

**Semiempirische Untersuchungen von
Lösungsmittelleffekten mit Hilfe des
asymptotischen Dichtemodells**

Robin Haunschild

Gliederung:

- Theorie der verwendeten Methode
- Parametrisierung des Lösungsmittelmodells
- Anwendungsbeispiele

Entwicklung von MSINDO:

Modified Symmetrically orthogonalized Intermediate

Neglect of Differential Overlap



SINDO1



SINDO



INDO (Pople, Beveridge und Dobosh)

Merkmale von MSINDO:

- Semiempirische Methode
- Parametrisierung für die ersten drei HG-Reihen des Periodensystems sowie für die erste Übergangsmetallreihe
- pseudominimaler Slater-Valenzbasissatz
 - Elemente wie Al – Cl erhalten d -Orbitale
 - Wasserstoffatomen können p -Orbitale hinzugefügt werden
 - verschiedene Orbitalexponenten für Einzentren- und Zweizentrenintegrale
 - verschiedene Orbitalexponenten für σ -, π - und δ -Wechselwirkungen bei der Berechnung von Zweizentren-Dipolintegralen
 $\zeta'_{s\sigma}$, $\zeta'_{p\sigma}$, $\zeta'_{p\pi}$, $\zeta'_{d\sigma}$, $\zeta'_{d\pi}$ und $\zeta'_{d\delta}$
 - Näherung von inneren Schalen durch Pseudopotentiale nach Zerner

Modellübersicht:

Es gibt verschiedene Ansätze zur Beschreibung von Lösungsmittelleffekten.

Es bietet sich die Aufteilung in **Kontinuum-Modelle** und die **explizite Berechnung von Lösungsmittelmolekülen** an:

- Explizite Berechnung von Lösungsmittelmolekülen:

Vorteil:

- Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen werden im Rahmen der verwendeten Methode exakt beschrieben.

Nachteile:

- Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden meist nur unzureichend beschrieben.
- Sie erfordern einen relativ hohen Rechenaufwand.

- Kontinuum-Modelle:

Vorteile:

- Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden meist besser beschrieben.
- Sie benötigen einen deutlich geringeren Rechenaufwand.

Nachteil:

- Die kurzreichweitigen Wechselwirkungen werden meist nur unzureichend beschrieben.

Separation der Lösungsenergie:

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{dis}} + \Delta G_{\text{rep}} + \Delta G_{\text{cav}} \quad (1)$$

Elektrostatistischer Anteil:

Reaktionsfeld als Störung des Systems in der Gasphase:

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{V}_R)\Psi = E\Psi \quad (2)$$

mit Potential:

$$V_R(\mathbf{r}) = \int_S \frac{\sigma(\mathbf{s})}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} d\mathbf{s} \quad (3)$$

Definition von Oberflächensegmenten i :

$$V_R(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M \frac{\sigma(\mathbf{s}_i)S_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}_i|} = \sum_{i=1}^M \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}_i|} \quad (4)$$

Die Oberflächenladungen q_i müssen selbstkonsistent ermittelt werden.

Die Ladungsverteilung $\sigma(\mathbf{s}_i)$ hängt vom gesamten elektrostatischen Potential $V_T(\mathbf{s}_i)$, wie folgt ab:

$$\sigma(\mathbf{s}_i) = -\frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{\partial V_T(\mathbf{s}_i)}{\partial \mathbf{n}_i} \right) \quad (5)$$

C. Kölle, K. Jug, *J. Chem. Phys.* **18**, 1, 1-8 (1997)

Selbst-Konsistenz:

$$V_T(\mathbf{s}_i) = V_M(\mathbf{s}_i) + V_R(\mathbf{s}_i) \quad (6)$$

$\sigma(\mathbf{s}_i)$ hängt von $V_R(\mathbf{s}_i)$ ab, das seinerseits von $\sigma(\mathbf{s}_i)$ abhängt.

Nur wie sieht das elektrostatische Potential eines Moleküls aus?

Das asymptotische Dichtemodell:

$$\rho(r, \theta, \phi) = C_0 e^{-\alpha_0 r} Y_0^0 + \sum_{m=-1}^1 C_{1m} r e^{-\alpha_{1m} r} Y_1^m \quad (7)$$

Der Faktor C_0 wird aus der atomaren Ladung ermittelt. Die Faktoren C_{1m} werden aus atomaren Dipolmomenten ermittelt.

A. M. Köster, C. Kölle, K. Jug, *J. Chem. Phys.* **99**, 1224 (1993)

Einsetzen der elektronischen Dichte in die Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho \quad (8)$$

liefert Ausdrücke für das molekulare elektrostatische Potential (MESP):

$$V_0^A = 4\pi \left[\frac{1}{r} - \left(\frac{1}{r} + \frac{\alpha_0}{2} \right) e^{-\alpha_0 r} \right] q_0^{*A} Y_0^0 \quad (9)$$

$$V_1^A = \frac{4}{3}\pi \left[\frac{1}{r^2} - \left(\frac{1}{r^2} + \frac{\alpha_1^3 r}{8} + \frac{\alpha_1^2}{2} + \frac{\alpha_1}{r} \right) e^{-\alpha_1 r} \right] \sum_{m=-1}^1 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \mu_m^A Y_1^m$$

mit : $r = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|$

und : $\alpha_0 = \frac{\alpha'_0 V_{\text{exakt}}^A}{2\pi q_0^{*A} Y_0^0}$ mit : $q_0^{*A} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} g_A q_0^A$

g_A , α'_0 und α_1 sind atomare justierbare Parameter

Das genäherte MESP ergibt sich als Summe über die atomaren elektrostatischen Potentiale von allen Atomen:

$$V_K(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} \quad (\text{Kernanteil}) \quad \text{und} \quad (10)$$

$$V_e(\mathbf{r}) = \sum_A \left[V_0^A(\mathbf{r}) + V_1^A(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{elektronischer Anteil}) \quad (11)$$

C. Kölle, K. Jug, *J. Chem. Phys.* **18**, 1, 1-8 (1997)

Methoden zur Näherung der Hohlraumoberfläche:

- Eine Kugel oder ein Ellipsoid wird als Hohlraum verwendet.
- Der Hohlraum wird durch atomzentrierte Kugeln genähert. Durch Platzierung von weiteren Kugeln in der Mitte von Bindungen kann der Hohlraum verbessert werden.
- Verwendung von Flächen konstanter elektronischer Dichte als Hohlraumoberfläche.

Die molekulare Oberfläche wird in MSINDO mit Isodichteflächen und dem Marching-Cube-Algorithmus berechnet.

