



**Theoretische Untersuchungen  
zur Nutzung quartärer Ammoniumkationen  
in Leitsalzen bei elektrochemischen Reduktionen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und  
Geowissenschaften der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Florian Mast  
geb. in Worms

Mainz, 2025



Diese Arbeit ist lizenziert unter einer CC BY 4.0 Lizenz. Weitere Informationen finden Sie unter <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

1. Gutachter: Prof. Dr. [REDACTED]

2. Gutachter: Prof. Dr. [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2025

D77

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2021 bis Juli 2025 am Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von Prof. Dr. [REDACTED] angefertigt.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken, die mich während der letzten vier Jahre bei der Arbeit an dieser Dissertation unterstützt und begleitet haben.

Zunächst danke ich Prof. Dr. [REDACTED] für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit unter seiner Betreuung zu schreiben. Seine Ideen und Anregungen sowie die vielen fachlichen Diskussionen über meine Arbeit haben mich stets inspiriert und in überaus großem Maße dazu beigetragen, mein Wissen zu erweitern und meine Projekte zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen. Er hatte darüber hinaus immer ein offenes Ohr für Anliegen aller Art und mich auch in schwierigen Phasen meiner Arbeit unterstützt. Der vertrauensvolle Umgang miteinander, die lockere Atmosphäre und die vielen Freiheiten, die ich bei der Arbeit an meiner Dissertation genießen durfte, haben mir die Arbeit sehr erleichtert und mir viel Freude bereitet.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. [REDACTED], ohne den die Ideen zu den Projekten, die dieser Dissertation zugrunde liegen, nicht entstanden wären. Seine Bereitschaft dafür, auch neue Wege zu gehen, öffnete mir die Tür zu meiner Promotion und die intensiven Diskussionen mit ihm haben meinen Wissenshorizont enorm erweitert.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. [REDACTED] für die enge und fruchtbare Zusammenarbeit bedanken. Seine Ideen, seine fachliche Expertise und sein starkes Engagement haben maßgeblich zum Erfolg der Projekte beigetragen, über deren Ergebnisse diese Dissertation berichtet. In diesem Zusammenhang danke ich auch Dr. [REDACTED] und Dr. [REDACTED], die ebenfalls in den Arbeiten an diesen Projekten involviert waren. Weiterhin danke ich [REDACTED] für die Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen seines Forschungspraktikums und seiner Masterarbeit. Seine Ergebnisse leisteten einen wichtigen Beitrag zur Zuverlässigkeit der Ergebnisse dieser Dissertation. Auch darüber hinaus war er als mein Bürokollege stets ein guter Gesprächspartner und sorgte für Abwechslung im Arbeitsalltag.

Ich danke auch allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie. Die offene Atmosphäre und die vielen ernsthaften und humorvollen Gespräche über alle möglichen Themen haben allzeit für eine angenehme Umgebung gesorgt, in der ich mich stets wohlfühlte. Die Hilfsbereitschaft in der Gruppe war immer groß und ich konnte mich jederzeit auf Unterstützung verlassen. In diesem Rahmen gilt mein Dank besonders auch Prof. Dr. [REDACTED], der als Leiter des Arbeitskreises einen großen Anteil an der positiven Arbeitsatmosphäre und damit auch am Gelingen meiner Dissertation hatte.

Zuletzt möchte ich den größten Dank an meine Familie richten, die mich in der Zeit meines Studiums und meiner Promotion stets unterstützt und mir den Rücken freigehalten hat. Ohne sie hätte ich diesen Weg nicht bestreiten können.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Synthetische organische Elektrochemie . . . . .	5
2.1.1. Die elektrochemische Zelle . . . . .	5
2.1.2. Leitsalze . . . . .	7
2.1.3. Die elektrochemische Doppelschicht . . . . .	7
2.1.4. Elektronentransfer . . . . .	10
2.1.5. Relevante Eigenschaften für die Funktion von Leitsalzen . . . . .	12
2.1.6. Auswirkungen der Leitsalze in elektrochemischen Reduktionen . . . . .	15
2.2. Grundlagen der quantenchemischen Methoden . . . . .	19
2.2.1. Quantenmechanische Grundlagen . . . . .	19
2.2.2. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	20
2.2.3. Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften . . . . .	29
2.2.4. Behandlung von Lösungsmittelleffekten . . . . .	36
2.3. Konzepte weiterführender Berechnungen . . . . .	42
2.3.1. Konformerensuche . . . . .	42
2.3.2. Berechnung von Redoxpotentialen . . . . .	44
2.3.3. Berechnung von Reorganisationsenergien . . . . .	46
2.3.4. Chemoinformatische Methoden . . . . .	47
2.4. Statistische Methoden . . . . .	48
2.4.1. Standardisierung eines Datensets . . . . .	48
2.4.2. Hauptkomponentenanalyse . . . . .	49
2.4.3. Lineare Regression . . . . .	50
2.4.4. Permutationsbasierte Feature-Wichtigkeit . . . . .	51
<b>3. Rechentechnisches Vorgehen und Details</b>	<b>53</b>
3.1. Auswahl der quartären Ammoniumkationen und Vorbereitung der Eingabedaten . . . . .	53
3.2. Ablauf und Details der quantenchemischen Berechnungen . . . . .	55
3.2.1. Konformerensuche und Geometrieoptimierung . . . . .	55
3.2.2. Elektronische und elektrische Eigenschaften . . . . .	56
3.2.3. Thermodynamische Eigenschaften . . . . .	56
3.2.4. Allgemeine und Lösungs-spezifische Eigenschaften . . . . .	57
3.2.5. Berechnungen am reduzierten Kation . . . . .	57
3.2.6. Berechnungen am oxidierten Kation . . . . .	58
3.2.7. Berechnung zusätzlicher Energiewerte . . . . .	58
3.3. Automatisierung der Berechnungen . . . . .	58
3.4. Berechnungen zu weiteren Molekülen . . . . .	60

3.5. Durchführung der Analysen . . . . .	60
<b>4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen</b>	<b>61</b>
4.1. Kategorisierung der Kationen . . . . .	61
4.2. Thermodynamische Stabilität . . . . .	63
4.2.1. Reduktionspotential . . . . .	63
4.2.2. Oxidationspotential . . . . .	65
4.2.3. Elektrochemisches Fenster . . . . .	66
4.2.4. Korrelationen der Redoxpotentiale mit verwandten Größen . . . . .	66
4.3. Kinetische Stabilität . . . . .	70
4.3.1. Reorganisationsenergien . . . . .	70
4.3.2. Huang-Rhys-Faktoren . . . . .	72
4.4. Zusammenhang mit experimentellen Daten . . . . .	73
<b>5. Vergleich und Interpretation der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen</b>	<b>77</b>
5.1. Verteilungen der Eigenschaften . . . . .	77
5.2. Details der elektronischen Eigenschaften . . . . .	80
5.3. Eigenschaftsänderungen bei Reduktion . . . . .	84
5.4. Korrelationen zwischen den Eigenschaften . . . . .	86
5.4.1. Korrelationen mit dem Reduktionspotential . . . . .	87
5.4.2. Korrelationen mit der Reorganisationsenergie . . . . .	89
<b>6. Wahl des richtigen Leitsalzes</b>	<b>91</b>
6.1. Zusammenhang zwischen Ausbeuten und Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen . . . . .	91
6.2. Hauptkomponentenanalyse der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen . . . . .	93
6.2.1. Bedeutung der Hauptkomponenten . . . . .	94
6.2.2. Analyse der Feature-Wichtigkeit . . . . .	96
6.2.3. Lage der quartären Ammoniumkationen in den Hauptkomponenten . . . . .	98
6.2.4. Zusammenhang zwischen Hauptkomponenten und experimentellen Daten . . . . .	99
6.3. Lineare Regression für die Vorhersage der Ausbeuten . . . . .	101
6.4. Tool zur Auswahl quartärer Ammoniumkationen aus der Hauptkomponentenanalyse . . . . .	104
6.5. Chemoinformatische Modelle für die Vorhersage der Ausbeuten . . . . .	106
6.5.1. Zusammenstellung der chemoinformatischen Modelle . . . . .	106
6.5.2. Hauptkomponentenanalyse der chemoinformatischen Modelle . . . . .	107
6.5.3. Vorhersage der Ausbeuten mit den chemoinformatischen Modellen . . . . .	109
6.6. Vergleich der vorhergesagten Ausbeuten . . . . .	111
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
<b>A. Anhang: Rechentechnische Details</b>	<b>119</b>
A.1. Konformerensuche und Geometrieoptimierung . . . . .	119
A.2. Berechnung der Eigenschaften . . . . .	120
A.3. Berechnungen für die reduzierten und oxidierten Kationen . . . . .	120

<b>B. Anhang: Analyse der Stabilität der Kationen</b>	<b>121</b>
B.1. Eigenschaften der Lösungsmittel . . . . .	121
<b>C. Anhang: Wahl des richtigen Leitsalzes</b>	<b>123</b>
C.1. Zusammenhang zwischen Eigenschaften der QAKs und den Ausbeuten .	123
C.2. Informationen zum quantenchemischen PCA-Modell . . . . .	126
C.3. Informationen zum QC-Modell zur Vorhersage der Ausbeuten . . . . .	130
C.4. Informationen zu den chemoinformatischen Modellen . . . . .	131
<b>Literatur</b>	<b>139</b>



# Abkürzungen

<b>AO</b>	Atomorbital
<b>CID</b>	Compound ID
<b>COSMO</b>	Conductor-like Screening Model
<b>COSMO-RS</b>	Conductor-like Screening Model for Real Solvents
<b>CP-SCF</b>	gekoppelte gestörte Gleichung des selbstkonsistenten Feldes (coupled perturbed self-consistent field)
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DMA</b>	Dimethylacetamid
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>EA</b>	Elektronenaffinität
<b>GGA</b>	generalisierte Gradientennäherung (generalized gradient approximation)
<b>HFIP</b>	Hexafluorisopropanol
<b>HOMO</b>	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
<b>IP</b>	Ionisationspotential
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LCAO</b>	Linearkombination von Atomorbitalen (linear combination of atomic orbitals)
<b>LDA</b>	lokale Dichtenäherung (local density approximation)
<b>logP</b>	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
<b>LUMO</b>	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
<b>MD</b>	Molekulardynamik
<b>MeCN</b>	Acetonitril
<b>MO</b>	Molekülorbital
<b>MTD</b>	Metadynamik
<b>PC</b>	Hauptkomponente (principal component)
<b>PCA</b>	Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis)
<b>PFI</b>	permutationsbasierte Featurewichtigkeit (permutation feature importance)
<b>QAK</b>	quartäres Ammoniumkation
<b>QC</b>	Quantenchemie
<b>QSPR</b>	Quantitative Struktur-Eigenschaftsbeziehung (quantitative structure-property relationship)
<b>RI</b>	Resolution of the Identity
<b>RMSD</b>	Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (root mean square deviation)

<b>SASA</b>	für das Lösungsmittel zugängliche Oberfläche (solvent-accessible surface area)
<b>SCF</b>	Methode des selbstkonsistenten Feldes (self-consistent field)
<b>SG</b>	Schrödingergleichung
<b>SMILES</b>	Simplified Molecular Input Line Entry System
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran

# 1. Einleitung

Wie im alltäglichen Leben kommt auch in der Wissenschaft und im Speziellen in der Chemie der Nachhaltigkeit eine immer größere Bedeutung zu. Im Rahmen der globalen Wirtschaft ist die chemische Industrie ein bedeutender Akteur, der für die Herstellung verschiedenster Produkte und Materialien verantwortlich ist, die unverzichtbar für den modernen Lebensstil sind. Konventionelle chemische Synthesen sind jedoch oft mit erheblichen negativen Auswirkungen auf die Umwelt verbunden, darunter fallen unter anderem ein starker Ressourcenverbrauch, die Erzeugung (toxischer) Abfälle und ein hoher Energieverbrauch.<sup>[1]</sup> Aus diesem Grund wurde der Bereich der *Grünen Chemie* ins Leben gerufen, der den mit diesen Problematiken verbundenen Herausforderungen begegnet. Er beschäftigt sich dahingehend mit der Entwicklung und Anwendung neuer chemischer Prozesse und leistet so einen Beitrag zur Reduktion der schädlichen Umweltauswirkungen. In diesem Rahmen wurden zwölf Prinzipien ausgearbeitet, die als Grundlage für die Anstrengungen zur Transformation chemischer Prozesse hin zur Nachhaltigkeit dienen.<sup>[2-4]</sup> Darin wird beispielsweise gefordert, dass die Einsatzmöglichkeit erneuerbarer Rohstoffe als Ausgangsmaterialien untersucht wird oder Methoden entwickelt werden, welche das Entstehen von Abfällen in Form von Nebenprodukten vermeiden.<sup>[5,6]</sup> Insbesondere gilt dies auch im Bereich der pharmazeutischen Chemie, wo gängige Standardmethoden durch nachhaltigere Verfahren ersetzt werden oder werden sollen.<sup>[7]</sup>

Ein besonderes Augenmerk liegt in der grünen Chemie auf dem Ersatz giftiger Substanzen, welche im Rahmen von Redoxreaktionen als Oxidations- oder Reduktionsmittel eingesetzt werden. Als unkonventionellere und umweltfreundlichere Alternative bietet sich hier der direkte Einsatz von Elektronen als Reagenz an, die bei Nutzung erneuerbarer Energien zur Stromerzeugung nachhaltig sind und quasi unbegrenzt zur Verfügung stehen. Dieser Teilbereich der Chemie wird allgemein als *Elektrochemie* bezeichnet. Bei der Nutzung von Elektronen zur Synthese organischer Moleküle spricht man auch von *organischer Elektrosynthese*. Neben dem Ersatz toxischer Chemikalien erfüllen elektrochemische Reaktionen auch einen Großteil der weiteren oben erwähnten Prinzipien der grünen Chemie. So wird beispielsweise durch den Wegfall von Ingredienzen die Entstehung zusätzlichen Abfalls am Ende einer Reaktion vermieden. Ebenso werden enorme Mengen an Energie gespart, indem Reaktionen, die auf herkömmliche Weise höhere Temperaturen erfordern, bei Raumtemperatur durchgeführt werden können.<sup>[8]</sup> Das Interesse an diesem Forschungsfeld ist innerhalb des letzten Jahrzehnts stark angestiegen, wobei ein breites Spektrum an Reaktionen mithilfe von Elektronen durchgeführt und dabei auch neue Reaktionswege entdeckt wurden.<sup>[9-14]</sup> Ähnlich wie bei regulären chemischen Synthesen sind bei elektrochemischen Reaktionen geeignete Reaktionsbedingungen elementar, um die gewünschten Resultate zu erzielen. Zu den gewöhnlichen Parametern wie Temperatur, Lösungsmittel und Substratkonzentration kommen nun einige weitere hinzu. So muss das Potential, das an der Lösung anliegt, eingestellt werden, was eng mit der Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials verbunden ist.<sup>[15]</sup> Ebenso kommt dem Leitsalz, welches ein

