow \epsilon_+^s > \alpha \rightarrow \text{bindend};$$

$$\lambda_{j,-}^s < 0 \rightarrow \epsilon_-^s < \alpha \rightarrow \text{anti bindend};$$

$$\lambda_{j,-}^a > 0 \rightarrow \epsilon_-^a < \alpha \rightarrow \text{bindend};$$

$$\lambda_{j,+}^a > 0 \rightarrow \epsilon_+^a > \alpha \rightarrow \text{anti bindend};$$

Es gibt daher pro Index m, 2 bindende und 2 anti bindende MOs. Wie bei den konjugierten Alkenen werden zuerst die energetisch günstigeren, bindenden MOs aufgefüllt. 2 Elektronen besetzen das λ_0^s Orbital, die restlichen 4m Elektronen besetzten die 2m verbleibenden bindenden MOs. Bei den Acene sind daher nur bindende MOs besetzt. Um das HOMO und LUMO

³[10, S 291 u. f.]

zu erhalten wird $\lambda_{\pm,j}^{a,s}$ nach j abgeleitet:

$$\frac{d\lambda_{j,-}^s}{dj} = \frac{d\lambda_{j,+}^a}{dj} = +\frac{1}{4} \frac{1}{\left(1 \pm \sqrt{9 + 8 \cdot \cos\left(\frac{j \cdot \pi}{m+1}\right)}\right)} \cdot \sin\left(\frac{j\pi}{m+1}\right) \cdot \frac{\pi}{m+1} > 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{d\lambda_{j,+}^s}{dj} = \frac{d\lambda_{j,-}^a}{dj} = -\frac{1}{4} \frac{1}{\left(1 \pm \sqrt{9 + 8 \cdot \cos\left(\frac{j \cdot \pi}{m+1}\right)}\right)} \cdot \sin\left(\frac{j\pi}{m+1}\right) \cdot \frac{\pi}{m+1} < 0 \quad (4.12)$$

Das HOMO entspricht dem bindenden MOs mit dem größten Energieeigenwert und daher dem kleinstem $\lambda > 0$ (Achtung $\alpha, \beta < 0$). Das kleinste $\lambda_j > 0$ ist sicher $\lambda_{j,-}^a$, da es immer um den Faktor 1 kleiner ist als $\lambda_{j,+}^s$. Da nach Eq. 4.12, $\lambda_{j,-}^a$ mit steigendem j immer kleiner wird, entspricht das HOMO dem MO mit dem größtmöglichen Index j = m also dem MO mit $\lambda_{-,m}^a$. Das LUMO entspricht dem anti-bindenden MO mit dem kleinsten Energieeigenwert und daher dem größtem $\lambda < 0$. Das größte $\lambda > 0$ ist sicher $\lambda_{j,-}^s$, da es immer um den Faktor 1 größer ist als $\lambda_{j,-}^a$. Da nach Eq. 4.11, $\lambda_{j,-}^s$ mit steigendem j immer größer wird, ist entspricht das HOMO dem MO mit dem größt möglichen Index j = m also dem MO mit $\lambda_{m,-}^s$.

Daraus folgt:

$$Ip(m) \approx -HOMO(m) = -\epsilon_{m,-}^a = -\alpha - \beta \cdot \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{9 + 8 \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi}{m+1}\right)} \right) \quad (4.13)$$

$$Ea(m) \approx LUMO = \epsilon_{m,-}^s = \alpha + \beta \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{9 + 8 \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi}{m+1}\right)} \right) \quad (4.14)$$

4.3 Heteroaromaten

In Abbildung 4.1 sehen sie eine Liste üblicher Heteroaromaten und ihre Trivialnamen :



Abbildung 4.1: Heteroaromaten (Quelle: [15, S 182])

Fünfring-Heteroaromaten

Im Molekülorbital des Furans und Pyrrols entstehen die vom Heteroatom ausgehenden σ Bindungen durch sp^2 Hybridisierung. Das doppelt-besetztes, unhybridisiertes p-Orbital des Heteroatoms überlappt seitlich mit den einfach-besetzten p-Orbitalen der 4 C-Atome, so dass sich 6 Elektronen auf die 5 π -Orbitale verteilen. Es bildet sich also wieder ein stabiles, delokalisiertes Elektronensextett (siehe Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Puran-Furan (Quelle: [15, S 195])

Beim Schwefel können auch die 3d-Orbitale an der Hybridisierung teilnehmen. Zwei von den pd^2 -Hybridorbitalen des Schwefels überlappen mit den vier einfach besetzten p-Orbitalen der Ring-Kohlenstoffe. Da im Verhältnis zur Anzahl der Atome sich mehr delokalisierte π Elektronen als im sechs Ring-aromat befinden, ist die Elektronendichte im Ring erhöht, man spricht auch von π -Überschuss-Heteroaromaten.

Sechsring-Heteroaromaten

Im Molekülorbital-Modell des Pyridins entstehen die von N ausgehenden σ -Bindungen durch sp^2 -Hybridorbitalüberlappung. Das 3. Hybridorbital wird von den nicht-bindenden Elektronenpaar besetzt. Das unhybridisierte p-Orbital überlappt dann mit den 5 p-Orbitalen der 5 C-Atome und bildet das stabile, delokalisierte π -Elektronensextett. Das 3. hybridisierte p-Orbital wird vor dem p-Orbital doppelt besetzt, da es energetisch günstiger ist ein delokalisierten π Elektronensextett zu bilden. Das elektronegative N-Atom zieht die Elektronen an sich. Daher bildet sich im C-Ring so genannter π -Elektronenmangel-Heteroaromat aus.

4.4 Polyfluoren

Polyfluorene sind kondensierte Benzenringe, die mit einem C-Atom überbrückt werden, um ein planares System zu erhalten. Werden Substituenten an den Backbone angefügt ist darauf zu achten, dass diese die Benzenringe nicht untereinander verdrehen und damit das konjugierte π -System zerstören.

Aus den Arbeiten in [11] geht aber hervor, dass die Polyfluorene wie Polyacene aneinander angehängt werden können. Solange die Benzenringe planar bleiben, verhalten sich auch ähn-

lich.

Der Vorteil der Polyfluorene gegenüber den Acenen ist, dass sie ein im Verhältnis zur Kettenlänge kleines I_p/E_a haben. Aus diesem Grund gibt es viele Papers die, die verschiedensten Fluorene Typen behandeln (zum Beispiel [11], [5] , [12])

In dieser Arbeit wurde nur das Fluorene untersucht.

Kapitel 5

Auswertung

5.1 Berechnung

Um das adiabatische Ip/Ea von Benzen zu berechnen, ist die B3LYP/6-31G(d), verglichen mit AM1, UHF, UMP2 ein zuverlässige Methode^[3]. Daher ist diese Methode wahrscheinlich auch zum Berechnen vertikaler Ip/Eas konjugierte Polyene und Polyacene ebenfalls sehr gut geeignet. Um sicher zu gehen, wird in dieser Arbeit mit dem größerem 6-31G(d,p) Basissatz gerechnet, der vor allem bei Ionen theoretisch noch bessere Resultate erzielen sollte.

Es wurde jeweils das vertikale Ip/Ea berechnet (siehe Eq 2.37/2.36) dabei wurde immer die Gesamtenergie im Grundzustand (T=0 Kelvin) des Systems herangezogen. Diese ist in der Ausgabe Datei von Gauss in Hartree Einheiten gegeben. Um die Energie in eV umzurechnen wurde folgende Formel verwendet:

$$E[eV] = E[Hartree] \cdot 27,2114 \quad (5.1)$$

Bei Substituenten wird immer ΔIp und ΔEa jeweils in Bezug auf das unsubstituierte System angegeben. Da die B3LYP-Methode ein Minimierungsverfahren ist, hat dies den Vorteil dass sich systematische Fehler aufheben([4]).

Falls nicht anders ausgeführt werden alle Berechnungen auf die eben beschriebene Art durchgeführt. In der folgenden Arbeit ist daher immer wenn Ip/Ea oder $\Delta Ip/\Delta Ea$ angegeben wird, die Rede von Ip/Ea berechnet mit B3LYP/6-31G(d,p).

Bei gewissen Molekülen wurden zusätzlich Frequenzanalysen mit dem Basissatz von 6-31G(d,p) durchgeführt. Moleküle die ein unerwartetes Verhalten zeigten wurde mit der AM1 Methode nachgerechnet. Auf die AM1 Methode wird nicht weiter eingegangen. Verwendet wurde das Softwarepaket Gaussian 03 für die B3LYP/6-31G(d,p) Rechnung und für die AM1 Methode das Softwarepaket Gaussian 98. Alle Fits wurden mit Origin 7.5 durchgeführt.

5.2 konjugierte Alkene

Alkene mit ungerader Anzahl an C-Atomen also 5,7,9 (alles Radikale/open shell) wurden nicht berechnet, da dies den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Berechnet wurden die konjugierten Alkene mit 4,6,8 und 10 C-Atomen an deren Enden jeweils die im Anhang 7 angeführten Substituenten angefügt worden sind. Die Substituenten in Tabelle 7 wurden auf dieselbe Art und Weise auch an die 6,8 und 10 C-Atome langen Alkene angehängt.

In Tabelle 7.1 bis 7.5 im Anhang sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefasst. In den Tabellen 7.6 und 7.7 im Anhang sind die Ergebnisse der Berechnungen mit AM1 angeführt (nur für $n = 4$ und $n = 10$).

Um die Stabilität im Vakuum zu gewährleisten wurden Frequenzanalysen durchgeführt, auf diese wird aber hier aber nicht weiter eingegangen.

Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel diskutiert und ausgewertet.