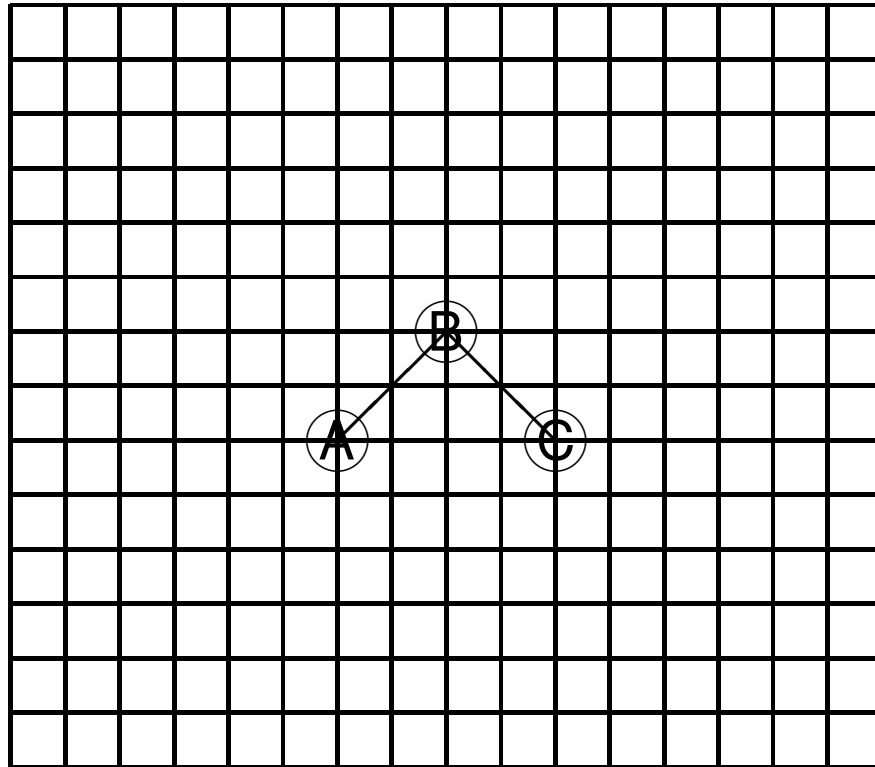
Das PCM benötigt eine Zerlegung der Hohlraumoberfläche in Segmente. Dies kann durch Triangulation erledigt werden.

W. E. Lorensen, H. E. Cline, *Comp. Graph.* **21**, 163 (1987)

und

W. Heiden, T. Goetze, J. Brickmann, *J. Comput. Chem.* **14**, 246 (1993)

Der Marching-Cube-Algorithmus:



Nichtelektrostatische Anteile zur Lösungsenergie:

Die Hohlraumenergie

Die Hohlraumenergie wird in MSINDO nach einer Formel von Pierotti berechnet:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{\text{cav}}}{k_B T} = & -\ln(1-y) + \left(\frac{3y}{1-y} \right) R \\ & + \left[\frac{3y}{1-y} + \frac{9}{2} \left(\frac{y}{1-y} \right)^2 \right] R^2 + \frac{yP}{\rho k_B T} R^3 \end{aligned} \quad (12)$$

mit:

$$y = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma_1^3 \quad \text{und} : \quad R = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$$

σ_1 : Durchmesser eines Lösungsmittelmoleküls

σ_2 : Durchmesser des gelösten Moleküls

ρ : Zahl der Teilchen pro Einheitsvolumen (numerische Dichte des Lösungsmittels)

R. A. Pierotti, *Chem. Rev.* **76**, 717 (1976)

Die Dispersionsenergie

$$V_{ml}^{\text{dis}}(\mathbf{r}_{ml}) = \sum_{n=6,8,10} -\frac{d_{ml}^{(n)}}{r_{ml}^n} \quad (13)$$

Indizes: l Lösungsmittelatom, m Atom des gelösten Moleküls

Nach Integration über die Hohlraumoberfläche folgt:

$$\Delta G_{\text{dis}} = \rho_L \sum_{l \in L} N_l \sum_{m \in M} \sum_i \sum_{n=6,8,10} \frac{d_{ml}^{(n)}}{(n-3)r_{ml}^n} \mathbf{r}_{ml} \mathbf{n}_i \Delta S_i \quad (14)$$

mit:

$$\begin{aligned} d_{ml}^{(6)} &= k_m k_l A_6 (4R_m R_l)^3 \\ d_{ml}^{(8)} &= k_m k_l A_6 (4R_m R_l)^4 C_8 \\ d_{ml}^{(10)} &= k_m k_l A_6 (4R_m R_l)^5 C_{10} \end{aligned}$$

Die k_A sind atomare
justierbare Parameter

F. Floris, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **10**, 616 (1989)

F. Floris, J. Tomasi, J. L. Pascual-Ahuir, *J. Comput. Chem.* **12**, 784 (1991)

F. Vigné-Maeder, P. Claverie, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 24 (1987)

Die Repulsionsenergie

Ähnlicher Ansatz wie bei der Dispersionsenergie:

$$V_{ml}^{\text{rep}}(\mathbf{r}_{ml}) = C_{ml} e^{-\gamma_{ml} r_{ml}} \quad (15)$$

Nach Integration über die Hohlraumoberfläche folgt:

$$\Delta G_{\text{rep}} = \rho_L \sum_{l \in L} N_l \sum_{m \in M} \sum_i \mathbf{A}_{ml}^{\text{rep}}(\mathbf{r}_{ml}) \mathbf{n}_i \Delta S_i \quad (16)$$

mit:

$$\mathbf{A}_{ml}^{\text{rep}}(\mathbf{r}_{ml}) = -C_{ml} \left(\frac{1}{\gamma_{ml} r_{ml}} + \frac{2}{\gamma_{ml} r_{ml}^2} + \frac{3}{\gamma_{ml} r_{ml}^3} \right) e^{-\gamma_{ml} r_{ml}} \mathbf{r}_{ml}$$

F. Floris, J. Tomasi, J. L. Pascual-Ahuir, *J. Comput. Chem.* **12**, 784 (1991)

F. Vigné-Maeder, P. Claverie, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 24 (1987)

Parametrisierung

Justierbare Parameter:

- Orbitalexponenten $\zeta'_{s\sigma}$, $\zeta'_{p\sigma}$ und $\zeta'_{p\pi}$
- ADM:
 - α'_0 und α_1 von der elektronischen Dichte
 - die Ladungsskalierung g_A
- Skalierungsfaktoren für die Dispersionskoeffizienten k_A

Ergebnis der Parametrisierung:

| Parameter | H | C | N | O |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\zeta'_{s\sigma}$ | 1.2436 | 1.7490 | 2.0532 | 2.3398 |
| $\zeta'_{p\sigma}$ | — | 2.0051 | 2.1519 | 2.3735 |
| $\zeta'_{p\pi}$ | — | 1.3909 | 1.8708 | 2.2294 |
| α'_0 | 1.4221 | 1.3124 | 1.2560 | 1.1351 |
| α_1 | 0.9789 | 0.9296 | 0.6686 | 0.9121 |
| g_A | 1.0340 | 1.3476 | 1.2195 | 1.0048 |
| k_A | 1.3302 | 0.7845 | 2.3697 | 1.6778 |

Als Dichtegrenzwert wurde 0.0015 e/Bohr^3 verwendet.