## 1. Einleitung

wesentlicher Bestandteil der Elektrolytlösung ist, eine entscheidende Rolle zu. Es ist nämlich für den Ladungstransport in der Lösung verantwortlich,<sup>[16]</sup> verhindert Korrosion an den Elektroden<sup>[17]</sup> und sorgt für den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an den Elektroden, die – auch wenn das physikalische Prinzip dahinter bislang nicht vollständig verstanden ist – für elektrochemische Reaktionen von großer Bedeutung ist.<sup>[18–20]</sup> Physikalisch gesehen ist der wichtigste Prozess bei elektrochemischen Synthesen der Elektronentransfer zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Reaktionssubstrat, für den einige Theorien und Modelle existieren.<sup>[21,22]</sup> Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Elektronentransfer eingehend untersucht.<sup>[23,24]</sup>

Von den unterschiedlichen Reaktionen, die im Rahmen der organischen Elektrosynthese von Bedeutung sind, stehen in dieser Arbeit die elektrochemischen Reduktionen im Vordergrund. Werden solche Reaktionen auf herkömmliche Weise durchgeführt, müssen oftmals hochreaktive Substanzen wie Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel eingesetzt werden, die mit Vorsicht behandelt werden müssen und eine geringe Atomökonomie aufweisen.<sup>[7,25]</sup> Der Ersatz dieser Reduktionsmittel durch Elektronen ist daher ein erstrebenswertes Ziel, was auch durch die Vielfalt an Reaktionen belegt wird, die auf diese Art bereits durchgeführt wurden. So wurde in letzter Zeit die Alkinylierung von Aldehyden untersucht,<sup>[26]</sup> ebenso wie die Kopplung von Alkylgruppen an Benzonnitrile,<sup>[27]</sup> die Hydrierung von Azobenzolen<sup>[28]</sup> und die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu verschiedenen anderen Substanzen.<sup>[29]</sup> Die Optimierung solcher Reaktionen ist ebenfalls ein wichtiges Forschungsgebiet, in dem noch einige Fragen offen sind.

Konkret ist im Hinblick auf die Optimierung von Reaktionsparametern der Einfluss des Leitsalzes auf die unterschiedlichen Reduktionen zu nennen.<sup>[30]</sup> Während der anionische Teil des Leitsalzes in der Regel keinen großen Einfluss auf eine solche Reaktion hat, was unter anderem auch in den bereits genannten Studien gezeigt wurde,<sup>[26–28,31]</sup> ist die Situation für die Kationen anders. Verschiedene Studien zeigen, dass diese erheblichen Einfluss auf elektrochemische Reduktionen haben können, beispielsweise indem die erzielten Ausbeuten vom verwendeten Leitsalzkation abhängen oder die Stereochemie der Produkte beeinflusst wird.<sup>[31–35]</sup> Zu den am häufigsten verwendeten Leitsalzkationen gehören quartäre Ammoniumkationen (QAKs), welche generell ein breites Anwendungsspektrum aufweisen<sup>[36,37]</sup> und deren physikalische Eigenschaften bereits eingehend untersucht wurden.<sup>[38–42]</sup>

Die vorigen Ausführungen zeigen, dass die Wahl eines geeigneten Leitsalzes für die Durchführung elektrochemischer Reaktionen von großer Bedeutung ist. Trotz der Tatsache, dass es bereits Ansätze für eine vereinfachte Auswahl des Leitsalzes gibt,<sup>[43]</sup> wird dieser Aspekt bei elektrochemischen Reaktionen häufig vernachlässigt. Ein Grund dafür ist der erhebliche experimentelle Aufwand, mit dem eine Optimierung des Leitsalzes einhergeht. Gängige Optimierungsstrategien wie die Bayes'sche Optimierung<sup>[44]</sup> oder die statistische Versuchsplanung<sup>[45–47]</sup> sind zwar für die Verfeinerung kontinuierlicher Parameter wie der Temperatur oder der Konzentration von Reaktionssubstraten geeignet, jedoch nicht für die Optimierung diskreter Parameter wie der Wahl des Leitsalzes. Für jedes Molekül, das potentiell als Leitsalz infrage kommt, müsste daher ein separates Experiment durchgeführt werden.

Um den hohen Aufwand für die experimentelle Optimierung des Leitsalzes zu umgehen, widmet sich diese Arbeit einem Ansatz, der die Optimierung des Leitsalzes von der theoretischen Seite aus angeht. Dazu müssen jedoch zunächst einige Aspekte abgewogen werden. Um einen möglichst umfassenden Überblick über die Eignung eines Leitsalzes zu erhalten, sollte der

Ansatz eine möglichst breite Datenbasis abdecken und somit nur wenige Einschränkungen für die zu untersuchenden Moleküle aufweisen. Damit der Datensatz dennoch nicht zu groß gerät, wurde bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zwar eine Beschränkung auf QAKs als geläufigste Klasse von Leitsalzkativen eingeführt, von diesen aber mit über 6000 verschiedenen Verbindungen eine große Menge untersucht. Eine weitere Abschätzung muss bezüglich der zu berechnenden Größen und den dabei verwendeten Methoden getroffen werden. Zur Beschreibung der QAKs wurden daher insgesamt 17 verschiedene Eigenschaften ausgewählt, die im Rahmen der Nutzung als Leitsalzkativen von Bedeutung sein können. Wegen der großen Zahl an zu untersuchenden Molekülen ist es nicht möglich, alle Eigenschaften mittels hochgenauen quantenchemischen Methoden, welche tendenziell lange Rechenzeiten verursachen, zu berechnen. Aus diesem Grund muss auf günstigere Methoden zurückgegriffen werden, was im Rahmen dieser Arbeit mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) geschieht. Mit den Ergebnissen dieser Berechnungen sollen einerseits grundsätzliche Aussagen über die Eignung eines QAK als Leitsalzkativen getroffen werden, andererseits bieten diese einen Ansatzpunkt, um kontinuierliche Variablen für die Optimierungsstrategien zur Verfügung stellen zu können. Durch die Anwendung von Methoden aus dem Bereich des maschinellen Lernens, das schon bei anderen Aspekten der Elektrochemie erfolgreich eingesetzt wurde,<sup>[48]</sup> können die Ergebnisse anschließend möglicherweise so aufbereitet werden, dass ein idealer Ausgangspunkt für die Optimierung des Leitsalzes erreicht wird.

Die durchgeführten Untersuchungen erfordern interdisziplinäre Methoden aus verschiedenen Teilgebieten der Chemie und Datenanalyse. Aus dem Bereich der Chemie sind dies vor allem die Elektrochemie und die theoretische Chemie, wobei in diesem Fall insbesondere die DFT und die darauf basierenden Berechnungen der Eigenschaften von Molekülen relevant sind. Darüber hinaus werden Methoden aus der Statistik und dem maschinellen Lernen genutzt. Die detaillierte Behandlung dieser Themen erfolgt in Kapitel 2.

Die Durchführung aller benötigten Rechnungen erfordert die Nutzung verschiedener Programme und Einstellungen, die im Vorfeld festgelegt werden müssen. Dabei ist auch die Reihenfolge der Rechnungen von Bedeutung, da einige davon auf den Ergebnissen anderer aufbauen. Um die Berechnungen für die große Anzahl von Molekülen durchzuführen und zu organisieren, ist dabei ein automatisierter Workflow sinnvoll. Weiterhin werden für die Analysen Tools und Programme benötigt, welche die Ergebnisse der Rechnungen aufbereiten und auswerten können. All diese Aspekte werden in Kapitel 3 zusammengefasst dargestellt.

Die Auswertung der Ergebnisse gliedert sich in insgesamt drei Teile. Zunächst wird in Kapitel 4 die elektrochemische Stabilität der QAKs untersucht. Dabei wird separat auf die relevanten thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften in Form der Redoxpotentiale und der Reorganisationsenergien eingegangen. Ausgehend davon wird die Eignung der QAKs als Leitsalzkativen diskutiert. Im Anschluss daran werden die daraus erhaltenen Erkenntnisse in Relation zu den Ergebnissen aus drei Beispielreaktionen gesetzt, um die Vorhersagekraft der theoretischen Ergebnisse zu überprüfen.

Daran schließt sich in Kapitel 5 die Diskussion weiterer Eigenschaften der QAKs an, die für deren Eignung als Leitsalzkativen potentiell von Bedeutung sind. In diesem Zusammenhang werden die Größenordnungen der berechneten Eigenschaften diskutiert und auf ihre Plausibilität untersucht. Es erfolgt außerdem eine genauere Analyse der elektronischen Eigenschaften der QAKs, wobei auch deren Orbitalstruktur näher untersucht wird. Weiterhin wird betrachtet,

## 1. Einleitung

wie sich verschiedene Eigenschaften der QAKs bei deren Reduktion verhalten und wie die einzelnen Eigenschaften in Zusammenhang miteinander stehen.

Im darauf folgenden Kapitel 6 wird auf ein generelles Vorgehen hingearbeitet, mit welchem die Wahl eines geeigneten Leitsalzes für eine elektrochemische Reaktion getroffen werden kann. Dazu werden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel genutzt, um über eine Hauptkomponentenanalyse (*engl.*: principal component analysis, PCA) und überwachte lineare Regression ein Modell zu entwickeln, das die Eignung eines QAK als Leitsalzkation vorhersagen kann. Die Anwendbarkeit dieses Modells wird anhand der bereits erwähnten drei Beispielreaktionen überprüft. Zum Vergleich wird schließlich die Vorhersagekraft des Modells mit insgesamt drei anderen Modellen verglichen. Diese werden auf Basis verschiedener Deskriptoren aus der Chemoinformatik erstellt, für die im Allgemeinen wesentlich weniger Rechenzeit benötigt wird als für die quantenchemische Berechnung der Eigenschaften.

Zuletzt werden die Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche weiterführende Untersuchungen gegeben.

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Behandlung elektrochemischer Problemstellungen mittels Methoden der Computerchemie erfordert Kenntnisse in verschiedenen Bereichen der Chemie. Zum einen wird ein grundlegendes Verständnis der organischen Elektrochemie benötigt, um die relevanten Vorgänge zu verstehen und die Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf entsprechende chemische Reaktionen bewerten zu können. Zum anderen ist ein umfangreiches Wissen über die Methoden der Computerchemie, im Speziellen der theoretischen Chemie, notwendig, um geeignete Methoden zur Berechnung elektrochemisch relevanter Eigenschaften von Molekülen auszuwählen und anzuwenden. Da die Ergebnisse der Berechnungen darüber hinaus statistisch ausgewertet werden sollen, wobei auch Methoden des maschinellen Lernens zum Einsatz kommen, ist hier ebenfalls ein gewisses Maß an Kenntnissen erforderlich. Dieses Kapitel soll daher einen Überblick über die für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen geben.

### 2.1. Synthetische organische Elektrochemie

Die synthetische organische Elektrochemie ist ein Teilgebiet der Elektrochemie, das elektrischen Strom als treibende Kraft für die gezielte Synthese organischer Verbindungen nutzt. In den folgenden Abschnitten werden die grundlegenden Aspekte dieser Technik beleuchtet. Zunächst wird dabei auf den allgemeinen Aufbau einer elektrochemischen Zelle eingegangen; anschließend erfolgt eine detailliertere Behandlung der im Fokus dieser Arbeit stehenden Leitsalze als zentrale Komponente der Reaktionslösung. Danach werden zwei der wichtigsten physikalischen Prozesse in der elektrochemischen Zelle betrachtet, die beide durch das Leitsalz beeinflusst werden: die Bildung der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche und der Elektronentransfer zwischen Elektrode und Reaktionssubstrat. Im Anschluss daran wird erläutert, welche Eigenschaften der Leitsalze für den Ablauf elektrochemischer Reaktionen – insbesondere im Hinblick auf die beiden genannten Prozesse – von Bedeutung sind. Abschließend werden einige Beispielstudien vorgestellt, die die Auswirkungen verschiedener Leitsalze auf spezifische Reaktionen experimentell untersuchen.