5.2.1 Zusammenhang zwischen I_p/E_a und Länge der konjugierten Alkene

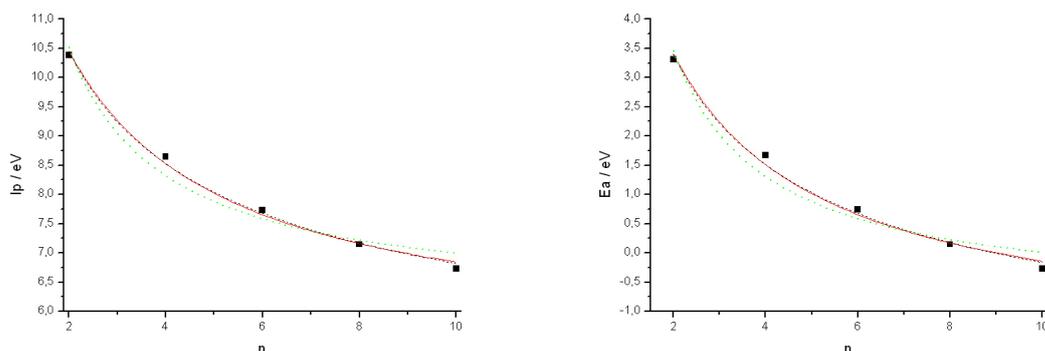


Abbildung 5.1: I_p (links) und E_a (rechts) eines konjugierten Alkenes in Abhängigkeit der Kettenlänge n . Schwarze Linie: Fit mit Eq. 4.2; Grüne Linie: Fit mit 4.1; Rote Linie: fit mit Hückel 4.4

In Abbildungen 5.1 ist der Zusammenhang zwischen Kettenlänge und I_p/E_a dargestellt. Die freien Parameter der in 4 erwähnten Modelle werden mittels Least Squares Verfahren gefittet. Die Ergebnisse sind:

Ip

Formel	a/α	b/β	χ^2
1)4.1	$6,1 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,8$	$\chi^2 = 0,08$
2)4.2	$9,3 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,2$	$\chi^2 = 0,01$
3)4.4	$-5,41 \pm 0,12$	$-5,0 \pm 0,2$	$\chi^2 = 0,01$

Ea

Formel	a/α	b/β	χ^2
1)4.1	$-0,9 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,9$	$\chi^2 = 0,09$
2)4.2	$-3,0 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,4$	$\chi^2 = 0,02$
3)4.4	$-1,54 \pm 0,15$	$-4,9 \pm 0,2$	$\chi = 0,02$

Das Hückel Modell (3) liefert also einen sehr brauchbaren Fit. Wie erwartet ist der Wert von α , der eigentlich für Ip und Ea gleich sein sollte, aber in die der Korrekturfaktor der σ Bindung und der Elektronenkorrelation eingehen, sehr verschieden. β hingegen ist bei beiden innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

5.2.2 Zusammenhang zwischen den einfach Substituierten Alkenen und $\Delta Ip/\Delta Ea$

In Abbildung 5.2 ist der Zusammenhang zwischen Kettenlänge und $\Delta Ip/\Delta Ea$ der einzelnen Substituenten dargestellt.

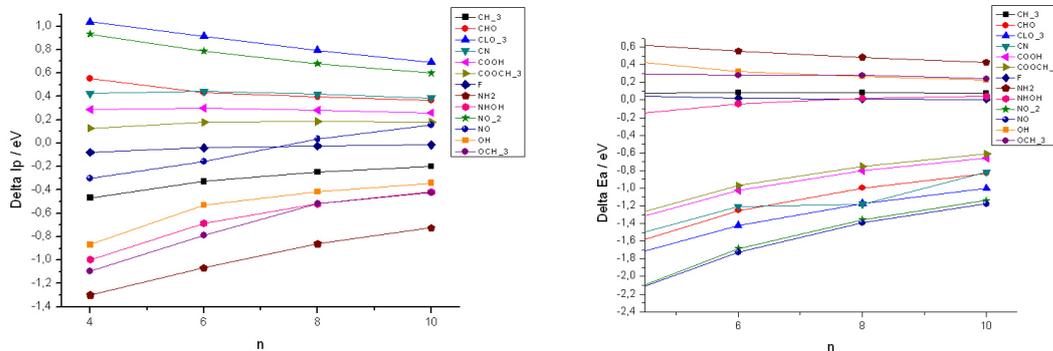


Abbildung 5.2: ΔIp (links) und ΔEa (rechts) der konjugierten Alkene mit den angehängten Substituenten in Abhängigkeit der Kettenlänge

Aus Abbildung 5.2 ist ersichtlich dass $\Delta Ip/\Delta Ea$ reziprok mit der Kettenlänge abnehmen. Dies wurde durch hier nicht angeführte Fits bestätigt.

Diskussion ΔIp

Auffällig ist, dass ΔIp beim Substituent NO das Vorzeichen ab einer Kettenlänge von 8 C Atomen ändert. Um Fehler die auf Grund der B3LYP/6-31G(d,p) Methode auftreten, ausschließen zu können, wurde NO, COOH und CN als Referenz mit der AM1 Methode für

Kettenlängen von 4 und 10 C Atomen nachgerechnet. Die Ergebnisse der AM1 Rechnung finden Sie in Tabelle 7.6 und 7.7. ΔI_p von NO wechselt, mit der AM1 Methode berechnet, das Vorzeichen nicht. Daher liegt das atypische Verhalten von NO wahrscheinlich an der gewählten Rechenmethode oder am Basissatz.

Außerdem verhalten sich die CN, COOH und COOCH₃ Substituenten nicht wie erwartet. Bei CN und COOH ist $\Delta I_p/Ea$ bei einer Kettenlänge von 6 C Atomen betragsmäßig größer als bei einer von 4 C Atomen. Beim COOCH₃ Substituent wird ΔI_p mit zunehmender Kettenlänge betragsmäßig größer. Die ΔI_p von CN, COOH und COOCH₃ liegen außerordentlich eng aneinander (siehe Abbildung 5.2). Es ist daher fraglich ob das oben beschriebene auffällige Verhalten nicht einfach nur durch Rechen-Ungenauigkeiten verursacht worden ist.

Diskussion ΔEa

Auffällig ist dass ΔEa von NHOH das Vorzeichen wechselt. Wünschenswert wäre es eine AM1 Rechnung durchzuführen (wird im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht berechnet), um eine Fehler aufgrund der B3LYP/31-6G(d,p) Methode ausschließen zu können.

5.2.3 Zusammenhang zwischen den einfach substituierten Alkenen $\Delta I_p/\Delta Ea$ und dem Hammett Parameter

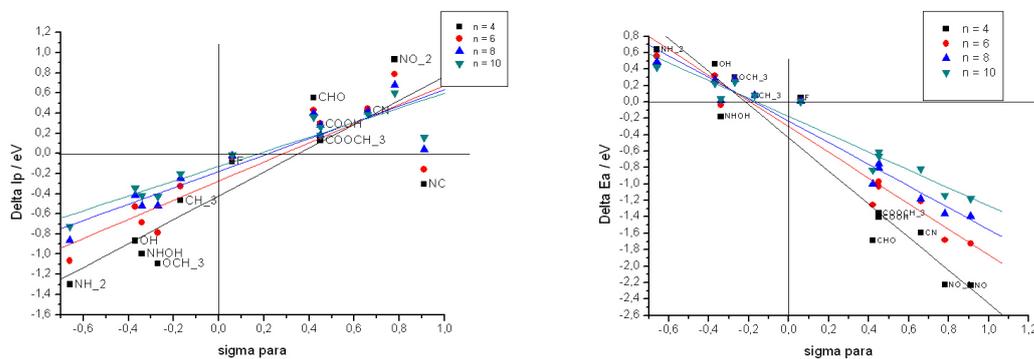


Abbildung 5.3: ΔI_p (links) und ΔEa (rechts) in Abhängigkeit von σ_p (konjugierter Alkene)

Es sollte ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta I_p/\Delta Ea$ und dem Hammett Parameter bestehen. Die für uns wichtigsten Hammett Parameter σ^+ , σ^- und σ_p werden im Folgenden verglichen.

Der Zusammenhang zwischen σ_p und $\Delta I_p/\Delta Ea$ ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Abhängigkeit von $\Delta I_p/\Delta Ea$ von σ^+ ist in Abbildung 5.4 und die von σ^- in Abbildung 5.5 dargestellt. Der oben erwähnte lineare Zusammenhang zwischen den 3 Hammett Parametern und $\Delta Ea/\Delta I_p$ wurden mit Origin mittels linearer Regression gefittet. Dabei treten folgende Parameter auf:

$$Y = A + B \cdot \sigma \quad (5.2)$$

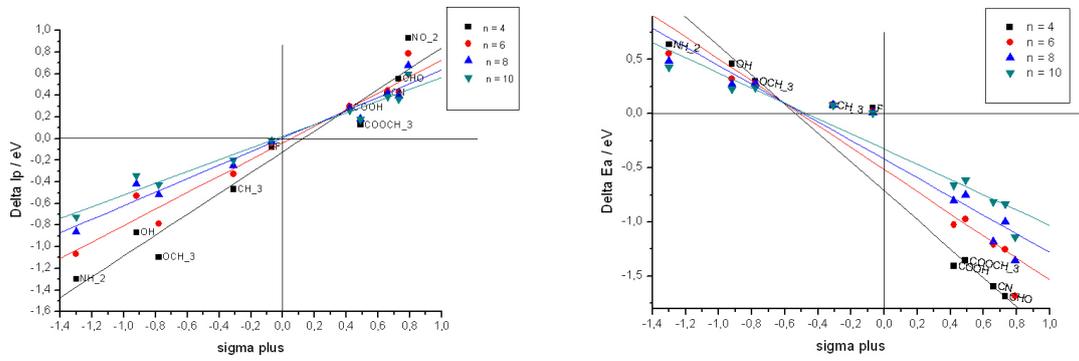


Abbildung 5.4: ΔI_p (links) und ΔE_a (rechts) in Abhängigkeit von σ^+ (konjugierte Alkene)