Berechnete Lösungsenergien (kcal/mol) innerhalb des Testsatzes

| Molekül | MSINDO | Experiment ^a | Abw. v. Experiment |
|-----------------------|--------|-------------------------|--------------------|
| Methan | 2.34 | 2.00 | 0.34 |
| Ethan | 1.63 | 1.83 | 0.20 |
| Ethen | 1.88 | 1.27 | 0.61 |
| Ethin | 0.25 | 0.00 | 0.25 |
| Pyridin | -4.81 | -4.70 | 0.11 |
| Dimethylether | -1.07 | -1.90 | 0.83 |
| Aceton | -4.62 | -3.85 | 0.77 |
| Ethanal | -2.75 | -3.50 | 0.75 |
| Essigsäuremethylester | -4.62 | -3.31 | 1.31 |
| Ammoniak | -5.46 | -4.30 | 1.16 |
| Methylamin | -3.72 | -4.57 | 0.85 |
| Essigsäure | -7.15 | -6.71 | 0.44 |
| Phenol | -6.72 | -6.62 | 0.10 |
| Benzol | -1.27 | -0.86 | 0.41 |

^a Experimentelle Werte aus: S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, L. Lepori, *J. Solution Chem.* **10**, 563 (1981)

Die RMS-Abweichung beträgt 0.69 kcal/mol.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x'_i - x_i)^2}{N}}$$

N : Anzahl der Moleküle, x'_i : der berechnete Wert und x_i : der experimentelle Wert.

Methodenvergleich:

| Method | RMS-Abweichung in kcal/mol |
|---------------------|----------------------------|
| MSINDO 2.6.4 | 0.69 |
| SINDO1 ^a | 0.91 |
| AM1 ^a | 0.84 |
| MNDO ^a | 1.05 |
| PM3 ^a | 1.11 |

^a SINDO1-, AM1-, MNDO- und PM3-Werte aus:
C. Kölle, K. Jug, *J. Comp. Chem.* **18**, 1 (1997)

Berechnete Lösungsenergien (kcal/mol) mit MSINDO außerhalb des Testsatzes

| Molekül | MSINDO | Experiment ^a | Abw. v. Experiment |
|-----------------|--------|-------------------------|--------------------|
| Propan | 1.86 | 1.95 | 0.09 |
| Butan | 1.96 | 2.08 | 0.12 |
| Pentan | 2.12 | 2.33 | 0.21 |
| Hexan | 2.45 | 2.48 | 0.03 |
| Propen | 0.95 | 1.27 | 0.32 |
| Propin | -2.80 | -0.31 | 2.49 |
| 2-Methylpyridin | -5.70 | -4.63 | 1.07 |
| Diethylether | -1.73 | -1.63 | 0.10 |
| Propanal | -2.59 | -3.44 | 0.85 |
| Butanon | -4.55 | -3.64 | 0.91 |
| Acetamid | -7.51 | -9.72 | 2.21 |
| Ethylamin | -3.82 | -4.50 | 0.68 |
| Dimethylamin | -2.40 | -4.28 | 1.88 |
| Propansaeure | -6.71 | -6.47 | 0.24 |
| Benzaldehyd | -1.53 | -4.02 | 2.49 |

Die RMS-Abweichung
beträgt 1.28 kcal/mol

^a Experimentelle Werte aus: S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, L. Lepori, *J. Solution Chem.* **10**, 563 (1981)

Dipolmomente (Debye) innerhalb des Testsatzes

| Molekül | MSINDO | ZDO-Dipolmoment | MSINDO (2000) ^a | Experiment ^b |
|----------------|--------|-----------------|----------------------------|-------------------------|
| Pyridin | 1.61 | 1.96 | 1.53 | 2.22 |
| Dimethylether | 1.21 | 1.53 | 1.17 | 1.30 |
| Aceton | 3.43 | 3.65 | 3.34 | 2.88 |
| Ethanal | 2.95 | 3.03 | 2.95 | 2.75 |
| Ammoniak | 1.84 | 2.36 | 1.67 | 1.47 |
| Methylamin | 1.49 | 1.98 | 1.29 | 1.31 |
| Essigsäure | 2.09 | 1.85 | 2.06 | 1.74 |
| Phenol | 1.61 | 1.99 | 1.19 | 1.22 |
| RMS-Abweichung | 0.37 | 0.55 | 0.33 | — |

^a MSINDO-Werte von Lars Kunert aus: *Theor. Chem. Acc.* **104**, 418 (2000)

^b Experimentelle Werte aus: „Physical and Thermodynamic Properties of pure Chemicals”,
T. E. Daubert, R. P. Danner, Hemisphere Publication Corporation, New York (1989)