#### 2.1.1. Die elektrochemische Zelle

Die organische Elektrosynthese unterscheidet sich in mehreren Aspekten von konventionellen organischen Synthesen. Der auffälligste Unterschied liegt im experimentellen Aufbau, der zusätzliche Komponenten umfasst. Zum einen sind dies zwei oder drei Elektroden, welche in die Reaktionslösung eingetaucht werden, zum anderen eine Spannungsquelle, meist in Form eines Potentiostaten, die die Elektroden verbindet.<sup>[49]</sup> Das Elektrodenmaterial beeinflusst die elektrochemischen Reaktionen dabei maßgeblich. Häufig verwendete Materialien sind

## 2. Theoretische Grundlagen

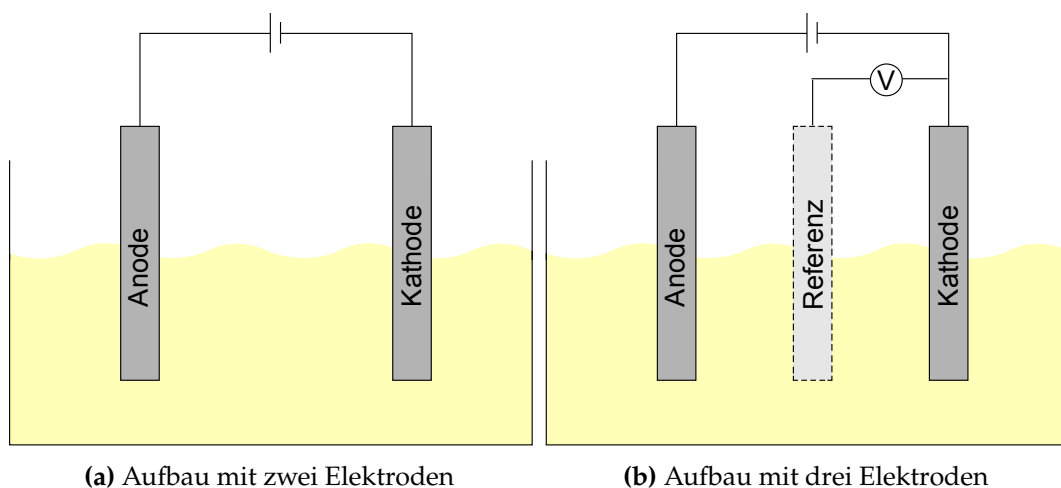
Edelmetalle, Graphit oder auch oberflächenmodifizierte, kostengünstigere Materialien wie Stahl.<sup>[50]</sup> Diese müssen sowohl elektrisch leitfähig als auch gegenüber elektrochemischer Zersetzung stabil sein. Ebenso spielt die Größe und die Beschaffenheit der Oberfläche der Elektroden eine wichtige Rolle bei den Reaktionen.<sup>[16]</sup>

Die Spannungsquelle legt ein elektrisches Potential zwischen den Elektroden an, das als Triebkraft für die elektrochemischen Reaktionen dient. Bei einem Versuchsaufbau mit zwei Elektroden werden diese dabei gegensätzlich geladen (Abbildung 2.1a). An der positiv geladenen Anode erfolgen Oxidationen, während an der negativ geladenen Kathode Reduktionen stattfinden.<sup>[10]</sup> Bei den in dieser Arbeit betrachteten elektrochemischen Reduktionen fungiert die Kathode als Arbeitselektrode, da an ihr die Hauptreaktion abläuft. Die Anode dient in diesem Fall als Gegenelektrode, an der gleichzeitig eine oxidative Nebenreaktion erfolgt.<sup>[51]</sup> Für Reaktionen, die eine präzise Potentialeinstellung erfordern, wird eine zusätzliche Elektrode verwendet: die Referenzelektrode. Sie liefert dem Potentiostaten ein stabiles Referenzpotential, anhand dessen das Potential an der Arbeitselektrode eingestellt wird (Abbildung 2.1b). In diesem Fall übernimmt die Gegenelektrode die Funktion einer Hilfselektrode. Ihre Hauptaufgabe besteht darin, durch eine Nebenreaktion den Ladungsausgleich in der Reaktionslösung sicherzustellen.<sup>[49]</sup>

Über die Reaktionslösung sind die Elektroden miteinander verbunden, wodurch ein geschlossener Stromkreis entsteht. Die Stromstärke  $I$  hängt gemäß dem Ohm'schen Gesetz nach Gleichung 2.1 direkt vom Widerstand  $R$  bzw. der Leitfähigkeit der Reaktionslösung ab,<sup>[16]</sup> wobei  $U$  die angelegte Spannung ist.

$$I = \frac{U}{R} \quad (2.1)$$

Eine hohe ionische Leitfähigkeit reduziert den Widerstand und ermöglicht einen effizienteren Ladungstransport, was den Stoffumsatz beschleunigt.<sup>[52]</sup> Die ionische Leitfähigkeit wird maßgeblich durch den Elektrolyten bestimmt, der aus dem Lösungsmittel und dem gelösten Leitsalz besteht.<sup>[10]</sup> In der Regel werden polare, aprotische Lösungsmittel genutzt, in welchen die Substrate der jeweiligen Reaktion und das Leitsalz gut gelöst werden können.<sup>[16,50]</sup> Letztere



**Abbildung 2.1.:** Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle für Reduktionen. Über eine Spannungsquelle sind Anode und Kathode jeweils miteinander verbunden. Bei dem Aufbau mit drei Elektroden wird das Potential zwischen der Kathode und einer Referenzelektrode gemessen.

sind dabei von enormer Wichtigkeit bei der Durchführung elektrochemischer Synthesen, was in Abschnitt 2.1.2 näher erläutert wird.

### 2.1.2. Leitsalze

Leitsalze sind Additive, die elektrochemischen Synthesen zugesetzt werden, um mehrere Parameter der Reaktionslösung gezielt zu steuern. Sie erhöhen die Leitfähigkeit der Reaktionslösung, indem sich die gelösten Ionen unter dem Einfluss des an den Elektroden angelegten Potentials bewegen. Dieser Ladungstransport unterstützt den elektrischen Stromfluss. Je höher die Konzentration des Leitsalzes ist, desto mehr Ladungen sind in der Lösung vorhanden und desto höher ist daher auch die Leitfähigkeit der Lösung.<sup>[53]</sup>

Die Löslichkeit des Leitsalzes im Lösungsmittel ist damit ein entscheidender Faktor für die elektrochemische Effizienz. Sowohl für die am häufigsten verwendeten polaren, aprotischen Lösungsmittel wie Acetonitril, als auch für protische Lösungsmittel wie Hexafluoroisopropanol dürfen unpolare Anteile innerhalb der Ionen des Leitsalzes folglich nicht überwiegen.

Ein Leitsalz sollte chemisch und elektrochemisch stabil sein. Bei anodischen Oxidationen muss das Anion eine höhere Oxidationsstabilität als das Reaktionssubstrat aufweisen. Analog dazu sollte bei kathodischen Reduktionen das Kation möglichst inert gegenüber Reduktion sein.<sup>[51]</sup> Als Kation kommen daher neben den Alkali- und Erdalkalimetallionen vor allem QAKs infrage.<sup>[16]</sup> Oftmals genutzte Anionen sind Hexafluorophosphat und Tetrafluoroborat. Perchlorate besitzen zwar ebenfalls günstige elektrochemische Eigenschaften, sind jedoch stark oxidierend und explosiv, weshalb sie heute kaum noch verwendet werden.<sup>[10]</sup> In bestimmten Reaktionen dient das Leitsalz nicht nur als passives Additiv, sondern als aktives Reagenz oder Mediator. In solchen Fällen ist die chemische Stabilität nicht zwingend erforderlich.<sup>[54]</sup>

Neben der Leitfähigkeit der Lösung beeinflussen Leitsalze auch die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche. Diese Wechselwirkungen spielen eine zentrale Rolle in elektrochemischen Synthesen und werden in Abschnitt 2.1.3 detaillierter behandelt.

### 2.1.3. Die elektrochemische Doppelschicht

Die Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt ist der zentrale Bereich der elektrochemischen Zelle, da hier die elektrochemischen Reaktionen ablaufen.<sup>[53]</sup> Am Beispiel der Kathode wird im Folgenden näher auf die zugehörigen Abläufe und Eigenschaften eingegangen.

Das angelegte Potential beeinflusst das chemische Gleichgewicht der Reaktionslösung und führt zur Ausbildung einer Ladungstrennung an der Elektrodenoberfläche. Durch die negative Ladung der Kathode wird ein elektrisches Feld erzeugt, das positiv geladene Kationen anzieht, wodurch sich diese an der Oberfläche anhäufen und die elektrochemische Doppelschicht bilden. Die elektrochemische Doppelschicht kann als Plattenkondensator betrachtet werden: Die Kathode bildet eine der Platten, während die durch elektrostatische Wechselwirkungen angezogenen Kationen das Gegenstück darstellen.<sup>[55]</sup>

Trotz intensiver Forschung seit dem 19. Jahrhundert<sup>[19]</sup> existiert bis heute kein universelles Modell zur vollständigen Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht.<sup>[18]</sup> Es gibt zwar

einige Modelle, die eine gute Beschreibung der Doppelschicht liefern, diese sind jedoch in der Regel spezifisch auf verschiedene Elektrodenmaterialien oder bestimmte Substanzklassen in der Reaktionslösung abgestimmt.<sup>[19,20]</sup> Eine grundlegende und für die Zwecke dieser Arbeit ausreichende phänomenologische Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht liefern drei einfache, aufeinander aufbauende Modelle. Diese bilden auch die Grundlage für alle weiterführenden Modelle und werden daher im Folgenden erläutert.

- **Helmholtz-Modell**

Im Helmholtz-Modell<sup>[56]</sup> basiert die Bildung der Doppelschicht ausschließlich auf der Coulombkraft zwischen Kathode und Kationen. Die solvatisierten Kationen werden direkt an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und bilden eine kompakte Schicht, die das Potential der Kathode nahezu ausgleicht, wie es in Abbildung 2.2a zu sehen ist. Dieses Modell berücksichtigt jedoch keine thermische Bewegung der Ionen, wodurch es nur für geringe Potentiale eine gute Beschreibung liefert. Mit steigendem Abstand senkrecht zur Elektrodenoberfläche fällt das Potential innerhalb der Doppelschicht linear ab, bis es am Ende der Schicht den Volumenwert des Lösungsmittels erreicht.<sup>[55]</sup>

- **Gouy-Chapman-Modell**

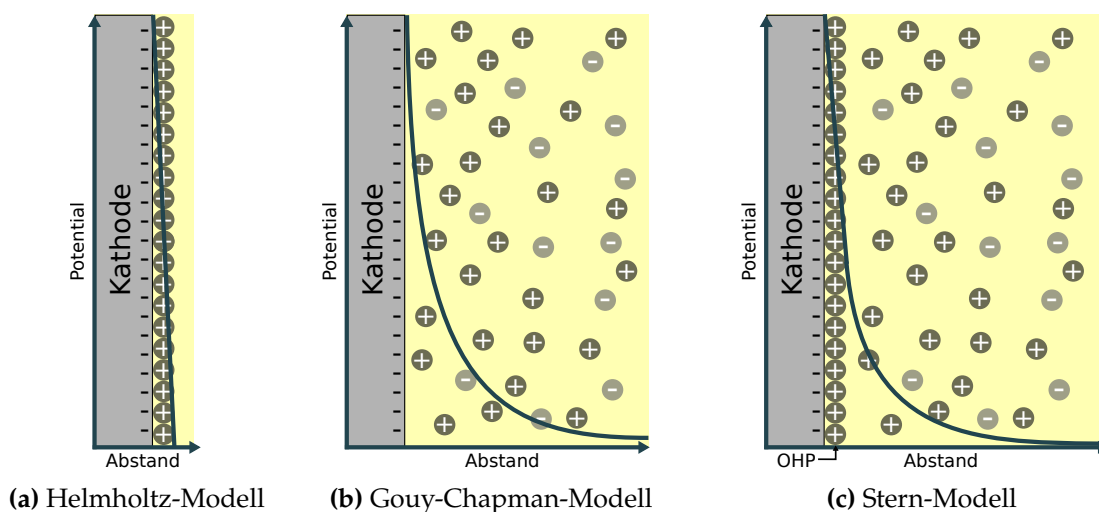
Das Modell von Gouy<sup>[57]</sup> und Chapman<sup>[58]</sup> erweitert das Helmholtz-Modell, indem es die thermische Bewegung der Ionen berücksichtigt. Während im Helmholtz-Modell alle Kationen in einer starren, kompakten Schicht an der Elektrode adsorbiert sind, geht das Gouy-Chapman-Modell davon aus, dass die thermische Energie der Teilchen groß genug ist, um gegen die elektrostatische Anziehung zu wirken.<sup>[53]</sup> Dadurch entsteht keine scharf begrenzte Schicht, sondern eine diffuse Ladungsverteilung in Lösung.

Mit zunehmendem Abstand zur Kathode nimmt die Kationen-Konzentration exponentiell ab, da die Coulombkraft mit der Entfernung schwächer wird und die thermische Bewegung eine gleichmäßigere Verteilung fördert. Dies führt auch zu einem exponentiellen Abfall des Potentials innerhalb der Doppelschicht, wie in Abbildung 2.2b dargestellt.<sup>[55]</sup>

- **Stern-Modell**

Durch Verbindung der Erkenntnisse aus den Modellen von Helmholtz und Gouy und Chapman kreierte Stern ein weiteres Modell,<sup>[59]</sup> das besser zu damaligen experimentellen Ergebnissen passte. In diesem besteht die Doppelschicht aus zwei Teilen. Zum einen ist dies die von Helmholtz propagierte kompakte Schicht an solvatisierten Kationen direkt an der Kathodenoberfläche. Diese Schicht, die auch als äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet wird, bildet die Grenzfläche zur zweiten, diffusen Schicht, die dem Gouy-Chapman-Modell entspricht. Für das Potential folgt aus diesem Aufbau, dass dieses zunächst innerhalb der kompakten Schicht linear mit dem Abstand zur Kathode abfällt, ein Großteil des Elektrodenpotentials wird hier durch die Kationen bereits kompensiert. Die restliche Differenz zum Volumenwert wird dann exponentiell innerhalb der diffusen Schicht ausgeglichen.<sup>[51]</sup> Eine Veranschaulichung dieses Modells ist in Abbildung 2.2c zu sehen.

Eine etwas modifizierte Version des Stern-Modells wurde von Grahame entwickelt. In diesem sind zwischen Kathode und der Helmholtz-Schicht Lösungsmittelmoleküle



**Abbildung 2.2.:** Modelle zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht. Kreise mit „+“ stehen für solvatisierte Kationen und Kreise mit „-“ für solvatisierte Anionen. Der Verlauf des Potentials innerhalb der Doppelschicht ist in blaugrün markiert. OHP kennzeichnet die äußere Helmholtz-Schicht.

vorhanden, die an der Kathodenoberfläche adsorbiert sind und die sogenannte innere Helmholtz-Schicht bilden. Dadurch werden durch das Lösungsmittel hervorgerufene Effekte besser berücksichtigt.<sup>[60]</sup>

Die Ionen zur Bildung der elektrochemischen Doppelschicht sind in der Reaktionslösung maßgeblich durch das Leitsalz gegeben. Daher ist die Wahl eines geeigneten Leitsalzes essenziell, damit die Doppelschicht optimal gebildet werden kann und sich deren Auswirkungen auf die stattfindenden Reaktionen vollständig entfalten. Die durch die Doppelschicht erzielten Effekte werden im Folgenden näher erläutert.