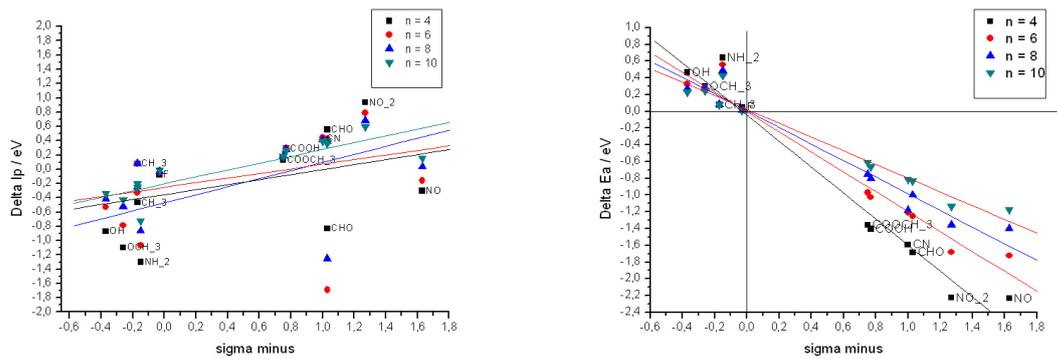


Abbildung 5.5: ΔI_p (links) und ΔE_a (rechts) in Abhängigkeit von σ^- (konjugierte Alkene)

Y ... ΔIp oder ΔEa ; B ... Steigung der Geraden; σ ... der verwendete Hammett Parameter
Die Ergebnisse der Fits von $\Delta Ip/\Delta Ea$ sind in Tabelle 5.1 angeführt.

Der σ^+ Parameter sollte dabei mit ΔIp und der σ^- Parameter sollte mit ΔEa am wahrscheinlichsten übereinstimmen (siehe 3.2.2). Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass dies auf die ermittelten Werte zutrifft: Der lineare Fit von ΔIp in Abhängigkeit von σ^+ besitzt die geringste Standardabweichung, und ist daher verglichen mit den anderen Parametern der Beste. Für ΔEa gilt das gleiche nur mit σ^- .

Auffällig ist, dass der σ^+ Parameter bei Substituenten mit angehängter Methylgruppe mit den Berechnungen nicht übereinstimmt ($COOCH_3$, OCH_3). Eine angehängte Methylgruppe sollte eigentlich das Ion des Substituenten stabilisieren bzw. eine größere Verteilung der positiven Ladung ermöglichen und daher das Ionisationspotential schwächen. Dies wird durch die Berechnungen mit B3LYP/31-6G(d,p) bestätigt. Der σ^+ Parameter verhält sich aber umgekehrt (siehe Abbildung 5.4). Um sicher zu gehen wäre es empfehlenswert mit einem größerem Basissatz nachzurechnen

Wichtig: In der weiteren Arbeit wird, aus Zeitgründen, nur mehr auf die σ^+ und σ^- Parameter eingegangen !!!

Zusammenhang Kettenlänge und Steigung B(n)

Um den Einfluss der Substituenten für längere Backbones abschätzen zu können ist es wichtig die Steigung B und in Abhängigkeit der Kettenlänge zu kennen. A sollte eigentlich aufgrund des eines anderen Backbones als Benzen von 0 verschieden sein und von der Kettenlänge abhängen. Zwischen A, das sehr klein ist, und der Kettenlänge kann kein Trend erkannt werden daher wird A "zwangsweise" vernachlässigt. B(n) ist in Abbildung 5.6 angeführt. ΔIp und ΔEa für ein paar Substituenten wurden mit den freien Parametern des Particle in a Box Modells (Eq. 4.2) und des HMO-Modells (siehe 4.4) gefittet. Beide Fits stimmten mit den berechneten Werten sehr gut überein ($\chi \approx 0,001$). Daher ist es naheliegend die Steigung B(n) einfachheitshalber auch mit dem Particle in a Box Modell zu beschreiben:

$$B(n) = a + b/\sqrt{n}$$

für Ip: $a = -0,18 \pm 0,03$; $b = 2,29 \pm 0,09$; $\chi^2 = 0,0001$

für Ea: $a = 0,41 \pm 0,3$; $b = -3,93 \pm 0,09$; $\chi^2 = 0,0001$

5.2.4 Zusammenhang zwischen Hammett Parameter und 2fach substituiertem 1,3 Butadien

Aus Rechenzeitgründen wurde nur ein 2-fach substituiertes Alken mit einer Kettenlänge von $n = 4$ untersucht. Alle berechneten Moleküle sind in Tabelle 7 im Anhang angeführt. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 7.9 im Anhang angegeben. Es wurden keine Frequenzanalysen durchgeführt.

In Abbildung 5.7 ist dann die Abhängigkeit von ΔEa und ΔIp von der Summe der entsprechenden Hammett Parameter (siehe 3.2.3) zu sehen.

Tabelle 5.1: Zusammenhang der Hammett Parameter mit ΔE_a und ΔI_p

- n ... Länge des Alkens
 A ... A des Linearen Fit's (siehe eq. 5.2) (in eV)
 $\pm\Delta A$... Unsicherheit von A
 B ... B des Linearen Fit's (siehe eq. 5.2) (in eV)
 $\pm\Delta B$... Unsicherheit von B
 R ... Korrelationskoeffizient
 SD ... Standardabweichung des Linearen Fits

ΔE_a

n	σ_p					σ_{minus}					σ_{plus}							
	A	$\pm\Delta A$	B	$\pm\Delta B/eV$	R	SD	A	$\pm\Delta A$	B	$\pm\Delta B$	R	SD	A	$\pm\Delta A$	B	$\pm\Delta B$	R	SD
4	-0,44	0,09	-2,02	0,18	-0,96	0,31	-0,04	0,08	-1,55	0,10	-0,98	0,22	-0,71	0,11	-1,34	0,15	-0,95	0,35
6	-0,30	0,06	-1,57	0,12	-0,97	0,21	-0,01	0,06	-1,19	0,08	-0,98	0,17	-0,52	0,08	-1,02	0,11	-0,96	0,25
8	-0,23	0,05	-1,32	0,10	-0,98	0,16	0,01	0,06	-0,99	0,07	-0,98	0,16	-0,42	0,07	-0,86	0,09	-0,96	0,21
10	-0,18	0,04	-1,09	0,08	-0,98	0,13	0,02	0,05	-0,82	0,05	-0,98	0,12	-0,33	0,05	-0,70	0,07	-0,96	0,17

ΔI_p

n	σ_p					σ_{minus}					σ_{plus}							
	A	$\pm\Delta A$	B	$\pm\Delta B/eV$	R	SD	A	$\pm\Delta A$	B	$\pm\Delta B$	R	SD	A	$\pm\Delta A$	B	$\pm\Delta B$	R	SD
4	-0,42	0,12	1,19	0,24	0,85	0,40	-0,47	0,20	0,57	0,24	0,57	0,59	-0,12	0,05	0,96	0,07	0,98	0,17
6	-0,27	0,09	0,95	0,18	0,86	0,31	-0,35	0,23	0,35	0,28	0,35	0,67	-0,04	0,04	0,77	0,06	0,98	0,14
8	-0,18	0,06	0,81	0,12	0,90	0,21	-0,25	0,18	0,32	0,22	0,41	0,52	0,01	0,03	0,63	0,04	0,98	0,10
10	-0,13	0,05	0,73	0,09	0,93	0,16	-0,20	0,07	0,48	0,09	0,85	0,22	0,02	0,03	0,54	0,04	0,98	0,09

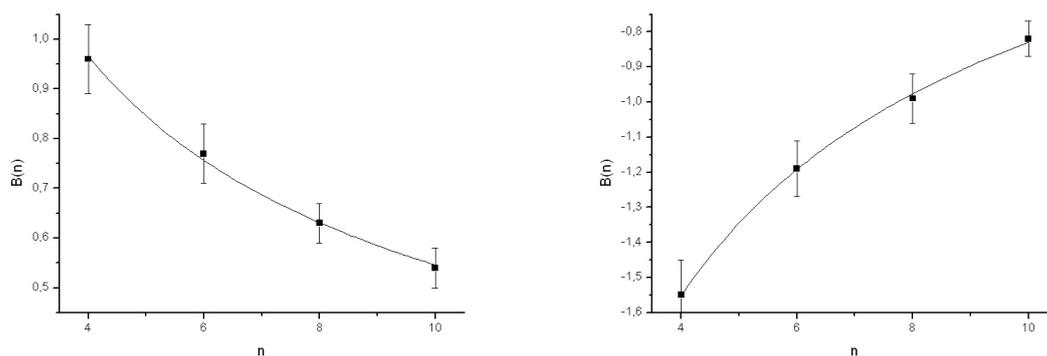


Abbildung 5.6: $B(n)$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge n . Rechts: für I_p ; Links: für E_a (konjugierte Alkene)

Der mit Origin durchgeführte lineare Fit ergab folgendes:

Für ΔI_p :

$$\Delta I_p = A + B \cdot \sum \sigma^+ \quad (5.3)$$

$A = -0,21 \pm 0,13$; $B = 0,86 \pm 0,12$; $R = 0,96$; $SD = 0,36$

Für ΔE_a :

$$\Delta E_a = A + B \cdot \sum \sigma^- \quad (5.4)$$

$A = -0,02 \pm 0,14$; $B = -1,29 \pm 0,07$; $R = -0,99$; $SD = 0,30$

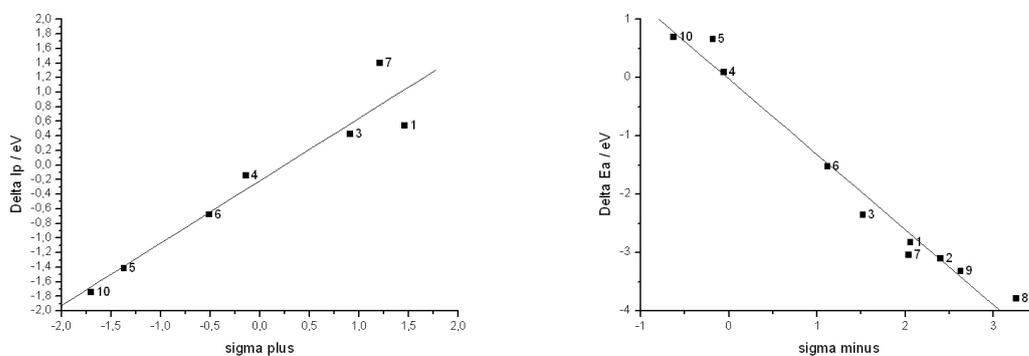


Abbildung 5.7: ΔI_p in Abhängigkeit von σ^+ (links) und ΔE_a in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (2fach substituierte Alkene)

Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass $\Delta E_a/\Delta I_p$ in einem linearem Zusammenhang mit $\sum \sigma$ stehen.