Dipolmomente (Debye) außerhalb des Testsatzes

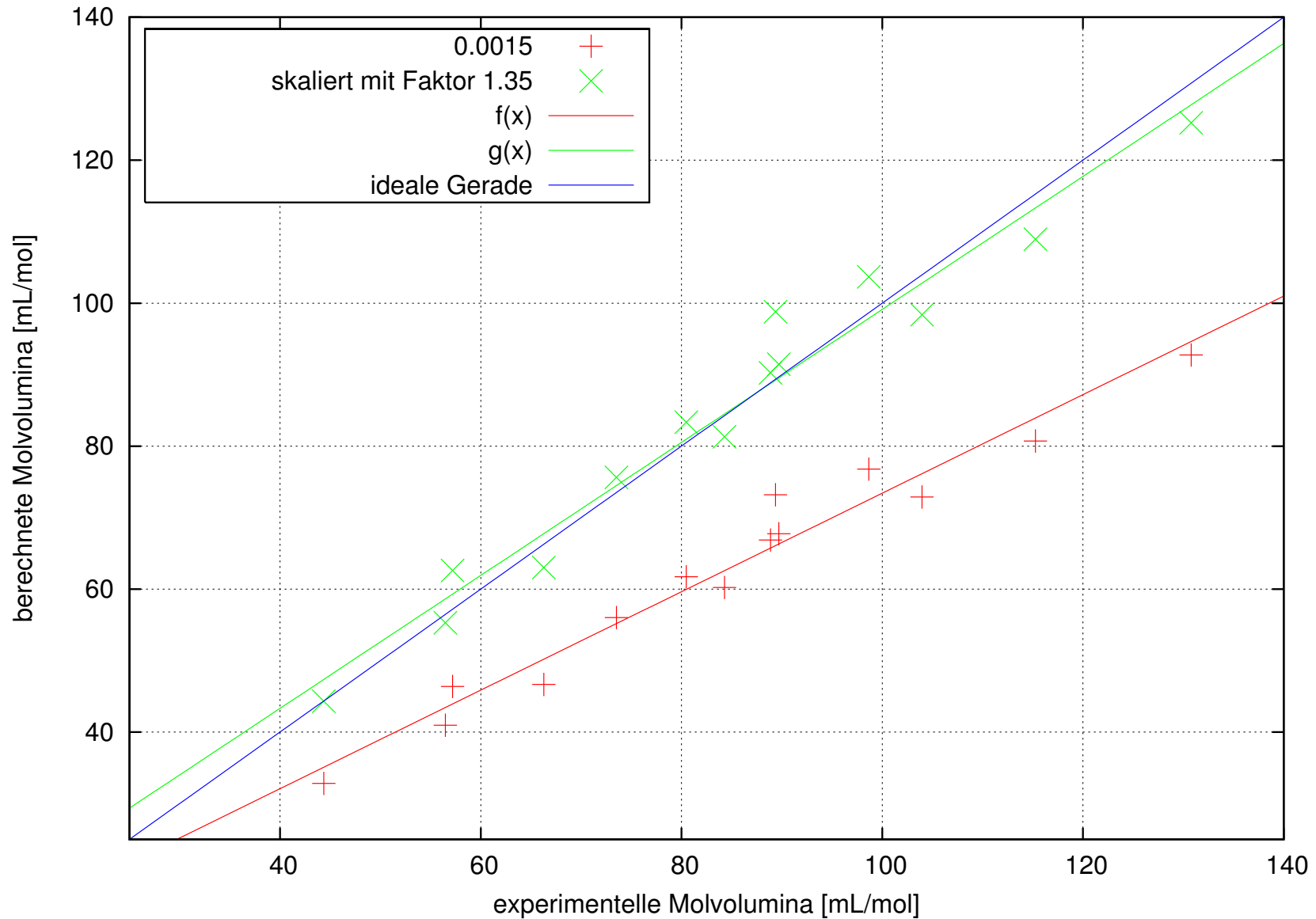
| Molekül | Dipolmoment | ZDO-Dipolmoment | Experiment |
|-----------------|-------------|-----------------|-------------------|
| Propan | 0.17 | 0.14 | 0.08 ^b |
| Butan | 0.25 | 0.15 | 0.00 ^a |
| Pentan | 0.29 | 0.20 | 0.00 ^a |
| Hexan | 0.23 | 0.14 | 0.00 ^a |
| Propen | 0.65 | 0.67 | 0.37 ^a |
| Propin | 0.89 | 1.07 | 0.78 ^a |
| 2-Methylpyridin | 1.40 | 1.70 | 1.85 ^b |
| Diethylether | 0.51 | 0.85 | 1.15 ^a |
| Propanal | 2.88 | 2.96 | 2.52 ^a |
| Butanon | 3.19 | 3.38 | 2.78 ^b |
| Acetamid | 2.74 | 2.87 | 3.76 ^a |
| Ethylamin | 1.40 | 1.86 | 1.22 ^a |
| Dimethylamin | 1.30 | 1.71 | 1.01 ^a |
| Propansäure | 2.08 | 1.83 | 1.75 ^a |
| Benzaldehyd | 2.84 | 2.85 | 2.80 ^a |
| RMS-Abweichung | 0.41 | 0.42 | — |

Experimentelle Werte aus:

^a „Physical and Thermodynamic Properties of pure Chemicals”, T. E. Daubert, R. P. Danner, Hemisphere Publication Corporation, New York (1989)

^b „CRC Handbook of Chemistry and Physics”, David R. Lide, 72nd Edition, CRC Press (1991-1992)

Skalierung von Molvolumina



Strukturänderung am Beispiel von Ammoniak

| Methode | Längen (Å) / Winkel (°) | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|-------------------------|-------------------------|----------|-----------|-----------|
| MSINDO | R(N-H) | 1.0089 | 1.0286 | + 0.0197 |
| | W(H-N-H) | 108.383 | 106.575 | - 1.808 |
| MP2/6-31G* | R(N-H) | 1.0172 | 1.0211 | + 0.0039 |
| | W(H-N-H) | 106.314 | 105.242 | - 1.072 |
| Experiment ^a | R(N-H) | 1.0116 | — | — |
| | W(H-N-H) | 106.68 | — | — |

^a Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Band 7, Seite 84

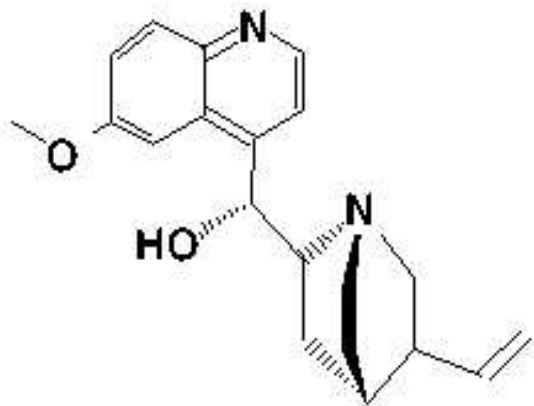
Strukturänderung am Beispiel von Ethanal

| Methode | Längen (Å) / Winkel (°) | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|-------------------------|-------------------------|---------------|-----------|-----------|
| MSINDO | R(C-O) | 1.2090 | 1.2164 | + 0.0074 |
| | R(C-C) | 1.4940 | 1.4838 | - 0.0102 |
| | W(H-C-O) | 123.800 | 120.825 | - 2.975 |
| | W(C-C-O) | 126.200 | 122.408 | - 3.792 |
| MP2/6-31G* | R(C-O) | 1.2233 | 1.2277 | + 0.0044 |
| | R(C-C) | 1.5039 | 1.4996 | - 0.0043 |
| | W(H-C-O) | 120.300 | 120.078 | - 0.222 |
| | W(C-C-O) | 124.206 | 123.972 | - 0.234 |
| Experiment ^a | R(C-O) | 1.210 ± 0.004 | — | — |
| | R(C-C) | 1.515 ± 0.004 | — | — |
| | W(H-C-O) | 120.6 ± 0.3 | — | — |
| | W(C-C-O) | 124.1 ± 0.3 | — | — |