Durch die Anlagerung der Kationen an der Kathodenoberfläche wird die Reaktivität beeinflusst, indem der Zugang anderer Spezies zur Elektrode behindert wird. Besonders wichtig ist die Unterdrückung der Reduktion von Protonen, die andernfalls als Wasserstoffentwicklung auftreten würde, welche die häufigste konkurrierende Reaktion zur eigentlichen, an der Kathode gewünschten Reduktion darstellt.<sup>[31]</sup> Die Kationen in der Doppelschicht erzeugen eine elektrostatische Barriere, die Protonen von der Kathode fernhält.<sup>[33]</sup> Ebenso verhindert die Anlagerung der Kationen, dass organische Reagenzien die Oberfläche erreichen. Diese könnten sonst an der Metalloberfläche der Elektrode adsorbiert werden, was zur Bildung metallorganischer Verbindungen führt. Gehen diese wieder in Lösung, so löst sich die Kathode mit der Zeit auf, wodurch sich das Potential ändert. Mit der Zeit wäre die Kathode somit nicht mehr geeignet, um die gewünschte Reaktion durchzuführen.<sup>[17,33]</sup>

Außerdem hat die Beschaffenheit der Doppelschicht direkten Einfluss auf die Effizienz einer Reaktion. Durch die Verwendung verschiedener Leitsalze können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Doppelschicht so angepasst werden, dass das zu reduzierende Substrat optimal Elektronen aufnehmen und dadurch reduziert werden kann. Quartäre Ammoniumsalze ermöglichen ein gezieltes Feintuning der elektrochemischen Bedingungen,<sup>[17]</sup>

da die Größe und Hydrophobie der Seitenketten die Wechselwirkungen mit der Elektrodenoberfläche und die Stabilität der Doppelschicht beeinflussen. Die Auswirkungen durch die Nutzung verschiedener Salze lassen sich je nach Reaktion an verschiedenen Parametern messen, beispielsweise anhand der Ausbeute<sup>[32,34,61–63]</sup> oder der Stereoselektivität.<sup>[31]</sup> Leider ist es jedoch bislang nicht möglich, das optimale Leitsalz für eine Reaktion zu finden, ohne dabei exzessiven experimentellen Aufwand betreiben zu müssen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Ansatz präsentiert, mit dem auf Basis physikalischer Überlegungen eine Einschätzung der Eignung eines QAK als Leitsalz in einer gegebenen Reaktion bei nur geringem experimentellen Aufwand möglich ist.

### 2.1.4. Elektronentransfer

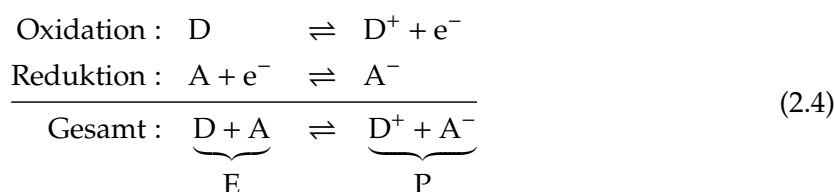
Der Elektronentransfer von der Kathode auf das zu reduzierende Substrat stellt den zentralen Schritt einer elektrochemischen Reduktion dar und beeinflusst sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Produktausbeute maßgeblich. Die Charakterisierung dieses Prozesses erfolgt über zwei zentrale Aspekte: Das Standardreduktionspotential  $E^\circ$  beschreibt die thermodynamische Triebkraft der Reaktion, während die Standard-Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ET}}$  die Reaktionsgeschwindigkeit quantifiziert.<sup>[51]</sup> Während das Reduktionspotential direkt mit der Gibbs-Energie verknüpft ist (siehe Abschnitt 2.3.2), erfordert die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante eine detaillierte Betrachtung molekularer Wechselwirkungen. Einen Ansatz dafür liefert die Marcus-Theorie,<sup>[64,65]</sup> die den homogenen Elektronentransfer in Lösung beschreibt. In dieser wird die Geschwindigkeitskonstante über den Ausdruck in Gleichung 2.2 bestimmt.<sup>[66]</sup>

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|H_{\text{DA}}|^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} \exp\left(-\frac{E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.2)$$

Neben der Boltzmann-Konstanten  $k_{\text{B}}$ , der Temperatur  $T$  und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$  geht darin die elektronische Kopplung  $H_{\text{DA}}$  zwischen dem Elektronendonator  $D$  und dem Akzeptor  $A$  ein, welche die Edukte einer Reaktion darstellen. Außerdem werden die Reorganisationsenergie  $\lambda$  und die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer  $E_{\text{A}}$  benötigt. Letztere lässt sich im Rahmen der Marcus-Theorie unter Nutzung der Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G$  über Gleichung 2.3 berechnen.<sup>[67]</sup>

$$E_{\text{A}} = \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2.3)$$

Für die Modellierung des Elektronentransfers wird in der Marcus-Theorie auf ein einfaches Modell zurückgegriffen. Für eine Reaktion nach Gleichung 2.4 mit einem Elektronenakzeptor  $A$  und einem Donor  $D$  wird zunächst eine Reaktionskoordinate  $R$  definiert, die den Verlauf der Reaktion darstellt.



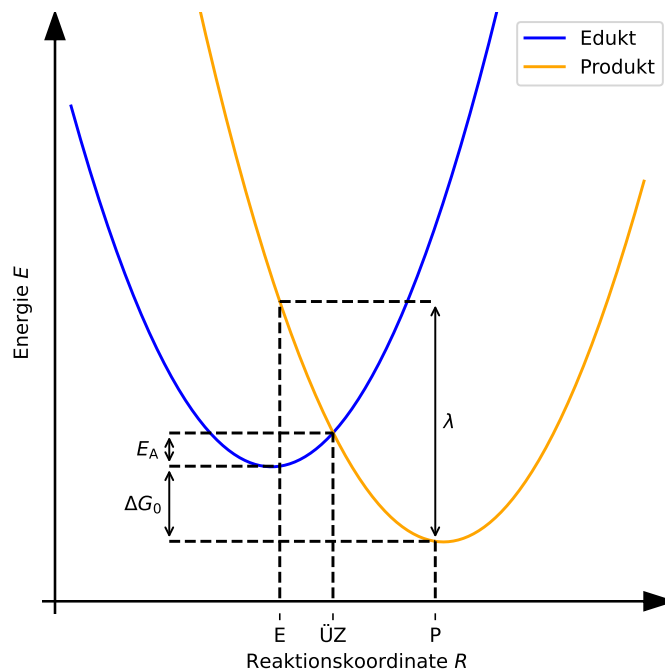
Die Energien der Edukte E und Produkte P werden dann als harmonisch entlang der Reaktionskoordinate aufgefasst, wobei die Minima der Potentialkurven an den jeweiligen Gleichgewichtsgeometrien liegen,<sup>[51]</sup> wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die Krümmung der beiden Parabeln wird dabei als identisch angenommen. Im Gegensatz zu dieser Darstellung verhindert die elektronische Kopplung in der Realität eine exakte Kreuzung der Potentialkurven an dem Punkt, an dem Edukt und Produkt gleiche Struktur und Energie besitzen. Dies führt zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie und ermöglicht so den Elektronentransfer. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kopplung als ideal angenommen, weshalb nach Gleichung 2.2 und 2.3 die Reorganisationsenergie zur wichtigsten Größe für die Beschreibung des Elektronentransfers im Rahmen der Marcus-Theorie wird. Folglich kann über einen Vergleich der Reorganisationsenergien verschiedener Reaktionen deren Kinetik in Relation zueinander gesetzt werden.

Die Reorganisationsenergie setzt sich gemäß Gleichung 2.5 aus zwei Teilen zusammen: der inneren Reorganisationsenergie  $\lambda_i$  und der äußeren Reorganisationsenergie  $\lambda_o$ , welche auch Lösungsmittel-Reorganisation genannt wird.<sup>[68]</sup>

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (2.5)$$

Die innere Reorganisationsenergie beschreibt die strukturellen Anpassungen eines Moleküls beim Elektronentransfer. Diese Veränderungen lassen sich durch intramolekulare Schwingungen quantifizieren, die über die Summe der zugehörigen Normalmoden  $l$  nach Gleichung 2.6 berechnet werden können.

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_l k_l (q_P - q_E)_l^2 \quad (2.6)$$



**Abbildung 2.3.:** Energiediagramm für den Elektronentransfer nach Marcus. Auf der Reaktionskoordinate sind die Punkte für Edukt (E), Produkt (P) und Übergangszustand (ÜZ) eingezeichnet.

## 2. Theoretische Grundlagen

$k_l$  steht dabei für die Kraftkonstante einer Normalmode und  $q_E$  bzw.  $q_P$  sind die Normalkoordinaten der Edukt- und Produktstrukturen.

Die Änderung der Molekülstruktur beim Elektronentransfer bedingt auch eine Anpassung der Solvathülle an die neue Situation. Deren Energetik wird durch die äußere Reorganisationsenergie beschrieben. Zur Modellierung werden die in der Reaktion auftretenden Moleküle als kugelförmig angenommen und das Lösungsmittel als dielektrisches Kontinuum aufgefasst, was der Born-Theorie<sup>[69]</sup> entspricht. Über diesen Ansatz erhält man letztendlich Gleichung 2.7.<sup>[70]</sup>

$$\lambda_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{d_{AD}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (2.7)$$

Hierbei sind  $r_A$  und  $r_D$  die Radien des als kugelförmig angenommenen Akzeptors und Donors,  $d_{AD}$  ist der Abstand zwischen Donor und Akzeptor und  $\epsilon_{op}$  und  $\epsilon_s$  sind die optische und statische Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels. Als Konstanten gehen zusätzlich die Elementarladung  $e$  und die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  ein.

Chidsey<sup>[71]</sup> erweiterte die Marcus-Theorie, um den heterogenen Elektronentransfer zwischen einer Elektrode und einem gelösten Substrat zu beschreiben. Da Hush<sup>[72]</sup> zeitgleich mit Marcus ähnliche Aussagen zum Elektronentransfer traf, wird dabei insgesamt vom Marcus-Hush-Chidsey-Modell gesprochen. In diesem beeinflusst die Zustandsdichte der Elektrode die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante, da sie die Verfügbarkeit energetisch geeigneter Zustände für den Elektronentransfer bestimmt.<sup>[73]</sup> Die äußere Reorganisationsenergie muss auf einem anderen Weg als beim homogenen Elektronentransfer berechnet werden, da entweder der Donor oder der Akzeptor durch die Elektrode ersetzt wird. Bei Reduktionen an der Kathode wird daher anstatt Gleichung 2.7 Gleichung 2.8 verwendet.<sup>[70]</sup>

$$\lambda_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_A} - \frac{1}{2d_{AK}} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (2.8)$$

$d_{AK}$  bezeichnet den Abstand zwischen Akzeptor und Kathode.

Während bei homogenem Elektronentransfer die äußere Reorganisationsenergie in der Regel deutlich überwiegt,<sup>[51]</sup> muss die Situation bei heterogenem Elektronentransfer differenziert betrachtet werden. Außerhalb der elektrochemischen Doppelschicht ergibt sich ein ähnliches Verhältnis der inneren und äußeren Reorganisationsenergie wie beim homogenen Elektronentransfer. Innerhalb der Doppelschicht ist die Lösungsmittel-Reorganisation jedoch stark eingeschränkt.<sup>[74]</sup> Demzufolge muss bei der Berechnung der Reorganisationsenergien von Molekülen innerhalb der Schicht lediglich die innere Reorganisationsenergie berücksichtigt werden, was insbesondere die Ionen der Leitsalze als primärer Baustein der Doppelschicht betrifft.

### 2.1.5. Relevante Eigenschaften für die Funktion von Leitsalzen

Die vorherigen Abschnitte haben gezeigt, dass das Leitsalz elektrochemische Reaktionen erheblich beeinflusst. Die wesentlichen Funktionen des Leitsalzes werden hier noch einmal gesammelt aufgezählt:

- Erhöhung der Leitfähigkeit: Die Leitsalze stellen eine ausreichende Anzahl von Ionen bereit, um den Ladungstransport in der Lösung zu ermöglichen.

- Beeinflussung der elektrochemischen Doppelschicht: Die Leitsalzionen lagern sich an der Elektrodenoberfläche an und beeinflussen damit die Zugänglichkeit der Reaktanten und des Lösungsmittels zu dieser.
- Direkte Wechselwirkungen mit dem Substrat: Bestimmte Leitsalze können Kationen oder Anionen bereitstellen, die spezifische Wechselwirkungen mit den Reaktionspartnern eingehen.

Die Funktionen des Leitsalzes hängen potenziell stark von zahlreichen molekularen und physikalisch-chemischen Eigenschaften ab, die mit Methoden der theoretischen Chemie berechnet werden können. Jedoch ist es bislang nicht genau bekannt, welche Eigenschaften für welche Funktion relevant sind. Die elektrochemische Stabilität lässt sich eindeutig durch das Reduktions- und Oxidationspotential sowie die Reorganisationsenergie bestimmen. Für alle weiteren Eigenschaften sind jedoch fundierte Annahmen erforderlich. Im Folgenden werden die für diese Arbeit als relevant erachteten Eigenschaften beschrieben, die zur Charakterisierung von QAKs als wichtigsten Vertretern der kationischen Bestandteile des Leitsalzes dienen.

### Allgemeine Eigenschaften

Unter diesem Begriff werden hier Eigenschaften zusammengefasst, die sich über die Struktur und die Art der enthaltenen Atome definieren.

- Molekulare Masse
- Für das Lösungsmittel zugängliche Oberfläche (*engl.*: solvent-accessible surface area, SASA)
- Molekülvolumen
- Wasserstoffbrückenbildung (als Donor oder Akzeptor)

Die Oberfläche eines Moleküls in Form der SASA wird modelliert, indem um jedes Atom kugelförmige Sphären mit der Größe des jeweiligen Van-der-Waals-Radius gelegt und deren äußere Schnittflächen verbunden werden. Das Molekülvolumen entspricht dem von dieser Oberfläche umschlossenen Raum. Die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist maßgeblich von der Art der im Molekül enthaltenen Atome abhängig und kann über sogenannte  $\sigma$ -Momente<sup>[75]</sup> quantifiziert werden, was in Abschnitt 2.2.4 näher beschrieben wird.

### Für Löslichkeit relevante Eigenschaften

- Solvatationsenergie in Acetonitril
- Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (logP) für trockenes und nasses Octanol

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Löslichkeit des Kations im Reaktionsmedium ist entscheidend für seine elektrochemische Wirksamkeit. Die Löslichkeit wird in dieser Arbeit anhand der Solvatationsenergie in Acetonitril quantifiziert. Acetonitril ist ein polares Lösungsmittel, weshalb es gut dafür geeignet ist, Ionen zu solvatisieren. Trotzdem ist es aprotisch, was für elektrochemische Reduktionen wichtig ist, um übermäßiger Wasserstoffentwicklung, die durch viele in der Lösung vorhandene Protonen begünstigt wird, vorzubeugen.<sup>[51]</sup> Der logP ist ein Maß für die Lipophilie bzw. Hydrophilie eines Stoffes<sup>[76]</sup> und wird häufig in der Umweltchemie verwendet,<sup>[77,78]</sup> kann aber auch allgemein als entsprechende Kenngröße genutzt werden.