5.3 Polyacene

Polyacene: Berechnet wurden die Polyacene mit einer Kettenlänge von 2 bis 5 Benzolringen. Die Substituenten die an den Polyacenen angehängt worden sind, sind in Tabelle 7 im Anhang dargestellt. Die Substituenten werden auf dieselbe Art und Weise auch an die 3,4- und 5-gliedrigen Acene angehängt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 7.11 bis 7.14 im Anhang angeführt. Aus Zeitgründen wurden keine Frequenzanalysen durchgeführt.

5.3.1 Zusammenhang zwischen I_p/E_a und Kettenlänge der Polyacene

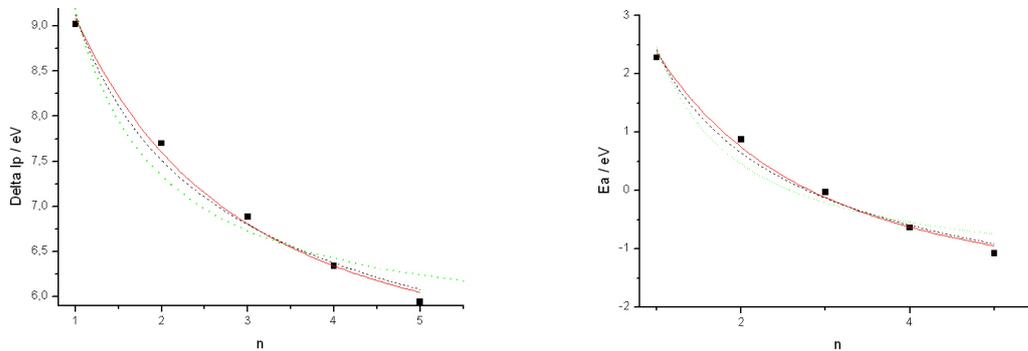


Abbildung 5.8: I_p (links) und E_a (rechts) eines Polyacenes in Abhängigkeit der Kettenlänge n . Schwarze Linie: Fit mit Eq. 4.2; Grüne Linie: Fit mit 4.1; Rote Linie: fit mit Hückel 4.13

In Abbildung 5.8 ist der Zusammenhang zwischen Kettenlänge und I_p/E_a dargestellt. Die freien Parameter der in 4 erwähnten Modelle werden mittels Least Squares Verfahren gefittet. Die Ergebnisse sind:

Ip			
Formel	a/α	b/β	χ^2
1)4.1	$5,5 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,5$	$\chi^2 = 0,095$
2)4.2	$3,6 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,4$	$\chi^2 = 0,02$
3)4.13	$-5,2 \pm 0,095$	$-3,9 \pm 0,2$	$\chi^2 = 0,01.$

Ea			
Formel	a/α	b/β	χ^2
1)4.1	$-1,5 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,5$	$;\chi^2 = 0,12$
2)4.2	$-3,6 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,4$	$\chi^2 = 0,04$
3)4.13	$-1,9 \pm 0,2$	$-4,2 \pm 0,2$	$\chi^2 = 0,02.$

Das Hückel Modell (3) und überraschenderweise das particle in a Box Modell (2) liefern also ein sehr brauchbares Resultat. Wie erwartet ist der α Wert, der eigentlich bei I_p und E_a gleich

sein sollte, aber in den der Korrekturfaktor der σ Bindung und der der Elektronenkorrelation eingeht, sehr verschieden. β hingegen ist bei beiden, innerhalb der Fehlergrenzen, gleich.

5.3.2 Zusammenhang zwischen $\Delta Ip/\Delta Ea$ und den einfach substituierten Polyacenen

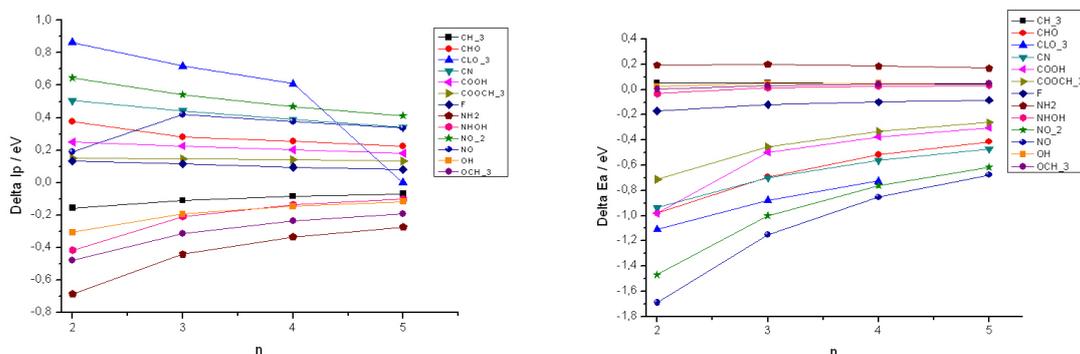


Abbildung 5.9: ΔIp (links) und ΔEa (rechts) der Polyacene mit den angehängten Substituenten in Abhängigkeit der Kettenlänge

In Abbildung 5.9 ist der Zusammenhang zwischen Kettenlänge und $\Delta Ip/\Delta Ea$ der einzelnen Substituenten dargestellt.

Anmerkung: Beim CLO_3 Substituenten konnte bei einer Kettenlänge von 5 Benzenringen kein stabiles Molekül mehr gefunden werden. Der resultierende Wert wird in dieser Arbeit im Graph so wie auch in den Ergebnissen nicht angeführt.

Diskussion ΔIp

Aus Abbildung 5.9 ist ersichtlich, dass sich NHOH und NO nicht wie erwartet verhalten. Wünschenswert wäre es mit einem anderem Basissatz bzw. mit einer anderen Rechenmethode wie zum Bsp. AM1 diese Substituenten nachzurechnen.

Diskussion ΔEa

Aus Abbildung 5.9 ist ersichtlich, dass sich COOH und CN nicht wie erwartet verhalten. In diesen Fällen wäre es ebenfalls interessant mit anderen Methoden nachzurechnen.

5.3.3 Zusammenhang zwischen $\Delta Ip/\Delta Ea$ und dem Hammett Parameter

Wie bei den Alkenen schon erwähnt wird nur mehr der σ^+ und σ^- Parameter untersucht. Der Zusammenhang zwischen σ^+ und ΔIp ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Der lineare Zusammenhang zwischen σ^- und ΔEa in Abbildung 5.10. Folgende Ergebnisse wurden mit Origin

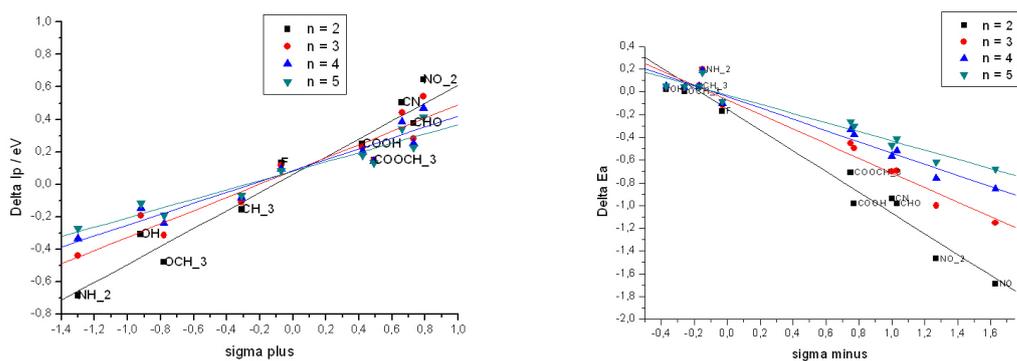


Abbildung 5.10: ΔI_p in Abhängigkeit von σ^+ (links). ΔE_a in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (bei Polyacenen)

mittels linearer Regression berechnet:

$$Y = A + B \cdot \sigma \quad (5.5)$$

Y ... ΔI_p oder ΔE_a ; B ... Steigung der Geraden; σ ... der verwendete σ Parameter. Die Ergebnisse der Fits von ΔI_p und ΔE_a sind in Tabelle 5.3.3 angeführt.

Wie bei den konjugierten Polyenen fallen die Substituenten mit Methylgruppe, beim σ^+ Parameter, wieder aus der Reihe.

Abhängigkeit der Steigung B von der Kettenlänge n

Der Zusammenhang zwischen $\Delta E_a/I_p$ und der Kettenlänge, wurde in dieser Arbeit nicht genauer untersucht, obwohl aus Abbildung 5.9 ersichtlich ist, dass er sich höchst wahrscheinlich genau gleich wie bei den konjugierten Alkenen verhält.

Daher liegt es nahe analog zu den konjugierten Alkenen vorzugehen: Der Parameter A wird wieder vernachlässigt und B(n) wird den freien Parametern des Particle in a box Modells ($B(N) = a + b/\sqrt{n}$) gefittet. B(n) ist in Abbildung 5.11 angeführt.