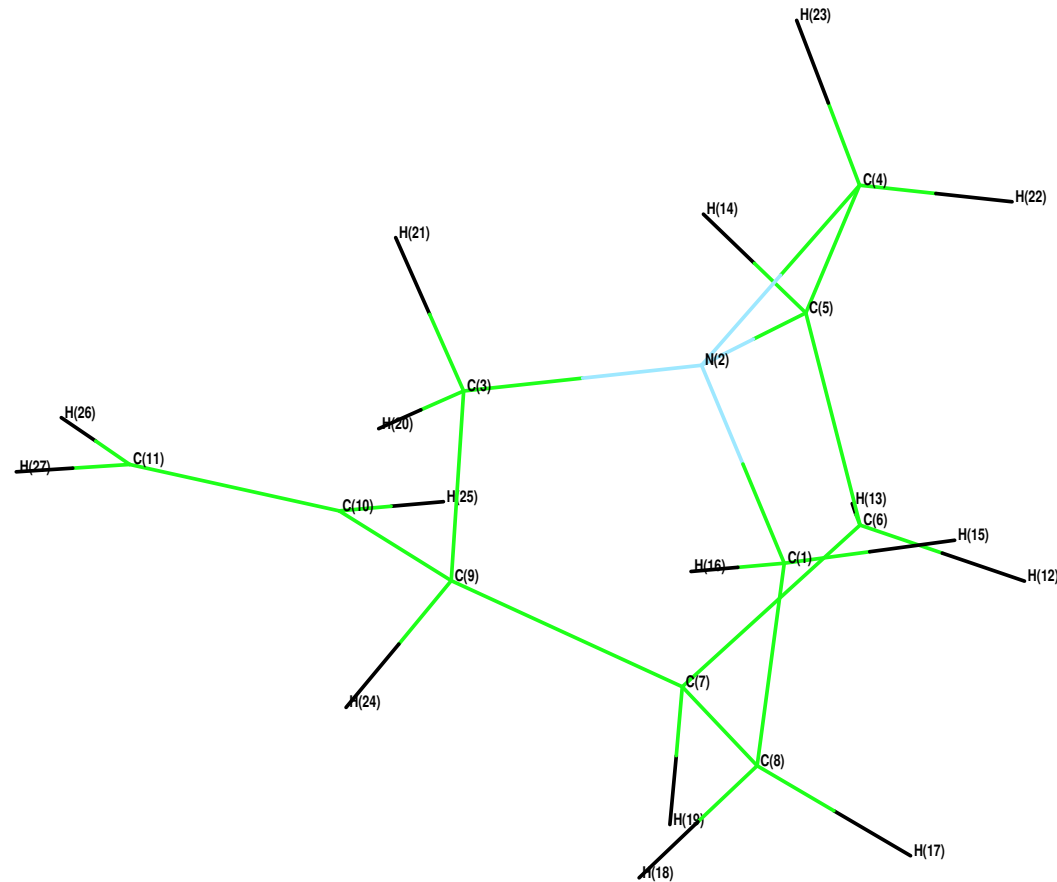
^a Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Band 7, Seite 185

Cinchona-Kationen

Cinchona-Chinolin:



Cinchona-Kation-Modellsystem:



C-N-Bindungslängen (Å) im Cinchona-Kation:

| Bindung | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|-------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -N | 1.5149 | 1.5162 | + 0.0013 |
| C ₃ -N | 1.5035 | 1.4909 | - 0.0126 |
| C ₄ -N | 1.4863 | 1.4794 | - 0.0069 |
| C ₅ -N | 1.5550 | 1.5514 | - 0.0036 |

C-C-Bindungslängen (Å) im Cinchona-Käfig:

| Bindung | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|--------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -C ₈ | 1.5411 | 1.5357 | - 0.0054 |
| C ₃ -C ₉ | 1.5774 | 1.5744 | - 0.0030 |
| C ₅ -C ₆ | 1.5155 | 1.5116 | - 0.0039 |
| C ₄ -C ₅ | 1.4719 | 1.4695 | - 0.0024 |
| C ₆ -C ₇ | 1.5694 | 1.5664 | - 0.0030 |
| C ₈ -C ₇ | 1.5446 | 1.5335 | - 0.0111 |
| C ₉ -C ₇ | 1.5763 | 1.5816 | + 0.0053 |

C-C-Doppelbindungslänge (Å):

| System | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------|----------|-----------|-----------|
| Cinchona | 1.3260 | 1.3243 | - 0.0017 |
| Ethen | 1.3185 | 1.3148 | - 0.0037 |