### Elektrische Eigenschaften

- Elektrisches Dipolmoment
- Elektrisches Quadrupolmoment
- Polarisierbarkeit

Die elektrischen Eigenschaften sind primär für das Zusammenspiel des Kations und der Kathode interessant. Das elektrische Dipolmoment und Quadrupolmoment beschreiben die Lage und Verteilung positiver und negativer Ladungen im freien Molekül<sup>[79]</sup> und sind somit für die Bildung der elektrochemischen Doppelschicht relevant. Die Polarisierbarkeit gibt an, wie stark die Elektronenverteilung eines Moleküls durch ein externes elektrisches Feld, wie beispielsweise das der Kathode, beeinflusst wird.<sup>[80]</sup>

### Elektronische Eigenschaften

- Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (*engl.*: highest occupied molecular orbitals, HOMOs)
- Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (*engl.*: lowest unoccupied molecular orbitals, LUMOs)
- Energetischer Abstand zwischen HOMO und LUMO (HOMO-LUMO-Abstand)
- Oxidationspotential
- Reduktionspotential
- Reorganisationsenergie

Die Energien der Grenzorbitale HOMO und LUMO sind entscheidend für den Elektronentransfer. Bei einer Reduktion wird ein Elektron in ein unbesetztes Orbital mit möglichst niedriger Energie aufgenommen, während bei einer Oxidation ein Elektron aus dem energetisch höchsten Orbital entfernt wird. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO spielt vor allem für elektronische Anregungen eine Rolle und ist somit ein weiteres Maß für die Stabilität eines Moleküls. Das Oxidations- und das Reduktionspotential sind die geläufigsten thermodynamischen Kenngrößen von Redox-Reaktionen, dasselbe gilt für die Reorganisationsenergie in Bezug auf die Kinetik.

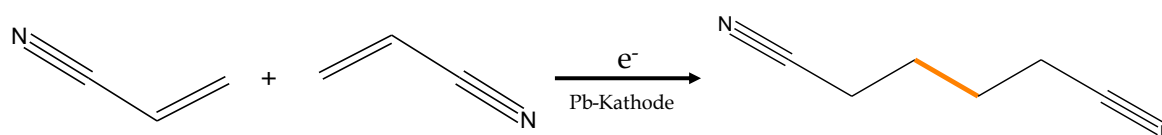
Die elektronische Struktur eines Moleküls lässt sich experimentell nicht direkt bestimmen, insbesondere betrifft dies die absoluten Energien des HOMO und LUMO. Alle hier vorgestellten Eigenschaften sind aber durch quantenchemische Methoden oder mittels darauf basierender Konzepte berechenbar. Die dafür notwendige Methodik wird ab Abschnitt 2.2 detailliert betrachtet.

### 2.1.6. Auswirkungen der Leitsalze in elektrochemischen Reduktionen

Neben der Analyse der Leitsalzeigenschaften ist es auch wichtig, ihre Auswirkungen auf elektrochemische Reaktionen zu untersuchen und mit den theoretischen Berechnungen zu vergleichen. Zur Untersuchung dieser Effekte werden drei experimentelle Studien herangezogen, in denen verschiedene QAKs als Leitsalzkationen eingesetzt wurden. Diese drei Reaktionen werden im Folgenden vorgestellt. Die QAKs werden fortlaufend nummeriert, um später gezielt darauf Bezug nehmen zu können.

#### Reaktion (1): Hydrodimerisierung von Acrylonitril

Die Hydrodimerisierung von Acrylonitril, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Reaktion (1) bezeichnet wird, führt zur Bildung von Adiponitril, einem Dimer (siehe Abbildung 2.4).<sup>[50,81]</sup> Diese Reaktion, die auch als Baizer-Verfahren<sup>[82]</sup> bekannt ist, ist von großer industrieller Bedeutung, da Adiponitril ein wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Nylon-6,6 ist.<sup>[34]</sup> Die elektrochemische Synthese ist gegenüber herkömmlichen chemischen Methoden dabei weniger aufwendig und erzeugt höhere Ausbeuten.<sup>[34]</sup> Für diese Reaktion gab es schon früh erste Studien, die den Einfluss des Leitsalzes auf die Ausbeute der Reaktion ermittelten.<sup>[32]</sup> Ein größeres Set an QAKs wurde von Hielscher mit der Absicht untersucht, experimentelle Daten zum Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Berechnungen zu erhalten.<sup>[63]</sup> Die Ausbeuten der Reaktionen wurden in Abhängigkeit des Leitsalzes gemessen, wobei eine große Bandbreite an Ausbeuten zwischen 8 % und 64 % abgedeckt wurde. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.



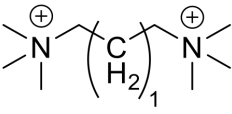
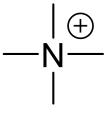
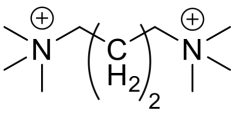
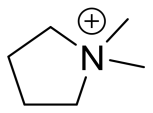
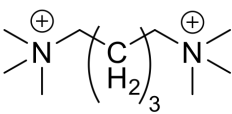
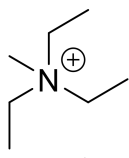
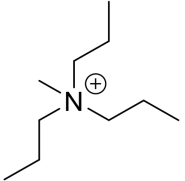
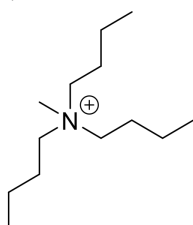
**Abbildung 2.4.:** Reaktionsgleichung für die Synthese von Adiponitril aus zwei Einheiten von Acrylonitril in einer elektrochemischen Hydrodimerisierung.

#### Reaktion (2): Synthese von Menthylamin

Als zweite Beispielreaktion dient die Synthese optisch reine Menthylamins, das unter anderem als Baustein für supramolekulare Rezeptoren dient.<sup>[83]</sup> Ausgehend von (–)-Menthonoxim wird gemäß Abbildung 2.5 eine Mischung aus (–)-Menthylamin und (+)-Neomenthylamin erhalten. Diese Reaktion, die hier als Reaktion (2) geführt wird, wurde von Kulisch et al.<sup>[31]</sup> untersucht, wobei die Ausbeuten der Reaktionen in Abhängigkeit des Leitsalzes bestimmt

## 2. Theoretische Grundlagen

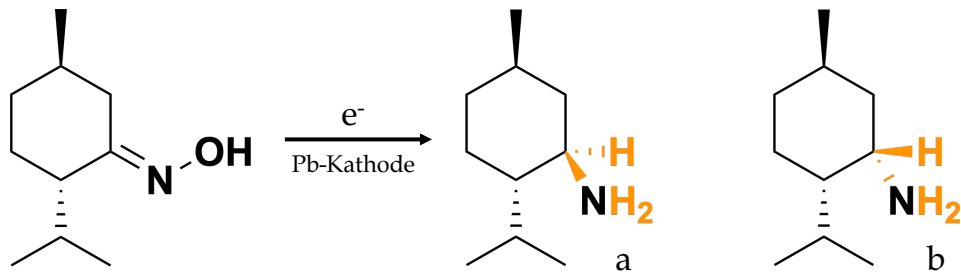
**Tabelle 2.1.:** In Referenz<sup>[63]</sup> untersuchte QAKs und mit diesen erzielte Ausbeuten in der Hydrodimerisierung von Acrylonitril.

Lfd. Nr.	Name des QAKs	Struktur des QAKs	Ausbeute / %
1	1,3-Bis(trimethylammonium)propan		8
2	Tetramethylammonium		8
3	1,4-Bis(trimethylammonium)butan		8
4	1,1-Dimethylpyrrolidinium		17
5	1,5-Bis(trimethylammonium)pentan		19
6	Triethylmethylammonium		33
7	Methyltripropylammonium		58
8	Tributylmethylammonium		64

wurden. Die meisten der verwendeten Leitsalze zeigten dabei hohe Ausbeuten zwischen 78 % und nahezu 100 %. Lediglich mit einem der QAKs wurde eine geringe Ausbeute erzielt. In Tabelle 2.2 werden die Ergebnisse dieser Studie präsentiert.

### Reaktion (3): Deoxygenierung eines aromatischen Amids

Edinger et al.<sup>[84]</sup> untersuchten die elektrochemische Deoxygenierung aromatischer Amide, die hier als Reaktion (3) bezeichnet wird, und zeigten deren Vorteile gegenüber klassischen chemischen Methoden auf. Beispielsweise ermöglicht diese Art der Synthese den Zugang zu einer Vielzahl an asymmetrisch substituierten Aminen, die auf herkömmliche Weise



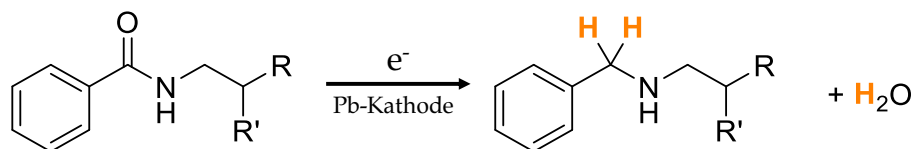
**Abbildung 2.5.:** Reaktionsgleichung für die Synthese von Menthylamin aus ausgehend von Menthonoxim in einer elektrochemischen Reduktion.

**Tabelle 2.2.:** In Referenz<sup>[31]</sup> untersuchte QAKs und mit diesen erzielte Ausbeuten in der Synthese von Menthylamin.

Lfd. Nr.	Name des QAKs	Struktur des QAKs	Ausbeute / %
2	Tetramethylammonium		>99
4	1,1-Dimethylpyrrolidinium		>99
6	Triethylmethylammonium		>99
8	Tributylmethylammonium		78
9	Tris(2-hydroxyethyl)methylammonium		33
10	Tetrabutylammonium		89
11	Mepiquat		99

## 2. Theoretische Grundlagen

nur schwer herstellbar sind. In einer weiteren Studie haben Edinger et al.<sup>[33]</sup> den Einfluss verschiedener QAKs auf die Reduktion von *N*-benzoyl-2-ethylhexylamin untersucht und dabei neben anderen Parametern auch die Ausbeute der Reaktion gemessen, die sich im Bereich zwischen 15 % und 55 % bewegt. Die verwendeten QAKs mit den zugehörigen Ausbeuten sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.



**Abbildung 2.6.:** Reaktionsgleichung für die Deoxygenierung von *N*-benzoyl-2-ethylhexylamin zu *N*-benzyl-2-ethylhexylamin in einer elektrochemischen Reduktion.

**Tabelle 2.3.:** In Referenz<sup>[33]</sup> untersuchte QAKs und mit diesen erzielte Ausbeuten in der Deoxygenierung von *N*-benzoyl-2-ethylhexylamin.

Lfd. Nr.	Name des QAKs	Struktur des QAKs	Ausbeute / %
1	1,3-Bis(trimethylammonium)propan		55
2	Tetramethylammonium		27
6	Triethylmethylammonium		22
12	1,12-Bis-(trimethylammonium)dodecan		15
13	1,9-Bis-(trimethylammonium)nonan		22
14	Hexamethonium		31
15	1,3-Bis-(ethyltrimethylammonium)propan		38

## 2.2. Grundlagen der quantenchemischen Methoden

Nach der Einführung in die relevanten Bereiche der organischen Elektrosynthese werden nun die in dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Methoden und die damit verbundenen Techniken vorgestellt. Der Großteil der Berechnungen wurde mittels DFT durchgeführt, weshalb auf diese und deren Grundlagen zunächst intensiv eingegangen wird. Anschließend wird die Berechnung von Eigenschaften und die Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten in den Rechnungen diskutiert.

### 2.2.1. Quantenmechanische Grundlagen

In der Quantenmechanik wird ein ruhendes organisches Molekül grundsätzlich durch die zeitunabhängige, nichtrelativistische Schrödingergleichung (SG) beschrieben, die in Gleichung 2.9 dargestellt ist.

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (2.9)$$

Hierbei ist  $\hat{H}$  der Hamiltonoperator des Moleküls,  $E$  die Gesamtenergie und  $\Psi$  die Wellenfunktion des Grundzustandes, die von den Koordinaten aller Elektronen  $\{\mathbf{x}\}$  sowie allen Kernkoordinaten  $\{\mathbf{R}\}$  abhängt. Die Koordinaten eines einzelnen Kerns werden dementsprechend als  $\mathbf{R}$  bezeichnet und  $\mathbf{x}$  gibt den vollständigen Koordinatensatz eines einzelnen Elektrons an, bestehend aus Ortskoordinaten  $\mathbf{r}$  und Spinkoordinaten  $\mathbf{s}$ . Der Hamiltonoperator setzt sich gemäß Gleichung 2.10 aus mehreren Termen zusammen:<sup>[85]</sup>

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Die Indizes  $i, j$  kennzeichnen die Elektronen,  $I, J$  die Kerne des Moleküls.  $Z$  bezeichnet die Kernladung,  $m$  die Masse und  $r$  den Abstand der indizierten Teilchen jeweils in atomaren Einheiten. Der Operator  $\nabla^2$  ist der Laplace-Operator. Die einzelnen Teiloperatoren stehen für die kinetischen Energien ( $\hat{T}$ ) und die potentiellen Energien ( $\hat{V}$ ), wobei e für die Elektronen und K für die Kerne steht.