Der Fit ergab folgendes:

für I_p : $a = -0,16 \pm 0,02$; $b = 1,00 \pm 0,03$; $\chi^2 = 0,00003$

für E_a : $a = -0,49 \pm 0,03$; $b = -1,98 \pm 0,05$; $\chi^2 = 0,0001$

5.3.4 Zusammenhang zwischen Hammett Parameter und 2fach substituiertem Naphtalen

Aus Rechenzeitgründen wurde nur ein 2-fach substituiertes Polyacene mit einer Kettenlänge von $n = 2$ untersucht. Alle berechneten Moleküle sind in Tabelle 7.15 im Anhang angeführt. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 7.16 im Anhang angegeben. Es wurden keine Frequenzanalysen durchgeführt.

Tabelle 5.2: Zusammenhang zwischen substituierten Polyacenen und den Hammett Parametern

n ... Länge des Polyacenes
 A ... A des Linearen Fit's (siehe eq. 5.5) (in eV)
 B ... B des Linearen Fit's (siehe eq. 5.5) (in eV)
 R ... Korrelationskoeffizient
 SD ... Standardabweichung des Linearen Fits

$I_p (\sigma^+)$

n	A	B	R	SD
2	$0,06 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,05$	0,97	0,12
3	$0,08 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,04$	0,96	0,10
4	$0,08 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,0345$	0,96	0,08
5	$0,08 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,031$	0,96	0,07

$E_a (\sigma^-)$

n	A	B	R	SD
2	$-0,15 \pm 0,05$	$-0,91 \pm 0,06$	-0,98	0,14
3	$-0,07 \pm 0,04$	$-0,64 \pm 0,04$	-0,98	0,09
4	$-0,04 \pm 0,03$	$-0,49 \pm 0,04$	-0,98	0,08
5	$-0,03 \pm 0,03$	$-0,40 \pm 0,03$	-0,97	0,07

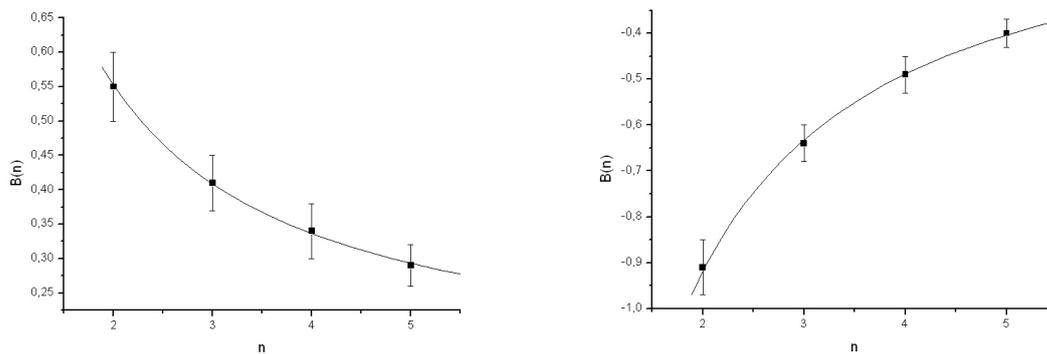


Abbildung 5.11: $B(n)$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge n bei Polyacenen. Rechts: für I_p ; Links: für E_a

In Abbildung 5.12 ist dann die Abhängigkeit von ΔEa und ΔIp von der Summe der entsprechenden Hammett Parameter (siehe 3.2.3) zu sehen.

Der mit Origin durchgeführte linear Fit ergab folgendes:

Für ΔIp :

$$\Delta Ip = A + B \cdot \sum \sigma^+ \quad (5.6)$$

$A = -0,19 \pm 0,5$; $B = 0,6 \pm 0,3$; $R = 0,99$; $SD = 0,13$

Für ΔEa :

$$\Delta Ea = A + B \cdot \sum \sigma^- \quad (5.7)$$

$A = -0,25 \pm 0,08$; $B = -0,82 \pm 0,04$; $R = -0,99$; $SD = 0,15$

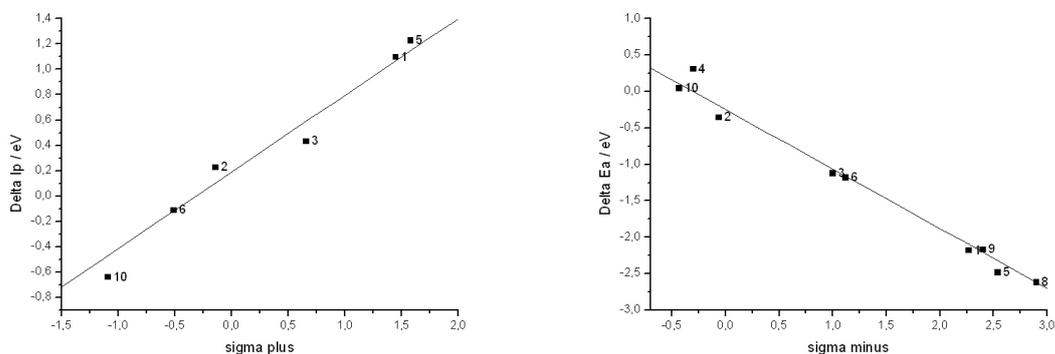


Abbildung 5.12: ΔIp in Abhängigkeit von σ^+ (links) und ΔEa in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (2fach substituiertes Polyacen)

Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass $\Delta Ea/\Delta Ip$ in einem linearen Zusammenhang mit $\sum \sigma^+/\sigma^-$ stehen.

5.4 Flourene

Berechnet wurden 2 kondensierte Benzenringe (Flourene). Die Substituenten die an die 2 Ringe angehängt worden sind, sind in Tabelle 7.17 im Anhang dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 7.18 im Anhang angeführt. Aus Zeitgründen wurden keine Frequenzanalysen durchgeführt.

In Abbildung 5.13 ist dann die Abhängigkeit von ΔEa und ΔIp von den entsprechenden Hammett Parametern zu sehen. Mehr berechnete Werte von zum Beispiel $(DMOF)_n$ (2 fach mit O substituiertes Fluorene) werden in [11] angegeben.

Der mit Origin durchgeführte linear Fit ergab folgendes:

Für ΔIp :

$$\Delta Ip = A + B \cdot \sigma^+ \quad (5.8)$$

$A = -0,05 \pm 0,03$; $B = 0,44 \pm 0,04$; $R = 0,96$; $SD = 0,10$

Für ΔE_a :

$$\Delta E_a = A + B \cdot \sigma^- \quad (5.9)$$

$A = -0,19 \pm 0,03$; $B = -0,85 \pm 0,04$; $R = -0,99$; $SD = 0,10$

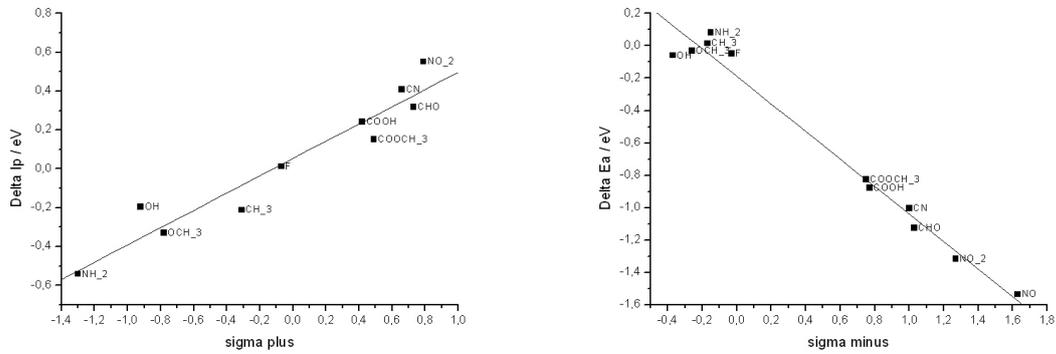


Abbildung 5.13: ΔI_p in Abhängigkeit von σ^+ (links) und ΔE_a in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (Flourene)

Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass $\Delta E_a/\Delta I_p$ in einem linearen Zusammenhang mit σ^+/σ^- stehen.

Kapitel 6

Zusammenfassung/Diskussion

Untersucht wurden konjugierte Alkene mit der Kettenlänge $n=4,6,8,10$, Polyacene mit der Kettenlänge $n=2,3,4,5$ und Flourene.

6.1 Zusammenhang Ip/Ea und Kettenlänge

Der Fit mit der HMO-Methode ergab im Schnitt das kleinste χ^2 und ist daher am Besten geeignet Ip/Ea(n) zu beschreiben. Die Fits ergaben:

- konjugierte Alkene: Der Fit mit Eq. 4.4 ergab:
Für Ip: $\alpha = -5,41 \pm 0,12$; $\beta = -5,0 \pm 0,2$; $\chi^2 = 0,013$
Für Ea: $\alpha = -1,54 \pm 0,15$; $\beta = -4,9 \pm 0,2$; $\chi = 0,02$
- Polyacene: Der Fit mit Eq. 4.13 ergab:
Für Ip: $\alpha = -5,19 \pm 0,095$; $\beta = -3,9 \pm 0,2$; $\chi = 0,01$.
Für Ea: $\alpha = -0,52 \pm 0,80$; $\beta = -4,2 \pm 0,2$; $\chi = 0,02$.

Wie zu erwarten stimmen die α Parameter, auf Grund des Einflusses der σ Bindung, nicht überein. Die β Parameter stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Überraschenderweise stimmt das $1/\sqrt{n}$ Modelle sehr gut mit den berechneten Ips/Eas überein.

6.2 Zusammenhang zwischen $\Delta Ip/Ea$ und σ (monosubstituiert)

Die Hammett Parameter σ^- , σ^+ und σ_p wurden bei konjugierten Alkenen verglichen. Dabei erwiesen sich der σ^+ -Parameter für Ip und der σ^- -Parameter für Ea, wie erwartet, als für unsere Zwecke "besten" Parameter. Daher wurden in der weiteren Arbeit nurmehr die beiden Parameter verwendet.