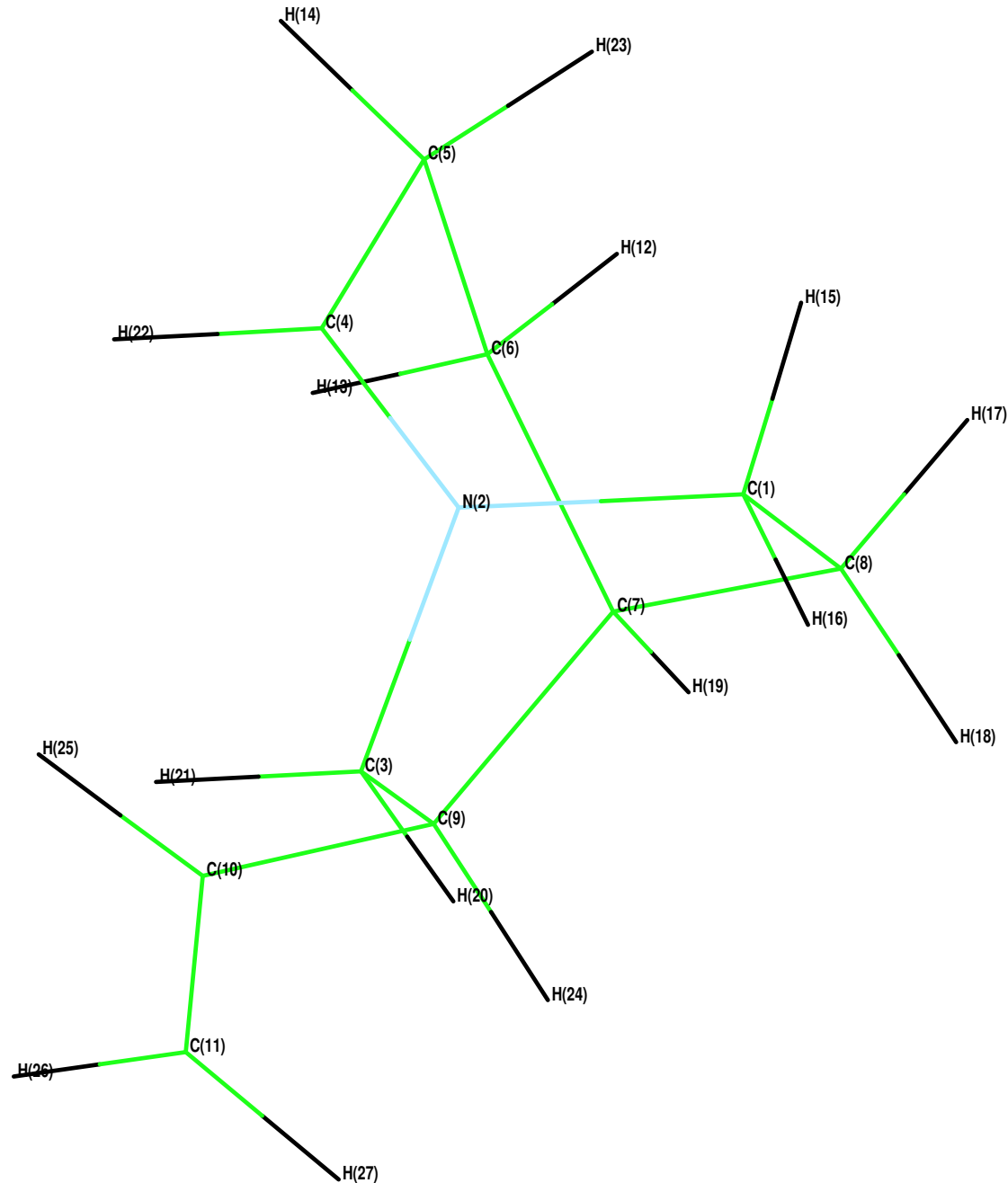
Diederwinkel (°):

| Winkel | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|--|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -N-C ₃ -C ₄ | 174.455 | 173.639 | - 0.816 |

C-N-C-Bindungswinkel ($^{\circ}$):

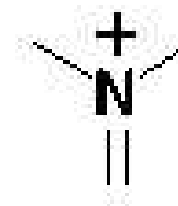
| Winkel | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -N-C ₃ | 109.985 | 109.683 | - 0.302 |
| C ₃ -N-C ₅ | 104.183 | 103.744 | - 0.439 |
| C ₃ -N-C ₄ | 133.852 | 133.953 | + 0.101 |
| C ₅ -N-C ₄ | 57.837 | 57.949 | + 0.112 |
| C ₄ -N-C ₁ | 115.961 | 116.098 | + 0.137 |
| C ₅ -N-C ₁ | 117.506 | 118.803 | + 1.297 |

Cinchona-
Iminium-
Kation:



C-N-Bindungslängen (Å) im Cinchona-Iminium-Kation:

| Bindung | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|---|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -N | 1.4973 | 1.4916 | - 0.0057 |
| C ₃ -N | 1.5029 | 1.4990 | - 0.0039 |
| C ₄ -N | 1.3137 | 1.3138 | + 0.0001 |
| Vergleichsmolekül NN-Dimethylmethyleniminium-Kation | | | |
| C=N | 1.2807 | 1.2812 | + 0.0005 |
| C-N | 1.4689 | 1.4561 | - 0.0128 |



C-C-Bindungslängen (Å) im Cinchona-Iminium-Käfig:

| Bindung | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|--------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -C ₈ | 1.5408 | 1.5360 | - 0.0048 |
| C ₃ -C ₉ | 1.5667 | 1.5652 | - 0.0015 |
| C ₄ -C ₅ | 1.4884 | 1.4874 | - 0.0010 |
| C ₅ -C ₆ | 1.5608 | 1.5580 | - 0.0028 |
| C ₆ -C ₇ | 1.5592 | 1.5590 | - 0.0002 |
| C ₈ -C ₇ | 1.5535 | 1.5515 | - 0.0020 |
| C ₉ -C ₇ | 1.5762 | 1.5866 | + 0.0104 |

C-C-Doppelbindungslänge (Å):

| System | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------|----------|-----------|-----------|
| Cinchona | 1.3256 | 1.3274 | + 0.0018 |
| Ethen | 1.3185 | 1.3148 | - 0.0037 |

Diederwinkel (°):

| Vgl.-System / Winkel | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|--|-----------|-----------|-----------|
| C ₁ -N-C ₃ -C ₄ | - 142.080 | - 142.140 | - 0.060 |
| Ammoniak | - 117.430 | - 113.520 | - 3.910 |
| NN-Dimethylmethylen- iminium-Kation | 180.0 | 177.059 | - 2.941 |

C-N-C-Bindungswinkel ($^{\circ}$):

| Winkel | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁ -N-C ₃ | 112.582 | 112.708 | + 0.126 |
| C ₃ -N-C ₄ | 113.424 | 113.487 | + 0.063 |
| C ₄ -N-C ₁ | 121.045 | 120.935 | - 0.110 |

Dipolmomente (Debye) der Cichona-Spezies bezogen auf den Schwerpunkt:

| Molekül | Gasphase ^a | in Wasser ^a | in Wasser ^b |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Cinchona-Kation | 3.71 | 5.16 | 5.29 |
| Cinchona-Iminium-Kation | 3.47 | 4.27 | 4.44 |