Die Schrödingergleichung kann über die Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht werden. Diese Näherung ist elementar für fast alle quantenchemischen Berechnungen, da sie es ermöglicht, elektronische und Kernbewegungen separat zu betrachten. Grundlage für die Näherung ist der große Massenunterschied von Elektronen und Kernen, welcher dazu führt, dass die Geschwindigkeiten der Bewegungen ebenfalls sehr verschieden sind. Aus Sicht der Elektronen sind die Kerne so langsam, dass sie als ruhend angenommen werden können, weshalb deren kinetische Energie als vernachlässigbar klein angenommen wird. Die Wechselwirkung zwischen den Kernen beläuft sich dann auf einen konstanten Wert. Der Hamiltonoperator lässt sich auf diese Weise zum elektronischen Hamiltonoperator vereinfachen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{ee}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

Mit dem elektronischen Hamiltonoperator lässt sich in Folge die elektronische SG aufstellen, die lediglich der Beschreibung der Elektronenbewegungen dient und die Kerne dementsprechend als stationär ansieht:

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\{\mathbf{x}\};\{\mathbf{R}\}) = E_{\text{el}}\Psi_{\text{el}}(\{\mathbf{x}\};\{\mathbf{R}\}). \quad (2.12)$$

Durch diese Gleichung wird die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$  erhalten, welche nur parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt, sowie die elektronische Energie  $E_{\text{el}}$ . Um die stationäre Gesamtenergie in Born-Oppenheimer-Näherung  $E_{\text{BO}}$  zu erhalten, muss zu der elektronischen Energie lediglich noch die Kern-Kern-Wechselwirkung hinzuaddiert werden, die aufgrund der ruhenden Kerne konstant ist. Da solche stationären Systeme zu den am häufigsten betrachteten gehören, wird oftmals der Zusatz BO weggelassen und die Energie auch als  $E$  bezeichnet.

$$E_{\text{BO}} = E_{\text{el}} + V_{\text{Ke}} = E_{\text{el}} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (2.13)$$

Für die Kerne gilt analog, dass sich die Elektronen um ein Vielfaches schneller bewegen, sodass sie aus Sicht der Kerne über ein mittleres Feld, das durch  $E_{\text{el}}$  beschrieben wird, repräsentiert werden können. Zur Beschreibung der Bewegungen der Kerne kann somit der Hamiltonoperator für die Kernbewegung  $\hat{H}_{\text{K}}$  gemäß Gleichung 2.14 und die zugehörige SG nach Gleichung 2.15 aufgestellt werden. Dabei bezeichnet  $\Psi_{\text{K}}$  die Wellenfunktion der Kerne und  $E_{\text{ges}}$  die Gesamtenergie des Systems unter Berücksichtigung der Kernbewegung.<sup>[85]</sup>

$$\hat{H}_{\text{K}} = - \sum_I \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} + E_{\text{el}} \quad (2.14)$$

$$= - \sum_I \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 + E_{\text{BO}}$$

$$\hat{H}_{\text{K}}\Psi_{\text{K}}(\{\mathbf{R}\}) = E_{\text{ges}}\Psi_{\text{K}}(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.15)$$

Da sich Gleichung 2.12 nicht exakt lösen lässt, gibt es eine Vielzahl an Methoden, die auf Basis der Hartree-Fock-Theorie<sup>[85]</sup> Ansätze für eine näherungsweise Lösung der elektronischen SG liefern. Diese basieren alle auf der Beschreibung von Molekülen durch Wellenfunktionen. Ein Nachteil solcher Methoden ist, dass eine möglichst genaue Berechnung der Energie eines Moleküls immer mit einem hohen Rechenaufwand verknüpft ist. Es gibt jedoch auch Methoden, die einem anderen Ansatz folgen und dabei eine recht genaue Beschreibung von Molekülen erreichen, ohne allzu teuer zu sein. Solche Methoden basieren auf DFT, welche im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 2.2.2. Dichtefunktionaltheorie

DFT beschreibt die elektronische Struktur eines Moleküls anhand der Elektronendichte  $\rho$  als zentrale Größe. Diese lässt sich gemäß Gleichung 2.16 über die Wellenfunktion  $\Psi$  definieren.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\{\mathbf{x}\})|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (2.16)$$

Dabei gibt  $N$  die Anzahl der Elektronen im betrachteten Molekül an. Durch die Integration wird aus einer Wellenfunktion, die von  $4N$  Koordinaten abhängt, eine Größe, die nur noch über drei Ortskoordinaten definiert wird. Für die Elektronendichte gelten folgende Eigenschaften:<sup>[86]</sup>

- Die Elektronendichte ist im gesamten Raum nicht-negativ:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 . \quad (2.17)$$

- Das Integral über die Elektronendichte ergibt die Anzahl der Elektronen im Molekül:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.18)$$

- Die Elektronendichte hat an den Positionen der Kerne  $\mathbf{R}_I$  Maxima in Form von Spitzen.
- An den Positionen der Kerne enthält die Elektronendichte Informationen über die Ladung der Kerne.

Die theoretische Grundlage für die Beschreibung eines Moleküls über die Elektronendichte liefern die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme:<sup>[87]</sup>

### Erstes Hohenberg-Kohn-Theorem

Das erste der beiden Theoreme besagt, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Elektronendichte des Grundzustandes und der Energie eines Moleküls gibt. Dies bedeutet, dass sämtliche Eigenschaften eines Moleküls – theoretisch – allein aus der Elektronendichte abgeleitet werden können, ohne explizite Kenntnis der Wellenfunktion. Es lässt sich zeigen, dass es zu jeder Grundzustandsdichte genau ein externes Potential gibt, das durch die Kerne aufgespannt wird und im Hamiltonoperator aus Gleichung 2.11 dem Term  $\hat{V}_{Ke}$  entspricht. Da  $\hat{T}_e$  und  $\hat{V}_{ee}$  universell verwendbar sind, sind auch der zugehörige Hamiltonoperator und die Energie eindeutig definiert.<sup>[88]</sup> Daraus folgt, dass die Energie und ihre einzelnen Komponenten als Funktional der Elektronendichte ausgedrückt werden können, wie Gleichung 2.19 zeigt.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{Ke}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.19)$$

An sich lässt sich mit diesem Ausdruck die Energie eines Moleküls exakt berechnen. Da aber die expliziten, universellen Ausdrücke für die kinetische Energie und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung unbekannt sind, ist man auf Näherungen für diese Terme angewiesen.

### Zweites Hohenberg-Kohn-Theorem

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem bestätigt die Anwendbarkeit des Variationsprinzips auf zulässige Elektronendichten. Das bedeutet, dass jede Testdichte  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , die die oben erwähnten Eigenschaften besitzt und von einer antisymmetrischen  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion abstammt (N-Darstellbarkeit),<sup>[88]</sup> immer eine Energie liefert, die eine obere Schranke für die exakte Energie  $E_0$  ist:

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E_0 . \quad (2.20)$$

### Kohn-Sham-Theorie

Kohn und Sham<sup>[89]</sup> widmeten sich dem Problem der fehlenden Ausdrücke für die kinetische Energie der Elektronen und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Letztere wird in ihrem Ansatz zunächst in ihre klassischen und nicht-klassischen Bestandteile aufgeteilt:<sup>[88]</sup>

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + V_{nkl}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.21)$$

$J$  ist dabei die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen,  $V_{nkl}$  beinhaltet die Selbstwechselwirkung sowie Austausch- und Korrelationseffekte. Die Coulomb-Wechselwirkung lässt sich einfach über die Elektronendichte berechnen:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.22)$$

Für den Term der nicht-klassischen Wechselwirkungen ist aber weiterhin eine Näherung erforderlich, auf die später eingegangen wird.

Das Thomas-Fermi-Modell<sup>[90,91]</sup> zeigt, dass eine direkte Berechnung der kinetischen Energie aus der Elektronendichte oft instabile Moleküle liefert und somit unzureichend ist.<sup>[92]</sup> Daher verwendet die Kohn-Sham(KS)-Theorie einen alternativen Ansatz.

Anstelle des realen Systems wird zunächst von einem fiktiven System ausgegangen, das zwar dieselbe Elektronendichte im Grundzustand hat, aber in dem die Elektronen nicht miteinander wechselwirken. Ein solches System kann exakt über eine Slaterdeterminante  $\Phi$  beschrieben werden, die sich nach Gleichung 2.23 aus Spin-Molekülorbitalen (MOs)  $\varphi_i$  zusammensetzt.

$$\Phi(\{\mathbf{x}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_N) & \varphi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

Mit diesen MOs lässt sich über Gleichung 2.24 die kinetische Energie der Elektronen des nicht-wechselwirkenden Systems bestimmen. Der Index SD kennzeichnet, dass die Berechnung über eine Slaterdeterminante erfolgt.

$$T_{SD} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.24)$$

Die Verbindung zum realen System wird dadurch sichergestellt, dass die aus den MOs resultierende Elektronendichte  $\rho_{SD}$  derjenigen des tatsächlichen Grundzustandes entspricht, also:

$$\rho_{SD}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{x})|^2 = \rho(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Systems bildet einen Großteil derjenigen des realen Systems. Zusammen mit einem Korrekturterm  $T_C$ , welcher der kinetischen Korrelationsenergie entspricht, ergibt sich die kinetische Energie des realen, wechselwirkenden Systems:

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] = T_{SD}[\Phi(\{\mathbf{x}\})] + T_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.26)$$

Aus Gleichung 2.19 ergibt sich unter Nutzung von Gleichung 2.21 und 2.26 folgender Ausdruck für die Energie:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T_{\text{SD}}[\Phi(\{\mathbf{x}\})] + T_{\text{C}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{nkl}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{Ke}}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_{\text{SD}}[\Phi(\{\mathbf{x}\})] + J[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{Ke}}[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{T_{\text{C}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{nkl}}[\rho(\mathbf{r})]}_{E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Während die ersten drei Terme exakt berechnet werden können, fasst das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{\text{XC}}$  die unbekanntenen Komponenten zusammen. Es enthält Korrekturen zur kinetischen Energie und zur Selbstwechselwirkung sowie die Austausch- und Korrelationswechselwirkungen.

Um die Berechnung der Energie nach Gleichung 2.27 durchzuführen, wird nun ein Vorgehen benötigt, um die Elektronendichte des Grundzustandes und die MOs zur Berechnung der kinetischen Energie zu finden. Da die Dichte nach Gleichung 2.16 aus der Wellenfunktion bzw. den MOs berechnet werden kann, genügt es, die passenden MOs des oben bereits beschriebenen nicht-wechselwirkenden Systems zu finden. Hierbei wird das Variationsprinzip genutzt, um die MOs so zu variieren, dass die Gesamtenergie minimiert wird. Unter der Nebenbedingung der Orthogonalität der MOs werden daraus die KS-Gleichungen erhalten:

$$\begin{aligned} \hat{F}^{\text{KS}} \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i \\ \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + V_{\text{XC}} \right) \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Hier sind  $\varepsilon_i$  die Eigenwerte zum KS-Operator  $\hat{F}^{\text{KS}}$ , die als Orbitalenergien interpretiert werden können. Der Operator  $V_{\text{XC}}$  steht für das Austausch-Korrelations-Potential und ist über eine Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie definiert:

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho} . \quad (2.29)$$

### Austausch-Korrelations-Funktionale

Das Austausch-Korrelations-Funktional ist in der praktischen Anwendung der DFT problematisch, da keine universelle, geschlossene Form existiert und es daher durch Näherungen beschrieben werden muss. Während die bisherigen Ausführungen zur DFT exakt waren, treten ab hier nun Abweichungen auf. In den folgenden Ausführungen werden die Grundlagen für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Funktionale genauer erläutert. Weitere Möglichkeiten werden für die Vollständigkeit erwähnt.

Als Modellsystem für eine Formulierung des Austausch-Korrelations-Funktionalen dient das Elektronengas, das letztendlich die Grundlage für alle gängigen Funktionale bildet. Der Grund dafür liegt darin, dass es das einzige System ist, für das die Form des Funktionalen sowohl für die Korrelation als auch für den Austausch mit hoher Genauigkeit bekannt ist.<sup>[88]</sup> Die einfachste Form eines Funktionalen ist die lokale Dichtenäherung (*engl.*: local density approximation, LDA),

## 2. Theoretische Grundlagen

die diesem Ansatz ohne weitere Modifikation folgt. Das Austausch-Korrelations-Funktional lässt sich dabei schreiben als:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (2.30)$$

$e_{\text{XC}}$  bezeichnet die Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons im Elektronengas und setzt sich aus einem Korrelationsteil  $e_{\text{C}}$ , der je nach Funktional verschieden aussieht, sowie einem Ausdruck für den Dirac-Austausch  $e_{\text{X}}$  zusammen:

$$\begin{aligned} e_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) &= e_{\text{C}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) + e_{\text{X}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \\ &= e_{\text{C}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) - \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} . \end{aligned} \quad (2.31)$$

Eine Weiterentwicklung der LDA stellt die generalisierte Gradientennäherung (*engl.*: generalized gradient approximation, GGA) dar, in der zusätzlich zur Elektronendichte auch deren Gradient berücksichtigt wird. Auf diese Weise wird der in Realität vorliegenden Inhomogenität der Elektronendichte Rechnung getragen,<sup>[92]</sup> was zu einer realistischeren Beschreibung der Elektronendichteverteilung führt. Der Ausdruck für  $e_{\text{XC}}$  ändert sich dadurch folgendermaßen:

$$e_{\text{XC}}^{\text{GGA}}(\rho(\mathbf{r})) = e_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) + \Delta e_{\text{XC}} \left[ \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right] . \quad (2.32)$$

Der Korrekturterm  $\Delta e_{\text{XC}}$  wird durch das jeweils verwendete Funktional festgelegt. Eines der bekanntesten und gebräuchlichsten Funktionale in der Gruppe der GGA-Funktionale, das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist das Austausch-Funktional von Becke<sup>[93]</sup> in Kombination mit dem Korrelations-Funktional von Perdew.<sup>[94]</sup> Dieses wird oftmals mit BP nach den Namen der beiden Entwickler abgekürzt. Das Becke-Funktional wurde gezielt so konstruiert, dass es das korrekte asymptotische Verhalten für langreichweitige Austausch-Wechselwirkungen reproduziert. Darin existiert ein empirisch gewählter Parameter, der so optimiert wurde, dass die bekannten Austausch-Energien der sechs Edelgase von Helium bis Radon erhalten werden. Das Korrelations-Funktional von Perdew enthält ebenfalls einen empirischen Parameter, der an die Korrelationsenergie des Neon-Atoms angepasst wurde.

Aufbauend auf den GGA-Funktionalen existieren verschiedene weiterentwickelte Funktionaltypen. So enthalten die meta-GGA-Funktionale neben der ersten auch die zweite Ableitung der Elektronendichte. Hybridfunktionale beinhalten anteilig die Austausch-Wechselwirkungen aus wellenfunktionsbasierten Hartree-Fock-Rechnungen. Doppel-Hybridfunktionale enthalten zusätzlich noch Informationen aus den virtuellen Orbitalen, welche in allen zuvor genannten Methoden unberücksichtigt bleiben.<sup>[86]</sup> Wichtig ist hierbei jedoch, dass die Nutzung eines Funktionals, das einer dieser weiterentwickelten Gruppen angehört, nicht automatisch zu genaueren Ergebnissen für die berechnete Energie (und somit auch nicht für Eigenschaften, siehe Abschnitt 2.2.3) führt. Dies liegt daran, dass fast alle Funktionale mithilfe empirischer Parametern aufgebaut sind, die anhand verschiedener System optimiert wurden. Für alle Systeme, die nicht Teil dieses Optimierungsprozesses sind, ist es nicht möglich, die Genauigkeit des Ergebnisses einer DFT-Rechnung vorherzusagen. Die Energie kann sowohl über- als auch unterschätzt werden. Das Ergebnis aus einer GGA-Rechnung kann somit genauer sein als das aus einer Rechnung unter Nutzung eines Doppel-Hybridfunktionals. Die Wahl eines

geeigneten Funktionals für einen bestimmten Anwendungsfall ist demzufolge nicht trivial und bedarf einer gewissen Erfahrung und/oder des Testens verschiedener Methoden.