Für alle untersuchten Backbones ergab sich ein sehr grober linearer Zusammenhang zwischen dem Hammett Parameter σ und Ip/Ea: $Ip/Ea = A + B \cdot \sigma$. A ist in der Regel nicht abhängig von der Kettenlänge und sehr klein und wird daher vernachlässigt. Die Steigung B der Geraden in Abhängigkeit der Kettenlänge ergab ($B(N) = a + \sqrt{1/n} \cdot b$):

- konjugierte Alkene:
für Ip: $a = -0,18 \pm 0,03$; $b = 2,29 \pm 0,09$; $\chi^2 = 0,0001$
für Ea: $a = 0,41 \pm 0,3$; $b = -3,93 \pm 0,09$; $\chi^2 = 0,0001$
- Polyacene:
für Ip $a = -0,16 \pm 0,02$; $b = 1,00 \pm 0,03$; $\chi^2 = 0,00003$
für Ea: $a = -0,49 \pm 0,03$; $b = -1,98 \pm 0,05$; $\chi^2 = 0,0001$

Die Steigung beim Fluoren ergab:

$$\Delta Ip = (-0,05 \pm 0,03) + (0,44 \pm 0,04) \cdot \sigma^+; \text{SD} = 0,10$$

$$\Delta Ea = (-0,19 \pm 0,03) + (-0,85 \pm 0,04) \cdot \sigma^-; \text{SD} = 0,10$$

Die Standardabweichung (SD) der linearen Fits bei den Polyacenen, konjugierten Alkene und beim Fluoren, ist relativ hoch. Deshalb kann mit den σ -Parametern das $\Delta Ip/Ea$ nur abgeschätzt werden.

6.3 Zusammenhang zwischen $\Delta Ip/Ea$ der disubstituierten 1,3 Butadien und Naphtalen und σ

Untersucht wurde disubstituiertes Buten und Naphtalen. Die lineare Fits ($Ip/Ea = A + B \cdot \sigma$) ergaben:

- Buten :
 $\Delta Ip = (-0,21 \pm 0,13) + (0,86 \pm 0,12) \cdot \sum \sigma^+; \text{SD} = 0,36$;
 $\Delta Ea = (-0,02 \pm 0,14) + (-1,29 \pm 0,07) \cdot \sum \sigma^-; \text{SD} = 0,30$
- Naphtalen:
 $\Delta Ip = (-0,19 \pm 0,5) + (0,6 \pm 0,3) \cdot \sum \sigma^+; \text{SD} = 0,13$
 $\Delta Ea = (-0,25 \pm 0,08) + (-0,82 \pm 0,04) \cdot \sum \sigma^-; \text{SD} = 0,15$

Bei 2fach substituierten Benzenen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen des gesamt ΔIps und der Summe der ΔIps des monosubstituierten Benzens ([4]).

Es ist daher fraglich ob der Hammett Parameter bei mehrfach-substituierten Backbones zum Abschätzen des Ips/Eas herangezogen werden kann.

6.4 Abschätzen des Ip/Ea (monosubstituiert)

Aus den oben berechneten Beziehungen ergeben sich folgende Abschätzungen:

- konjugierte Alkene (mit Eq. 4.4):

$$\begin{aligned}
 Ip(n) &\approx 5,41 \pm 0,12) + 2 \cdot (5,0 \pm 0,2) \cdot \cos\left(\frac{n}{2} \cdot \frac{\pi}{n+1}\right) \\
 Ea(n) &\approx (-1,54 \pm 0,15) + 2 \cdot (-4,9 \pm 0,2) \cdot \cos\left(\left(\frac{n}{2} + 1\right) \cdot \frac{\pi}{n+1}\right) \\
 \Delta Ip(s, n) &= \left((-0,18 \pm 0,03) + \frac{2,29 \pm 0,09}{\sqrt{n}}\right) \cdot \sigma^+ \\
 \Delta Ea(s, n) &= \left((-0,41 \pm 0,3) + \frac{-3,93 \pm 0,09}{\sqrt{n}}\right) \cdot \sigma^+
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

n ... Alkenlänge

- Polyacene (mit Eq. 4.13):

$$\begin{aligned}
 Ip(m) &\approx (5,19 \pm 0,095) + (3,9 \pm 0,2) \cdot \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{9 + 8 \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi}{m+1}\right)}\right) \\
 Ea(m) &\approx (-1,88 \pm 0,80) - (4,25 \pm 0,2) \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{9 + 8 \cdot \cos\left(\frac{m \cdot \pi}{m+1}\right)}\right) \\
 \Delta Ip(s, m) &= \left((-0,16 \pm 0,02) + \frac{1,00 \pm 0,03}{\sqrt{m}}\right) \cdot \sigma^+ \\
 \Delta Ea(s, m) &= \left((-0,49 \pm 0,03) + \frac{-1,98 \pm 0,05}{\sqrt{m}}\right) \cdot \sigma^+
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

m ... Anzahl der Benzenringe

Mit Eq. 6.1/6.2 kann dann durch Einsetzen in Eq. 1.3 das Ip/Ea bei monosubstituiert konjugierten Alkenen/Polyacenen abgeschätzt werden.

6.5 Beispiel eines Moleküls mit niedrigem Ip

Als Backbone wird Naphtalen gewählt ($I_p=7,699$ eV; $E_a=0,874$ eV). Nun gilt es die Substituenten auszuwählen. Da wir ein Molekül mit niedrigem Ip wollen, müssen wir Substituenten mit möglichst kleinem σ^+ nehmen. Solch ein Vertreter ist, zum Beispiel, das bekannte Amin (NH_2) mit $\sigma^+ = -1,30$. Das Problem ist, dass nicht beliebig viele Substituenten angefügt werden können, da sich sonst die H-Atome abstoßen würden und als Folge der Starke M Effekt der NH_2 Substituenten verloren geht.

Es wird eine Konfiguration gewählt, bei der 4 Amine (NH_2) noch planar sind (siehe Abbildung 6.1).

Ip/Ea des aus Abbildung 6.1 mit Gaussian 98 berechnete Molekül, ergibt:

$$Ip = 5,825 \rightarrow \Delta Ip = -1,874$$

$$Ea = 1,533 \rightarrow \Delta Ea = 0,659$$

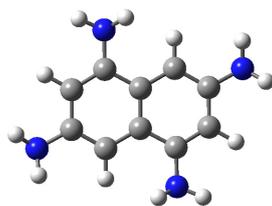


Abbildung 6.1: Beispiel eines Moleküls mit niedrigem ρ . Substituenten sind planar zum Backbone angeordnet

Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, dass der Hammett Parameter bei mehrfachen Substituenten nicht mehr additiv ist (theoretisches $\rho=4,75$). Nichts desto trotz lässt dieser Parameter trotzdem Aussagen über die "Natur" bzw. über das prinzipielle Verhalten der Substituenten zu.

Kapitel 7

Anhang

Tabelle 7.1: konjugierte Alkene Kettenlänge n = 4

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Alken

ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Substituent</i>	<i>Ea/eV</i>	<i>Ip/eV</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
CH_3	1,744	8,181	0,076	-0,467
CHO	-0,019	9,202	-1,687	0,554
CLO_3	-0,134	9,685	-1,802	1,036
CN	0,074	9,072	-1,594	0,423
$COOH$	0,262	8,937	-1,406	0,289
$COOCH_3$	0,311	8,776	-1,356	0,127
F	1,716	8,571	0,049	-0,078
NH_2	2,307	7,349	0,639	-1,299
$NHOH$	1,491	7,651	-0,177	-0,997
NO_2	-0,559	9,582	-2,227	0,933
NO	-0,567	8,345	-2,235	-0,303
OH	2,130	7,781	0,462	-0,868
OCH_3	1,965	7,554	0,298	-1,095
C_4H_{10}	1,668	8,649	0,000	0,000

Tabelle 7.2: konjugierte Alkene Kettenlänge n = 6

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Alken

ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Substituent</i>	<i>Ea/eV</i>	<i>Ip/eV</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
CH_3	0,828	7,406	0,084	-0,327
CHO	-0,510	8,162	-1,254	0,429
CLO_3	-0,676	8,647	-1,420	0,913
CN	-0,463	8,177	-1,207	0,444
$COOH$	-0,281	8,033	-1,025	0,299
$COOCH_3$	-0,228	7,910	-0,972	0,177
F	0,767	7,693	0,023	-0,040
NH_2	1,299	6,666	0,555	-1,068
$NHOH$	0,703	7,047	-0,041	-0,687
NO_2	-0,937	8,521	-1,681	0,788
NO	-0,981	7,573	-1,725	-0,160
OH	1,067	7,204	0,323	-0,530
OCH_3	1,025	6,947	0,281	-0,787
C_6	0,744	7,733	0,000	0,000

Tabelle 7.3: Substituenten der Alkene

Abbildung	Name
	CH_3
	CHO
	ClO_3
	CN
	COOH
	$COOCH_3$
	F
	NH_2
	NHOH
	NO_2
	NO
	OH
	OCH_3

C: Schwarz; H: Weiss; F: türkis; O: Rot; N: blau; Cl: Grün

Tabelle 7.4: konjugierte Alkene Kettenlänge n = 8

 Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37) Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36) ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Alken ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Substituent</i>	<i>Ea/eV</i>	<i>Ip/eV</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
CH_3	0,231	6,898	0,084	-0,248
CHO	-0,850	7,544	-0,997	0,398
CLO_3	-1,026	7,939	-1,173	0,793
CN	-1,032	7,564	-1,180	0,417
$COOH$	-0,656	7,429	-0,803	0,282
$COOCH_3$	-0,605	7,331	-0,752	0,185
F	0,159	7,122	0,012	-0,025
NH_2	0,633	6,284	0,486	-0,862
$NHOH$	0,165	6,626	0,017	-0,520
NO_2	-1,209	7,825	-1,356	0,679
NO	-1,247	7,183	-1,394	0,036
OH	0,416	6,731	0,269	-0,415
OCH_3	0,426	6,628	0,279	-0,518
$c8$	0,147	7,146	0,000	0,000