^a nach Geometrieoptimierung in der Gasphase

^b nach Geometrieoptimierung in Lösung

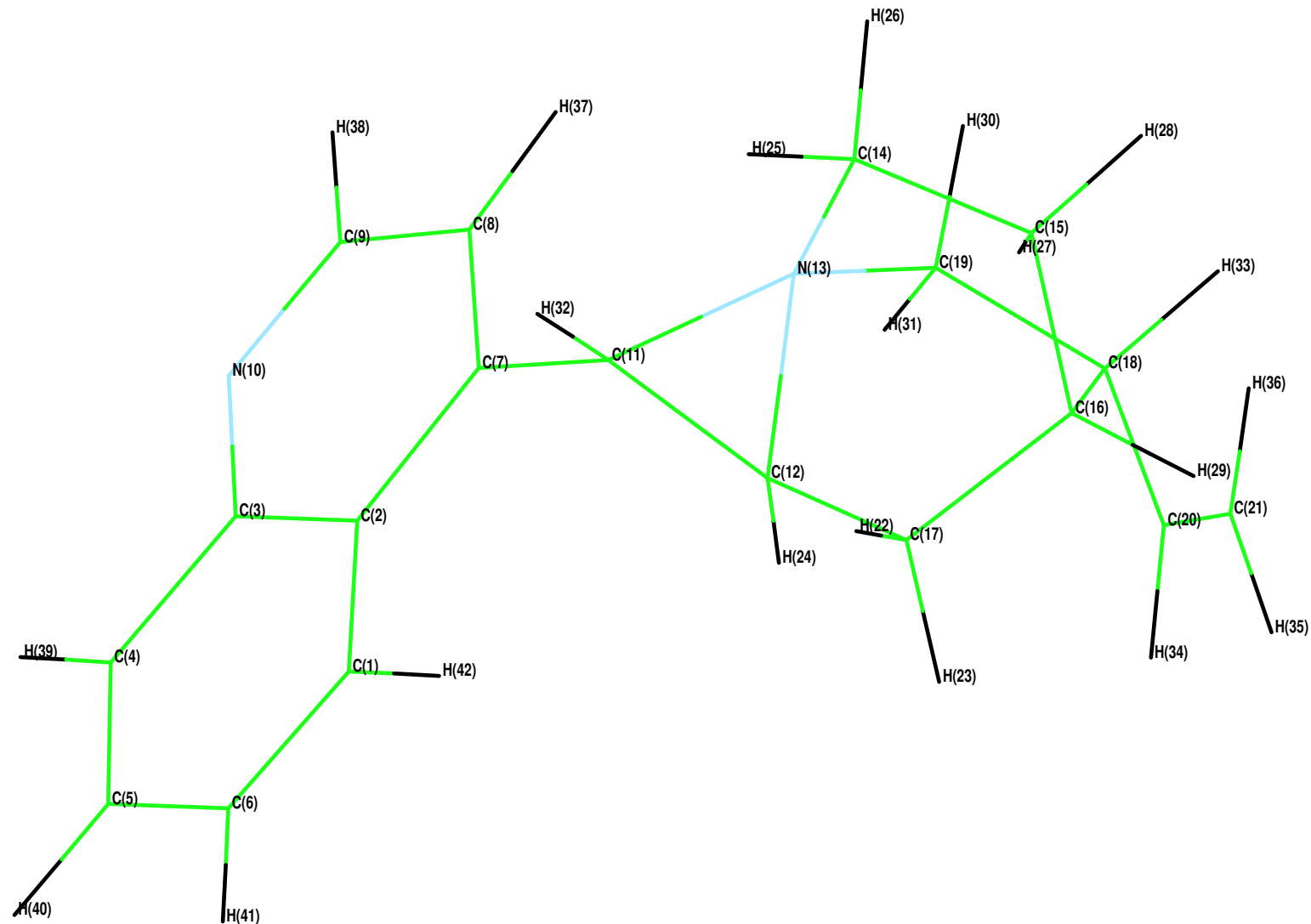
Gesamtenergien der Cinchona-Kationen:

| Molekül | Gesamtenergie E (Hartree) | | Differenz |
|-------------------------|-----------------------------|------------|------------------|
| | in der Gasphase | in Lösung | |
| Cinchona-Kation | - 77.89805 | - 77.91001 | - 7.51 kcal/mol |
| Cinchona-Iminium-Kation | - 77.92675 | - 78.00926 | - 51.78 kcal/mol |

Relative Stabilitäten (kcal/mol):

| Molekül | $E(\text{Cinchona-Iminium-Kation}) - E(\text{Cinchona-Kation})$ |
|-------------|---|
| in Gasphase | - 18.01 |
| in Lösung | - 62.28 |

Cinchona-Chinolin:



C-N-Bindungslängen (Å) im Cinchona-Chinolin:

| Bindung | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁₁ -N ₁₃ | 1.5223 | 1.5000 | - 0.0223 |
| C ₁₂ -N ₁₃ | 1.5520 | 1.5428 | - 0.0092 |
| C ₁₄ -N ₁₃ | 1.5148 | 1.5141 | - 0.0007 |
| C ₁₉ -N ₁₃ | 1.5056 | 1.5209 | + 0.0153 |

C-C-Bindungslängen (Å) im Cinchona-Chinolin:

| Bindung | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------------------------------|----------|-----------|-----------|
| C ₁₄ -C ₁₅ | 1.5405 | 1.5422 | + 0.0017 |
| C ₁₂ -C ₁₇ | 1.5178 | 1.5353 | + 0.0175 |
| C ₁₉ -C ₁₈ | 1.5753 | 1.5702 | - 0.0051 |
| C ₁₁ -C ₁₂ | 1.4764 | 1.4730 | - 0.0034 |
| C ₁₅ -C ₁₆ | 1.5454 | 1.5435 | - 0.0019 |
| C ₁₇ -C ₁₆ | 1.5667 | 1.5591 | - 0.0076 |
| C ₁₈ -C ₁₆ | 1.5749 | 1.5770 | + 0.0021 |

C-C-Doppelbindungslänge (Å) im Cinchona-Chinolin:

| System | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|----------|----------|-----------|-----------|
| Cinchona | 1.3262 | 1.3232 | - 0.0030 |
| Ethen | 1.3185 | 1.3148 | - 0.0037 |

Diederwinkel (°):

| Winkel | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|--|----------|-----------|-----------|
| C ₁₄ -N ₁₃ -C ₁₁ -C ₁₉ | 176.550 | 175.949 | - 0.601 |

C-N-C-Bindungswinkel ($^{\circ}$) im Cinchona-Chinolin:

| Winkel | Gasphase | in Wasser | Differenz |
|---|----------|-----------|-----------|
| C ₁₉ -N ₁₃ -C ₁₄ | 109.256 | 109.412 | + 0.156 |
| C ₁₄ -N ₁₃ -C ₁₂ | 117.256 | 117.300 | + 0.044 |
| C ₁₄ -N ₁₃ -C ₁₁ | 116.026 | 116.143 | + 0.117 |
| C ₁₂ -N ₁₃ -C ₁₁ | 57.394 | 57.887 | + 0.493 |
| C ₁₁ -N ₁₃ -C ₁₉ | 134.647 | 134.347 | - 0.300 |
| C ₁₂ -N ₁₃ -C ₁₉ | 103.775 | 103.540 | - 0.235 |