### Dispersionskorrektur

Ein zentrales Problem vieler herkömmlicher Funktionale ist ihre Unfähigkeit, langreichweitige Dispersionswechselwirkungen – wie sie in Van-der-Waals-Kräften auftreten – korrekt zu erfassen.<sup>[95]</sup> Eine Lösung dafür wurde von Grimme entwickelt, der eine Korrektur mithilfe eines additiven Terms vorschlug.<sup>[96]</sup> In der einfachsten Version wird lediglich ein Term  $E_{\text{disp}}$  der Abhängigkeit  $r_{IJ}^{-6}$  zur berechneten DFT-Energie hinzuaddiert, welcher über Gleichung 2.33 berechnet wird.  $r_{IJ}$  bezeichnet dabei den Abstand zwischen den Atomen I und J. Zur Verbesserung der Genauigkeit können aber auch Terme höherer Ordnung von  $r_{IJ}$  enthalten sein.<sup>[86]</sup>

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{I < J} \frac{C_6^{IJ}}{r_{IJ}^6} f_{\text{damp}}(r_{IJ}) \quad (2.33)$$

Der Parameter  $C_6$  wurde für jedes Atom empirisch bestimmt. Die Dämpfungsfunktion  $f_{\text{damp}}$  sorgt dafür, dass bei kleinen Abständen  $r_{IJ}$  die Dispersionskorrektur abgeschaltet wird. Über den Skalierungsfaktor  $s_6$  wird die Korrektur an verschiedene Funktionale angepasst.

Diese einfache Korrektur, die als DFT-D bekannt ist, ist in der Folge weiter optimiert worden. In der DFT-D2-Korrektur wurde die Berechnung des Koeffizienten  $C_6$  auf fundiertere physikalische Basis gesetzt, indem das Ionisierungspotential und die Polarisierbarkeit des jeweiligen Atoms zur Parametrisierung genutzt wurden.<sup>[97]</sup>

Die weiterentwickelte DFT-D3-Methode beinhaltet neben den Zweikörpertermen, wie sie in den beiden zuvor behandelten Methoden zur Dispersionskorrektur vorkommen, auch Dreikörperterme. Bei den Zweikörpertermen erfolgt die Parametrisierung nun auf Basis von quantenchemischen Rechnungen, wobei der Parameter  $C_6$  zusätzlich von der Koordinationszahl des jeweiligen Atoms im betrachteten Molekül abhängt. Für den Dreikörperterm spielen sowohl die paarweisen Abstände zwischen den drei Atomen, als auch die Winkel zwischen diesen eine Rolle. Die zugehörigen Parameter werden als Mittelwert der entsprechenden Zweikörper-Parameter bestimmt und analog zu den paarweisen Wechselwirkungen wird eine Dämpfungsfunktion verwendet.<sup>[98]</sup> Da die DFT-D3-Methode bei geringem Rechenaufwand durch den additiven Ansatz gute Ergebnisse liefert, ist sie die gebräuchlichste Variante zur Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkungen in DFT-Rechnungen und wird routinemäßig angewendet.<sup>[86]</sup>

### Basissatznäherung

Zur Lösung der KS-Gleichungen 2.28 muss eine Methode zur Darstellung der MOs  $\varphi_i$  gewählt werden. Theoretisch ist zwar eine rein numerische Darstellung möglich,<sup>[99]</sup> ein solches Vorgehen ist jedoch für eine routinemäßige Anwendung zu zeitaufwendig. Stattdessen erfolgt die Darstellung der MOs üblicherweise als Linearkombination von Atomorbitalen (*engl.*: linear combination of atomic orbitals, LCAO). Dabei wird jedes MO über Gleichung 2.34

## 2. Theoretische Grundlagen

in eine Basis aus  $L$  vorgegebenen Atomorbitalen (AOs)  $\{\chi_\mu\}$  mit den Koeffizienten  $\{c_{\mu i}\}$  der Linearkombination entwickelt.

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^L c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.34)$$

Eine exakte Darstellung der MOs erfordert eine vollständige Basis an AOs, was einer unendlichen Anzahl von Basisfunktionen entspräche. Da eine unendliche Basis nicht praktikabel ist, wird die Größe der Basis beschränkt. Die Basisfunktionen werden so gewählt, dass eine Linearkombination mit möglichst wenigen AOs eine Näherung der MOs mit hoher Genauigkeit erlaubt. Aus diesem Grund werden üblicherweise vorgefertigte Sets genutzt, die aus optimierten Basisfunktionen für das jeweilige Atom bestehen. Diese setzen sich aus kontrahierten Gaußfunktionen zusammen.<sup>[88]</sup> In dieser Arbeit kamen die sogenannten Karlsruhe-Basissets zum Einsatz,<sup>[100]</sup> die nach ihrem Entwicklungsort benannt sind und sich besonders für Hartree-Fock- und DFT-Rechnungen eignen. Weitere gängige Basissets sind beispielsweise die Pople-Basen<sup>[101-104]</sup> für generell alle Methoden oder die korrelationskonsistenten Basen<sup>[105]</sup> für wellenfunktionsbasierte Korrelationsrechnungen.

Setzt man den LCAO-Ansatz nach Gleichung 2.34 in Gleichung 2.28 ein, multipliziert die resultierende Gleichung von links mit einer Basisfunktion und integriert anschließend, ergibt sich die Matrixdarstellung der KS-Gleichungen in AO-Projektion:

$$\mathbf{F}^{\text{KS}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.35)$$

Hierbei ist  $\mathbf{C}$  die Koeffizientenmatrix, die die LCAO-Koeffizienten enthält,  $\mathbf{S}$  die Überlappmatrix, welche die Überlappintegrale der AOs umfasst, und  $\boldsymbol{\varepsilon}$  eine Diagonalmatrix mit den Orbitalenergien. Die KS-Matrix  $\mathbf{F}^{\text{KS}}$  basiert auf dem KS-Operator  $\hat{F}^{\text{KS}}$  und enthält die folgenden Matrixelemente:

$$F_{\mu\nu}^{\text{KS}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \int \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \nabla^2 \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \int \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i}_{h_{\mu\nu}} + \underbrace{\iint \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \frac{\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j}_{J_{\mu\nu}} + \underbrace{\int \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i) V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_i) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i}_{V_{\mu\nu}^{\text{XC}}}. \quad (2.36)$$

Während die ersten beiden Terme einfache Ein-Elektronen-Integrale sind, stellen die letzten beiden Terme größere Herausforderungen dar. Insbesondere ist das Coulomb-Integral  $J_{\mu\nu}$  ein Zwei-Elektronen-Integral mit vier Zentren, was zu einem erheblichen Rechenaufwand führt. Das Austausch-Korrelations-Potential hingegen ist in der Regel ein kompliziertes mathematisches Konstrukt, dessen Integral  $V_{\mu\nu}^{\text{XC}}$  im Allgemeinen analytisch nicht zugänglich ist. Beides ist jedoch in der praktischen Anwendung unproblematisch, da es Techniken gibt, um die Terme einfacher berechnen zu können. Diese werden in den beiden folgenden Abschnitten erläutert.

### Numerische Integration des Austausch-Korrelations-Potentials

Da die analytische Integration des Austausch-Korrelations-Potentials im Allgemeinen nicht möglich ist, muss auf die numerische Integration zurückgegriffen werden. Hier wird das untersuchte Molekül durch ein Gitter repräsentiert, wobei an jedem dessen Punkte  $p$  der Wert für  $V_{\mu\nu}^{\text{XC}}$  berechnet wird, worüber anschließend nach Gleichung 2.37 summiert wird. Je nach verwendeter numerischer Technik wird jeder Punkt mit einem Wert  $w$  gewichtet.

$$V_{\mu\nu}^{\text{XC}} \approx \sum_p^O \chi_\mu(\mathbf{r}_p) V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_p) \chi_\nu(\mathbf{r}_p) w_p \quad (2.37)$$

Bei einer unendlichen Anzahl von Punkten  $O$  wäre der Wert für  $V_{\mu\nu}^{\text{XC}}$  exakt, was jedoch in der Praxis nicht möglich ist. Daher muss eine sinnvolle Auswahl der Gitterpunkte erfolgen. Dies geschieht, indem die Punktdichte so gewählt wird, dass sie an den Stellen, an denen sich das Austausch-Korrelations-Potential am stärksten ändert, hoch ist, wohingegen in den übrigen Bereichen weniger Punkte liegen. Die üblicherweise genutzten Gitter haben demnach eine hohe Dichte an Punkten in der Nähe der Atomkerne, was durch eine sphärische Anordnung um diese herum realisiert wird. Typischerweise werden für den Bereich um jedes Atom zwischen 1000 und 10000 Punkten genutzt. Ähnlich wie die Größe des Basissets hat die Größe des Gitters auch einen direkten Einfluss auf die Genauigkeit und die Kosten der Berechnung des Austausch-Korrelations-Terms. Letztere liegen bei  $OL^2$  und sind somit kubisch abhängig von der Systemgröße.<sup>[86]</sup>

### Berechnung des Coulomb-Terms

Die Berechnung des Coulomb-Terms  $J_{\mu\nu}$  ist innerhalb der KS-Gleichungen am aufwendigsten. Überführt man die gemäß Gleichung 2.36 darin enthaltene Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}_j)$  in die AO-Darstellung, so sind in diesem Term insgesamt vier AOs vorhanden, über die integriert werden muss. Der Rechenaufwand skaliert somit mit  $L^4$ . Eine Reduktion des Aufwandes ist jedoch möglich, indem die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}_j)$  gemäß Gleichung 2.38 über eine Hilfsbasis  $\{\omega_k\}$  mit  $K$  Basisfunktionen angenähert wird.

$$\rho(\mathbf{r}_j) \approx \tilde{\rho}(\mathbf{r}_j) = \sum_k^K c_k \omega_k(\mathbf{r}_j) \quad (2.38)$$

Für den genäherten Coulomb-Term  $\tilde{J}_{\mu\nu}$  ergibt sich dadurch:

$$\tilde{J}_{\mu\nu} = \sum_k^K c_k \iint \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}_i) \chi_\nu(\mathbf{r}_i) \omega_k(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \quad (2.39)$$

Der Rechenaufwand beträgt somit nur  $L^2K$  und hat eine kubische Abhängigkeit von der Systemgröße. Die Koeffizienten  $c_k$  der Hilfsbasis werden durch Minimierung des Integrals der quadratischen Abweichung zwischen der approximierten Elektronendichte  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  und der exakten Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  bestimmt.

## 2. Theoretische Grundlagen

Dieser Ansatz für die Berechnung des Coulomb-Integrals wird als *Resolution of the Identity* (RI) bezeichnet, was auch als *Density Fitting* bekannt ist. Die Bezeichnung kommt daher, dass im Falle einer vollständigen Hilfsbasis durch Summation über alle zugehörigen Basisfunktionen formell die Einheitsmatrix erhalten wird, welche eingeschoben in den Coulomb-Term diesen nicht verändert.<sup>[88]</sup> Da in der Praxis jedoch der Basissatz-Diskussion folgend die Nutzung einer vollständigen Basis nicht möglich ist, werden auch hier optimierte Hilfsbasissätze verwendet, die für eine möglichst gute Näherung in Gleichung 2.38 sorgen.

### Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

Da die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung in den KS-Gleichungen die Elektrodichte bzw. eine Näherung davon und somit auch die MOs erfordert, lassen sich die Gleichungen 2.36 nicht direkt lösen, um die MOs zu bestimmen. Die KS-Gleichungen bilden daher ein Pseudo-Eigenwert-Problem, das iterativ gelöst werden muss. Hierbei wird die Methode des selbstkonsistenten Feldes (*engl.*: self-consistent field, SCF) angewendet. Dabei wird ausgehend von einer möglichst genauen Näherung der MOs die KS-Matrix konstruiert, mit der durch Lösen der Gleichungen verbesserte MOs berechnet werden. Dieser Prozess wird iterativ wiederholt, bis der Unterschied zwischen den alten und neuen MOs einen definierten Grenzwert unterschreitet. Der Name des Verfahrens leitet sich daraus ab, dass das Feld der zur Konstruktion der Matrix verwendeten MOs am Ende mit dem der durch die Gleichungen bestimmten MOs übereinstimmt – die MOs sind somit selbstkonsistent.<sup>[85]</sup>

### Die B97-3c-Methode

Die B97-3c-Methode<sup>[106]</sup> basiert auf einer modifizierten Version des B97-Funktional von Becke<sup>[107]</sup> mit einer eigens dafür angepassten Basis. Das Becke-Funktional dient sowohl der Beschreibung der Korrelation, als auch des Austausches und gehört zur Klasse der rechen technisch günstigen GGA-Funktionale. Die Parameter des Funktionals wurden gezielt optimiert, um eine bestmögliche Balance zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand zu gewährleisten, insbesondere in Kombination mit der modifizierten Basis. Diese ist eine modifizierte Version der Karlsruhe-Basis def2-TZVP,<sup>[100]</sup> in der die Anzahl der Polarisationsfunktionen für die Beschreibung von Wasserstoffatomen reduziert wurde. Für das Sauerstoffatom wurden hingegen mehr solcher Funktionen hinzugefügt, um Wasserstoffbrückenbindungen besser zu erfassen. Aus der mithilfe dieses Funktionals erhaltenen Energie  $E_{\text{mB97}}$  wird unter Einbeziehung zweier Korrekturterme gemäß Gleichung 2.40 die Gesamtenergie der B97-3c-Methode erhalten.

$$E_{\text{B97-3c}} = E_{\text{mB97}} + E_{\text{disp}}^{\text{D3}} + E_{\text{SRB}} \quad (2.40)$$

Der Term  $E_{\text{disp}}^{\text{D3}}$  steht dabei für die oben bereits erwähnte Dispersionskorrektur nach dem DFT-D3-Schema.<sup>[98,108]</sup> Der zweite Term  $E_{\text{SRB}}$  korrigiert die in den meisten GGA-Funktionalen zu langen kovalenten Bindungen und modifiziert somit kurzreichweitige Wechselwirkungen mit empirischen Parametern.