Tabelle 7.5: konjugierte Alkene Kettenlänge n = 10

 Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37) Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36) ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Alken ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Substituent</i>	<i>Ea/eV</i>	<i>Ip/eV</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
CH_3	-0,193	6,534	0,079	-0,199
CHO	-1,103	7,097	-0,830	0,364
CLO_3	-1,275	7,425	-1,003	0,692
CN	-1,088	7,119	-0,815	0,386
$COOH$	-0,933	6,993	-0,661	0,260
$COOCH_3$	-0,885	6,913	-0,613	0,180
F	-0,265	6,718	0,008	-0,015
NH_2	0,155	6,008	0,427	-0,725
$NHOH$	-0,231	6,316	0,041	-0,418
NO_2	-1,409	7,332	-1,137	0,599
NO	-1,450	6,890	-1,178	0,157
OH	-0,044	6,391	0,228	-0,342
OCH_3	-0,030	6,309	0,242	-0,424
$c10$	-0,272	6,733	0,000	0,000

Tabelle 7.6: konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 4$; berechnet mit AM1

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Alken

ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Substituent</i>	<i>Ea/eV</i>	<i>Ip/eV</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
<i>CN</i>	-1,041	9,275	-2,709	0,626
<i>COOH</i>	-0,817	9,546	-2,485	0,897
<i>COOCH₃</i>	-1,369	9,037	-3,037	0,388
<i>NO</i>	-1,051	10,152	-2,719	1,503
<i>C₄H₁₀</i>	1,668	8,649	0,000	0,000

Tabelle 7.7: konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 10$; berechnet mit AM1

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Alken

ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Substituent</i>	<i>Ea/eV</i>	<i>Ip/eV</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
<i>CN</i>	-1,897	7,781	-0,516	0,249
<i>COOHCH₃</i>	-1,886	7,761	-0,505	0,228
<i>COOH</i>	-1,926	7,806	-0,545	0,274
<i>NO</i>	-2,073	7,804	-0,692	0,272
<i>c10</i>	-1,381	7,532	0,000	0,000

Tabelle 7.8: 2 fach substituierte konjugierte Alkene

Nummer	Abbildungung	Substituent 1	Substituent 2
1		<i>CHO</i>	<i>CHO</i>
2		<i>CN</i>	<i>NO</i>
3		<i>COOH</i>	<i>COOHCH₃</i>
4		<i>COOH</i>	<i>NO₂</i>
5		<i>F</i>	<i>F</i>
6		<i>F</i>	<i>NH₂</i>
7		<i>NH₂</i>	<i>NO₂</i>
8		<i>NO</i>	<i>NO</i>
9		<i>NO</i>	<i>COOH</i>
10		<i>OH</i>	<i>OCH₃</i>

C: Schwarz; H: Weiss; F: türkis; O: Rot; N: blau; Cl: Grün

Tabelle 7.9: konjugierte Alkene mit 2 Substituenten; Kettenlänge $n = 2$

Nr ... Referenznummer des Substituenten paares

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

$\pm\Delta Ea$... Änderung von *Ea* bezogen auf das unsubstituierte Alken

$\pm\Delta Ip$... Änderung von *Ip* bezogen auf das unsubstituierte Alken

<i>Nr</i>	<i>Substituent1</i>	<i>Substituent2</i>	<i>Ea</i>	<i>Ip</i>	$\pm\Delta Ea/eV$	$\pm\Delta Ip/eV$
1	<i>CHO</i>	<i>CHO</i>	-1,155	9,188	-2,822	0,540
2	<i>NO</i>	<i>COOH</i>	-1,438	8,373	-3,106	-0,276
3	<i>COOH</i>	<i>COOCH₃</i>	-0,689	9,077	-2,357	0,429
4	<i>F</i>	<i>F</i>	1,760	8,504	0,093	-0,145
5	<i>F</i>	<i>NH₂</i>	2,328	7,230	0,660	-1,419
6	<i>NH₂</i>	<i>NO₂</i>	0,147	7,970	-1,520	-0,678
7	<i>COOH</i>	<i>NO₂</i>	-1,374	10,051	-3,042	1,403
8	<i>NO</i>	<i>NO</i>	-2,122	8,577	-3,789	-0,072
9	<i>CN</i>	<i>NO</i>	-1,653	8,526	-3,321	-0,123
10	<i>OH</i>	<i>OCH₃</i>	2,364	6,907	0,697	-1,742

Tabelle 7.10: Substituenten der Polyacene

Abbildung	Name
	CH_3
	CHO
	ClO_3
	CN
	COOH
	$COOCH_3$
	F
	NH_2
	NHOH
	NO_2
	NO
	OH
	OCH_3

C: Schwarz; H: Weiss; F: türkis; O: Rot; N: blau; Cl: Grün

Tabelle 7.11: Polyacen mit Kettenlänge $n = 2$ Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37) Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36) $\pm\Delta Ea$... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Polyacen $\pm\Delta Ip$... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

<i>Substituent</i>	<i>Ea</i>	<i>Ip</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
<i>CH₃</i>	0,926	7,543	0,052	-0,156
<i>CHO</i>	-0,109	8,077	-0,983	0,377
<i>CLO₃</i>	-0,236	8,562	-1,110	0,862
<i>CN</i>	-0,063	8,205	-0,937	0,506
<i>COOH</i>	-0,108	7,949	-0,982	0,249
<i>COOCH₃</i>	0,162	7,850	-0,712	0,150
<i>F</i>	0,705	7,832	-0,169	0,133
<i>NH₂</i>	1,068	7,014	0,194	-0,685
<i>NHOH</i>	0,842	7,283	-0,032	-0,416
<i>NO₂</i>	-0,594	8,344	-1,468	0,645
<i>NO</i>	-0,817	7,887	-1,691	0,188
<i>OH</i>	0,899	7,393	0,025	-0,307
<i>OCH₃</i>	0,877	7,220	0,003	-0,479
<i>A2</i>	0,874	7,699	0,000	0,000

Tabelle 7.12: Polyacen mit Kettenlänge $n = 3$ Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37) Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36) $\pm\Delta Ea$... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Polyacen $\pm\Delta Ip$... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

<i>Substituent</i>	<i>Ea</i>	<i>Ip</i>	$\pm\Delta Ea/eV$	$\pm\Delta Ip/eV$
<i>CH₃</i>	0,027	6,775	0,053	-0,109
<i>CHO</i>	-0,719	7,165	-0,693	0,281
<i>CLO₃</i>	-0,904	7,601	-0,877	0,717
<i>CN</i>	-0,727	7,327	-0,700	0,443
<i>COOH</i>	-0,524	7,110	-0,498	0,226
<i>COOCH₃</i>	-0,480	7,031	-0,454	0,147
<i>F</i>	-0,147	7,002	-0,120	0,118
<i>NH₂</i>	0,172	6,444	0,199	-0,440
<i>NHOH</i>	-0,014	6,676	0,013	-0,208
<i>NO₂</i>	-1,028	7,427	-1,001	0,543
<i>NO</i>	-1,178	7,305	-1,152	0,421
<i>OH</i>	0,020	6,690	0,046	-0,193
<i>OCH₃</i>	0,005	6,570	0,032	-0,314
<i>a3</i>	-0,027	6,884	0,000	0,000

Tabelle 7.13: Polyacen mit Kettenlänge $n = 4$ Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37) I_p ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36) $\pm\Delta Ea$... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Polyacen $\pm\Delta I_p$... Änderung von I_p bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

<i>Substituent</i>	<i>Ea</i>	<i>I_p</i>	$\pm\Delta Ea/eV$	$\pm\Delta I_p/eV$
<i>CH₃</i>	-0,588	6,252	0,048	-0,084
<i>CHO</i>	-1,153	6,590	-0,517	0,253
<i>CLO₃</i>	-1,362	6,945	-0,726	0,609
<i>CN</i>	-1,199	6,724	-0,563	0,388
<i>COOH</i>	-1,011	6,538	-0,374	0,202
<i>COOCH₃</i>	-0,967	6,478	-0,330	0,142
<i>F</i>	-0,736	6,432	-0,099	0,096
<i>NH₂</i>	-0,450	6,002	0,187	-0,334
<i>NHOH</i>	-0,608	6,201	0,029	-0,136
<i>NO₂</i>	-1,396	6,806	-0,760	0,469
<i>NO</i>	-1,490	6,714	-0,854	0,377
<i>OH</i>	-0,585	6,191	0,051	-0,146
<i>OCH₃</i>	-0,593	6,099	0,043	-0,237
<i>a4</i>	-0,636	6,336	0,000	0,000

Tabelle 7.14: Polyacen mit Kettenlänge $n = 5$ Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37) I_p ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36) $\pm\Delta Ea$... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Polyacen $\pm\Delta I_p$... Änderung von I_p bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

<i>Substituent</i>	<i>Ea</i>	<i>I_p</i>	$\pm\Delta Ea/eV$	$\pm\Delta I_p/eV$
<i>CH₃</i>	-1,029	5,876	0,043	-0,069
<i>CHO</i>	-1,487	6,170	-0,415	0,226
<i>CN</i>	-1,544	6,286	-0,471	0,342
<i>COOH</i>	-1,375	6,124	-0,302	0,180
<i>COOCH₃</i>	-1,334	6,077	-0,261	0,132
<i>F</i>	-1,156	6,027	-0,084	0,083
<i>NH₂</i>	-0,903	5,672	0,170	-0,272
<i>NHOH</i>	-1,040	5,843	0,033	-0,101
<i>NO₂</i>	-1,688	6,357	-0,615	0,413
<i>NO</i>	-1,750	6,280	-0,677	0,335
<i>OH</i>	-1,022	5,827	0,050	-0,118
<i>OCH₃</i>	-1,024	5,753	0,048	-0,191
<i>a5</i>	-1,073	5,944	0,000	0,000