Vergleich der C-N-C-Bindungswinkel ($^{\circ}$) mit dem Modellsystem:

| entsprechender Winkel im | | Differenz in | |
|--------------------------|--------------------------|--------------|----------|
| Modellsystem | Cinchona-Chinolin-Kation | Gasphase | Wasser |
| C_1-N-C_3 | $C_{19}-N_{13}-C_{14}$ | - 0.729 | - 0.271 |
| C_3-N-C_5 | $C_{14}-N_{13}-C_{12}$ | + 13.073 | + 13.556 |
| C_4-N-C_5 | $C_{14}-N_{13}-C_{11}$ | - 17.826 | - 17.810 |
| C_5-N-C_4 | $C_{12}-N_{13}-C_{11}$ | - 0.443 | - 0.062 |
| C_4-N-C_1 | $C_{11}-N_{13}-C_{19}$ | + 18.386 | + 18.249 |
| C_5-N-C_1 | $C_{12}-N_{13}-C_{19}$ | - 13.731 | - 15.263 |

Dipolmoment (Debye) des Cinchona-Chinolins:

| | Gasphase ^a | in Wasser ^a | in Wasser ^b |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Cinchona-Chinolin-Kation | 7.83 | 20.61 | 20.62 |

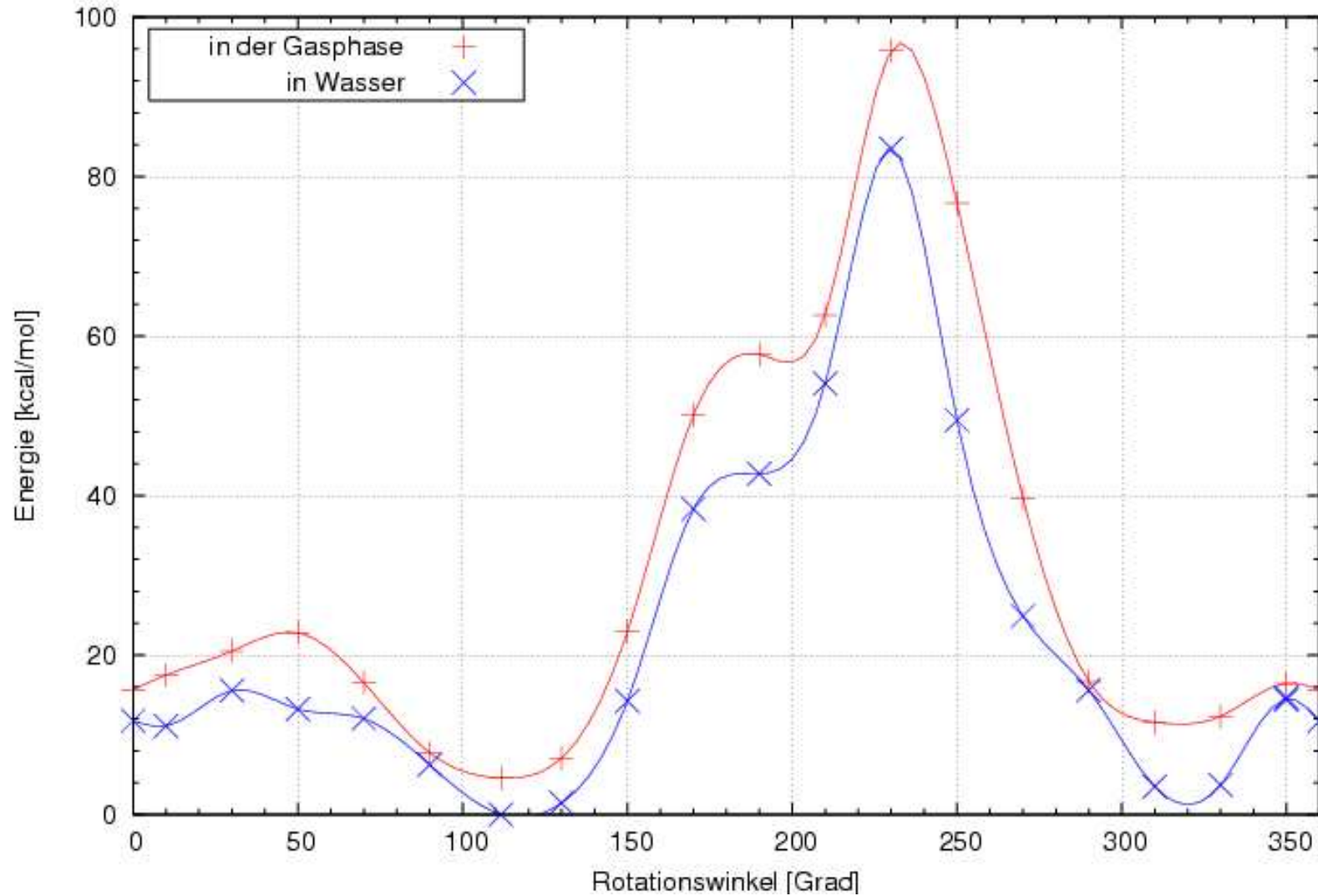
^a nach Geometrieoptimierung in der Gasphase

^b nach Geometrieoptimierung in Lösung

Energetik:

| Molekül | Gesamtenergie E (Hartree) | | Differenz (kcal/mol) |
|--------------------------|-----------------------------|-------------|----------------------|
| | in der Gasphase | in Lösung | |
| Cinchona-Chinolin-Kation | - 143.57973 | - 143.58703 | - 4.58 |

Rotationsbarriere des Chinolinrestes:



Zusammenfassung:

- Experimentelle Lösungsenergien können durch das verwendete Modell reproduziert werden.
- Lösungsmittelleffekte haben in den untersuchten Beispielen eher geringe Auswirkungen auf die Molekülstruktur.
- Größere Effekte hatte das Lösungsmittel in den untersuchten Beispielen auf
 - das Dipolmoment
 - * Die direkten Lösungsmittelleffekte auf das Dipolmoment waren deutlich größer als die indirekten.
 - die Energetik des gelösten Moleküls.

Vielen Dank