Tabelle 7.15: 2 fach substituierte Polyacene

Nummer	Abbildung	Substituent 1	Substituent 2
1		NO_2	CN
2		F	F
3		CHO	F
4		NH_2	NH_2
5		NO_2	NO_2
6		NH_2	NO_2
7		NO	NO
8		NO_2	NO
9		$COOH$	NO
10		CH_3	OCH_3

C: Schwarz; H: Weiss; F: türkis; O: Rot; N: blau; Cl: Grün

Tabelle 7.16: Polyacen mit 2 Substituenten

Nr ... Referenznummer

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

ΔEa ... Änderung von *Ea* bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

ΔIp ... Änderung von *Ip* bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

<i>Nr</i>	<i>Substituent1</i>	<i>Substituent2</i>	<i>Ea</i>	<i>Ip</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
1	<i>NO</i> ₂	<i>CN</i>	-1,307	8,796	-2,181	1,097
2	<i>F</i>	<i>F</i>	0,518	7,926	-0,356	0,227
3	<i>CHO</i>	<i>F</i>	-0,251	8,131	-1,125	0,432
4	<i>NH</i> ₂	<i>NH</i> ₂	1,181	6,409	0,308	-1,290
5	<i>NO</i> ₂	<i>NO</i> ₂	-1,609	8,927	-2,483	1,228
6	<i>NH</i> ₂	<i>NO</i> ₂	-0,309	7,588	-1,183	-0,111
7	<i>NO</i>	<i>NO</i>	-1,835	8,189	-2,709	0,489
8	<i>NO</i> ₂	<i>NO</i>	-1,741	8,407	-2,615	0,708
9	<i>COOH</i>	<i>NO</i>	-1,295	8,082	-2,169	0,383
10	<i>CH</i> ₃	<i>OCH</i> ₃	0,917	7,059	0,043	-0,640

Tabelle 7.17: Substituierte kondensierte Benzen Ringe

Abbildung	Name
	CH_3
	CHO
	ClO ₃
	CN
	COOH
	COOCH ₃
	F
	NH ₂
	NHOH
	NO ₂
	NO
	OH
	OCH ₃

C: Schwarz; H: Weiss; F: türkis; O: Rot; N: blau; Cl: Grün

Tabelle 7.18: 2 Kondensierte planare Benzenringe

Ea ... Elektronenaffinität (siehe eq. 2.37)

Ip ... Ionisationspotential (siehe eq. 2.36)

ΔEa ... Änderung von Ea bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

ΔIp ... Änderung von Ip bezogen auf das unsubstituierte Polyacen

<i>Substituent</i>	<i>Ea</i>	<i>Ip</i>	$\Delta Ea/eV$	$\Delta Ip/eV$
<i>CH₃</i>	0,966	7,278	0,015	-0,211
<i>CHO</i>	-0,175	7,809	-1,126	0,319
<i>CLO₃</i>	-0,198	8,234	-1,149	0,744
<i>CN</i>	-0,052	7,898	-1,003	0,408
<i>COOH</i>	0,073	7,731	-0,877	0,241
<i>COOCH₃</i>	0,125	7,641	-0,825	0,151
<i>F</i>	0,904	7,502	-0,047	0,012
<i>NH₂</i>	1,032	6,949	0,082	-0,541
<i>NHOH</i>	0,918	6,946	-0,033	-0,544
<i>NO₂</i>	-0,366	8,042	-1,317	0,552
<i>NO</i>	-0,584	7,767	-1,535	0,277
<i>OH</i>	0,891	7,295	-0,059	-0,195
<i>OCH₃</i>	0,920	7,160	-0,031	-0,330
<i>r²</i>	0,951	7,490	0,000	0,000

Abbildungsverzeichnis

3.1	Hammett Gleichung; Reaktion der Benzensäure	19
4.1	Heteroaromaten (Quelle: [15, S 182])	26
4.2	Puran-Furan (Quelle: [15, S 195])	27
5.1	Ip (links) und Ea (rechts) eines konjugierten Alkenes in Abhängigkeit der Kettenlänge n. Schwarze Linie: Fit mit Eq. 4.2; Grüne Linie: Fit mit 4.1; Rote Linie: fit mit Hückel 4.4	30
5.2	ΔIp (links) und ΔEa (rechts) der konjugierten Alkene mit den angehängten Substituenten in Abhängigkeit der Kettenlänge	31
5.3	ΔIp (links) und ΔEa (rechts) in Abhängigkeit von σ_p (konjugierter Alkene)	32
5.4	ΔIp (links) und ΔEa (rechts) in Abhängigkeit von σ^+ (konjugierte Alkene)	33
5.5	ΔIp (links) und ΔEa (rechts) in Abhängigkeit von σ^- (konjugierte Alkene)	33
5.6	B(n) in Abhängigkeit von der Kettenlänge n. Rechts: für Ip; Links: für Ea (konjugierte Alkene)	36
5.7	ΔIp in Abhängigkeit von σ^+ (links) und ΔEa in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (2fach substituierte Alkene)	36
5.8	Ip (links) und Ea (rechts) eines Polyacenes in Abhängigkeit der Kettenlänge n. Schwarze Linie: Fit mit Eq. 4.2; Grüne Linie: Fit mit 4.1; Rote Linie: fit mit Hückel 4.13	37
5.9	ΔIp (links) und ΔEa (rechts) der Polyacene mit den angehängten Substituenten in Abhängigkeit der Kettenlänge	38
5.10	ΔIp in Abhängigkeit von σ^+ (links). ΔEa in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (bei Polyacenen)	39
5.11	B(n) in Abhängigkeit von der Kettenlänge n bei Polyacenen. Rechts: für Ip; Links: für Ea	40
5.12	ΔIp in Abhängigkeit von σ^+ (links) und ΔEa in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (2fach substituiertes Polyacen	41
5.13	ΔIp in Abhängigkeit von σ^+ (links) und ΔEa in Abhängigkeit von σ^- (rechts) (Flourene)	42

6.1	Beispiel eines Moleküls mit niedrigem I_p . Substituenten sind planar zum Backbone angeordnet	46
-----	---	----

Tabellenverzeichnis

3.1	σ Hammett Parameter; Quelle: [2]	22
5.1	Zusammenhang der Hammett Parameter mit ΔE_a und ΔI_p	35
5.2	Zusammenhang zwischen substituierten Polyacenen und den Hammett Parametern	40
7.1	konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 4$	48
7.2	konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 6$	48
7.3	Substituenten der Alkene	49
7.4	konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 8$	50
7.5	konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 10$	50
7.6	konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 4$; berechnet mit AM1	51
7.7	konjugierte Alkene Kettenlänge $n = 10$; berechnet mit AM1	51
7.8	2 fach substituierte konjugierte Alkene	52
7.9	konjugierte Alkene mit 2 Substituenten; Kettenlänge $n = 2$	53
7.10	Substituenten der Polyacene	54
7.11	Polyacene mit Kettenlänge $n = 2$	55
7.12	Polyacene mit Kettenlänge $n = 3$	55
7.13	Polyacene mit Kettenlänge $n = 4$	56
7.14	Polyacene mit Kettenlänge $n = 5$	56
7.15	2 fach substituierte Polyacene	57
7.16	Polyacene mit 2 Substituenten	58
7.17	Substituierte kondensierte Benzen Ringe	59
7.18	2 Kondensierte planare Benzenringe	60

Literaturverzeichnis

- [1] D. A. D. Chang-Guo Zhan, Jeffrey A. Nichols. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness and electron excitation energy: Molecular properties from dft orbital energies. *American Chemical Society*, 2003.
- [2] A. L. Corwin Hansch and R. W. Taft. A survey of hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem. Rev.*, 1990.
- [3] J. S. W. G.A. Di Labie, D. A. Pratt. Theoretical calculation of gas-phase ionization potentials for mono and polysubstituted benzenes. *Chemical Physics Letters*, 1999.
- [4] J. S. W. Gino A. Dilabio, Derek A. Pratt. Theoretical calculation of ip for disubstituted benzenes: Additivity vs. non-additivity of substituent effects. *American Chemical Society*, 1999.
- [5] H. S. Hossein Nikoofard. Dft study of molecular structure and electronic properties of fluoromethylpyrrole oligomers. *Journal of fluorine chemistry*, 2006.
- [6] [http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory]. Density functional theory. *Wikipedia*, 18.09.07.
- [7] [http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf_intro/]. The hartree-fock equations. 18.09.07.
- [8] H. H. Jaffee. A reexamination of the hammett equation. *Chem. Rev.*, 1953.
- [9] W. Kutzelnigg. *Einführung in die theoretische Chemie, Band 1*. VCH, Weinheim, 1994.
- [10] W. Kutzelnigg. *Einführung in die theoretische Chemie, Band 2*. VCH, Weinheim, 1994.
- [11] J.-K. F. Li Yang, Ai-Min Ren. Theoretical investigation of optical and electronic property modulations of pi-conjugates polymers based on the 3,6 -dimethoxy fluorene unit. *American Chemical Society*, 2005.
- [12] Y. L. Li Yang, Ju Kang Feng. Theoretical investigation of optical and electronic property modulations of pi-conjugates copolymers with 3,2-n:23-e pyridin. *Science Direct*, 2005.
- [13] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle, eine Einführung*. Teubner, Wiesbaden, 2004.

- [14] E. B. und Günther Jung. *Organische Chemie I*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1986.
- [15] E. B. und Günther Jung. *Organische Chemie II*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1986.
- [16] C. Vögtle. *Organische Chemie; Von den Grundlagen zur Forschung, Band 1*. Salle + Sauerländer, Frankfurt, 1988.
- [17] E. Zojer. Vo skriptum kapitel dft. *TUG*, 2007.