Gegenüber anderen DFT-Methoden zeichnet sich die B97-3c-Methode dadurch aus, dass sie eine hohe Genauigkeit bei der Berechnung von Geometrien und weiteren molekularen

Eigenschaften aufweist, während sie aufgrund der Nutzung eines GGA-Funktional als Grundlage eine geringe Rechenzeit benötigt.<sup>[109]</sup> Dies macht die Methode attraktiv für die Untersuchung großer Moleküle mit mehreren hundert Atomen oder auch für Berechnungen an vielen Molekülen eines großen Datensatzes.

### 2.2.3. Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften

Ausgehend von der über die KS-Gleichungen bestimmten Energie oder der Elektronendichte bzw. den MOs eines konvergierten Systems lässt sich eine Vielzahl von Eigenschaften berechnen. Im Folgenden werden diejenigen Eigenschaften vorgestellt, die sich quantenchemisch eindeutig berechnen lassen und gemäß Abschnitt 2.1.5 für die Beschreibung von Leitsalzen relevant sind oder eine Grundlage für die Berechnung der dort genannten Eigenschaften bilden.

#### Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie

Die Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls im Grundzustand ist essenziell für die meisten quantenchemischen Rechnungen, da viele Eigenschaften auf optimierten molekularen Geometrien beruhen. Wenn zuvor eine Optimierung stattfindet, gewinnen die dabei erhaltenen Werte folglich an Aussagekraft. Die Gleichgewichtsgeometrie wird durch das absolute Energieminimum auf der Potentialhyperfläche definiert. Auf ein Molekül im Gleichgewicht wirken somit keine Kräfte. Da die Geometrie eines Moleküls durch die Positionen der Atomkerne definiert ist, verschwindet im Gleichgewichtszustand die erste Ableitung der Energie  $E$  nach den Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$ , die als Gradient  $\mathbf{g}$  bezeichnet wird.<sup>[92]</sup>  $\mathbf{R}$  entspricht hier der Gesamtheit aller Kernkoordinaten, die zuvor als  $\{\mathbf{R}\}$  bezeichnet wurde. Unter Nutzung der Gleichungen 2.13 und 2.27 lässt sich der Gradient folgendermaßen berechnen:

$$\mathbf{g} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial T_S[\Phi(\{\mathbf{x}\})]}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial J[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial V_{\text{Ke}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial E_{\text{K}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}. \quad (2.41)$$

Soweit möglich werden die Ableitungen aller Terme analytisch berechnet. Die Schwierigkeit besteht nun darin, die Nullstellen des Gradienten zu berechnen. Denn obwohl in der Regel analytische Ausdrücke für die Ableitungen der einzelnen Terme bekannt sind, muss aufgrund derer Komplexität ein numerisches Verfahren angewendet werden.

Hierbei ist die gebräuchlichste Methode das Newton-Raphson-Verfahren.<sup>[110]</sup> Dieses nutzt zur Minimierung der Energie den Gradienten sowie die zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten, die in Matrixform die Hesse-Matrix  $\mathbf{H}$  darstellen. Die Energie wird dabei nach Gleichung 2.42 in einer Taylor-Entwicklung um einen Punkt  $\mathbf{R}_k$  entwickelt, wobei sich  $\mathbf{R}_{k+1}$  in dessen Umgebung befindet.<sup>[111]</sup>

$$E(\mathbf{R}_{k+1}) = E(\mathbf{R}_k) + (\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k) \mathbf{g}_k + \frac{1}{2} (\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k)^T \mathbf{H}_k (\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k) \quad (2.42)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

Das Minimum der Taylor-Entwicklung am Punkt  $\mathbf{R}_{k+1}$  wird bestimmt, indem deren Ableitung nach der Auslenkung  $\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k$  gebildet und anschließend die Nullstelle dieser Ableitung bestimmt wird, sodass dort folgende Beziehung gilt:

$$0 = \mathbf{g}_k + \mathbf{H}_k (\mathbf{R}_{k+1} - \mathbf{R}_k) . \quad (2.43)$$

Daraus lässt sich in Folge der Punkt  $\mathbf{R}_{k+1}$  als Minimum bestimmen:

$$\mathbf{R}_{k+1} = \mathbf{R}_k - (\mathbf{H}_k)^{-1} \mathbf{g}_k . \quad (2.44)$$

Da die Taylor-Entwicklung nur bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt wird, ist der berechnete Punkt nicht zwangsläufig das Minimum der Potentialhyperfläche, sondern lediglich eine Annäherung. Durch wiederholte Anwendung dieser Näherungsschritte wird das Minimum im Rahmen einer Toleranz iterativ erreicht.

Im Quasi-Newton-Verfahren wird im Gegensatz zum Newton-Raphson-Verfahren,<sup>[86]</sup> in dem die inverse Hesse-Matrix vollständig berechnet wird, nur eine genäherte Form der Hesse-Matrix genutzt, um den Rechenaufwand zu reduzieren. Daher wird das Quasi-Newton-Verfahren bei Geometrieoptimierungen in der Regel bevorzugt verwendet. Als Startpunkt für die Hesse-Matrix wird meist entweder eine Einheitsmatrix oder eine Hesse-Matrix, die über Kraftfelder oder eine günstige quantenchemische Methode berechnet wurde, genutzt.<sup>[111,112]</sup> Diese wird dann im Verlauf der Iterationen an die ermittelten Punkte und Gradienten angepasst, wofür verschiedene Algorithmen existieren.<sup>[111,113]</sup>

### Harmonische Schwingungsfrequenzen

Die Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen eines Moleküls ist oftmals ein wichtiger Schritt bei einer quantenchemischen Untersuchung. Die Frequenzen werden beispielsweise zur Vorhersage von Infrarot-Spektren genutzt oder sind zur Berechnung thermodynamischer Größen wie der Entropie oder der freien Enthalpie notwendig. Auf letzteres wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Für die Berechnung dieser Frequenzen wird analog zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie zunächst von einer Taylor-Entwicklung der Energie  $E$  gemäß Gleichung 2.42 ausgegangen. Wichtig ist nun jedoch, dass die Entwicklung um den stationären Punkt  $\mathbf{R}_0$  erfolgt, da an diesem der Gradient verschwindet. Da der Term nullter Ordnung frei gewählt werden kann,<sup>[92]</sup> kann dieser ebenso auf null gesetzt werden, wodurch sich folgender Ausdruck an einem Punkt  $\mathbf{R}$  in der Umgebung von  $\mathbf{R}_0$  ergibt:

$$E(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^T \mathbf{H}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (2.45)$$

Die harmonischen Schwingungen eines Moleküls werden durch die Bewegungen der Atomkerne in dem durch Gleichung 2.45 festgelegten harmonischen Potential beschrieben, indem dieses in die SG der Kerne (Gleichung 2.15) eingesetzt wird.<sup>[86]</sup> Der resultierende Ausdruck entspricht dem Modell des mehrdimensionalen harmonischen Oszillators mit  $3N_K$  Freiheitsgraden,<sup>[92]</sup> wobei  $N_K$  die Anzahl der Kerne im Molekül bezeichnet. Er lautet folgendermaßen:

$$\left[ - \sum_l^{3N_K} \left( \frac{1}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} \right) + \frac{1}{2}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^T \mathbf{H}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \right] \Psi_K = E_{\text{ges}} \Psi_K . \quad (2.46)$$

Der Index  $l$  steht für einen der Freiheitsgrade, die hier über die kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome definiert sind. Entsprechend beschreibt  $R_l$  eine der Ortskoordinaten eines Atoms und  $m_l$  die Masse des dem Freiheitsgrad zugeordneten Atoms. Um die harmonischen Schwingungsfrequenzen zu erhalten, muss dieses mehrdimensionale Problem in eine Summe aus eindimensionalen harmonischen Oszillatoren überführt werden. Dies erfolgt über eine Transformation des Koordinatensystems. Zunächst werden hierfür massengewichtete Koordinaten  $\tilde{\mathbf{R}}$  eingeführt und die Hesse-Matrix entsprechend transformiert:

$$\tilde{\mathbf{R}}_l = \sqrt{m_l}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_l \quad (2.47)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}_{IJ} = \frac{1}{\sqrt{m_I m_J}} \mathbf{H}_{IJ} . \quad (2.48)$$

Gleichung 2.46 lässt sich somit schreiben als:

$$\left[ - \sum_l^{3N_K} \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{R}_l^2} \right) + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{R}}^T \tilde{\mathbf{H}} \tilde{\mathbf{R}} \right] \Psi_K = E_{\text{ges}} \Psi_K . \quad (2.49)$$

Über eine unitäre Transformation  $\mathbf{U}$  lässt sich die massenabhängige Hesse-Matrix  $\tilde{\mathbf{H}}$  in eine diagonale Form  $\mathbf{K}$  bringen. Die Koordinaten  $\tilde{\mathbf{R}}$  werden dabei in die Normalkoordinaten  $\mathbf{q}$  überführt:

$$\mathbf{q} = \mathbf{U} \tilde{\mathbf{R}} \quad (2.50)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{U} \tilde{\mathbf{H}} \mathbf{U}^T \quad (2.51)$$

Aufgrund der diagonalen Form von  $\mathbf{K}$  lässt sich Gleichung 2.49 nun vollständig separieren, was in Gleichung 2.52 gezeigt ist.

$$\left[ \sum_l^{3N_K} \left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_l^2} + \frac{1}{2} K_{ll} q_l^2 \right) \right] \Psi_K = E_{\text{ges}} \Psi_K \quad (2.52)$$

Aus den Elementen  $K_{ll}$ , die die Eigenwerte der massengewichteten Hesse-Matrix sind, lassen sich schließlich die harmonischen Schwingungsfrequenzen  $\omega_l$  gewinnen:

$$\omega_l = \sqrt{K_{ll}} . \quad (2.53)$$

Die Energie  $E_l$  des  $a$ -ten Schwingungsniveaus jeder Mode ist über Gleichung 2.54 gegeben.

$$E_l(a) = \left( a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_l \text{ mit } a = 0, 1, 2, \dots . \quad (2.54)$$

Bei einem nicht-linearen Molekül beschreiben  $3N_K - 6$  der Frequenzen tatsächlich Schwingungen im Molekül. Für die übrigen sechs Moden wird eine Frequenz von null erhalten. Jene stehen für die Rotationen und Translationen des Moleküls in alle drei Raumrichtungen.<sup>[92]</sup> Gut optimierte Strukturen weisen ausschließlich positive Schwingungsfrequenzen auf, da die Hesse-Matrix nur in diesem Fall positiv semidefinit ist. Hat die Matrix auch negative Eigenwerte, welche folglich zu imaginären Frequenzen führen, so befindet sich die Struktur nicht in einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche.<sup>[114]</sup>

### Thermodynamische Eigenschaften

Mithilfe der harmonischen Schwingungsfrequenzen lassen sich verschiedene thermodynamische Eigenschaften eines Moleküls bestimmen. Ein zentraler Bestandteil der Rechnungen ist die Zustandssumme  $Z$  des kanonischen Ensembles mit konstanter Anzahl von Molekülen  $N$ , konstantem Volumen  $V$  und konstanter Temperatur  $T$ . Sie ist definiert als

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right), \quad (2.55)$$

wobei der Index  $n$  über alle Energiezustände des Systems läuft. Deren Energie ist  $E_n$  und  $k_B$  steht für die Boltzmann-Konstante. Unter Annahme eines idealen Gases mit nicht-wechselwirkenden Molekülen lässt sich die Zustandssumme auf die molekulare Ebene reduzieren:<sup>[92]</sup>

$$Z = \frac{z^N}{N!}. \quad (2.56)$$

Die molekulare Zustandssumme  $z$  kann dabei als Produkt einzelner elektronischer ( $z_{el}$ ), translatorischer ( $z_{trans}$ ), rotatorischer ( $z_{rot}$ ) und Schwingungsbeiträge ( $z_{vib}$ ) aufgefasst werden, was in Gleichung 2.57 zu sehen ist.

$$z = z_{el}(T) \cdot z_{trans}(V, T) \cdot z_{rot}(T) \cdot z_{vib}(T) \quad (2.57)$$

Da die Zustandssumme immer logarithmisch in die Berechnung der thermodynamischen Größen eingeht, wird Gleichung 2.57 zu einer Summe, sodass sich alle Terme unabhängig voneinander bestimmen lassen.<sup>[92]</sup> Zur Berechnung der einzelnen Terme wird grundsätzlich Gleichung 2.55 verwendet, wobei unter Nutzung der entsprechenden Energiezustände anstatt der Zustandssumme  $Z$  der jeweils betrachtete Beitrag zu  $z$  erhalten wird.

Die innere Energie  $U_0$  eines Moleküls bei 0 K bildet die Basis für die Berechnung aller weiteren thermodynamischen Größen. Sie setzt sich aus der elektronischen Energie  $E_{el}$  des Moleküls sowie der Nullpunktenergie  $E_{ZPE}$  gemäß Gleichung 2.58 zusammen. Die Nullpunktenergie entspricht der Summe der Grundzustandsenergien aller Schwingungsmoden  $\omega_l$ .

$$U_0 = E_{el} + E_{ZPE} = E_{el} + \sum_l^{3N_K} \frac{1}{2} \hbar \omega_l \quad (2.58)$$

Die weiteren Beiträge zur inneren Energie  $U$  des gesamten Moleküls können aus der statistischen Mechanik abgeleitet werden. Allgemein folgt daraus Gleichung 2.59 für die Berechnung der einzelnen Terme.

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.59)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.55, 2.56 und 2.57 kann Gleichung 2.59 gelöst werden. Dabei werden die Energieniveaus der Translation und Rotation mithilfe quantenmechanischer Modelle bestimmt. Die Schwingungsenergien ergeben sich aus Gleichung 2.54 und werden relativ zum niedrigsten Energieniveau betrachtet, das bereits in  $U_0$  enthalten ist. Da hier lediglich die Thermodynamik innerhalb des elektronischen Grundzustandes betrachtet wird,

sind die zusätzlichen elektronischen Beiträge null.

$$\begin{aligned}
 U &= U_0 + U_{\text{el}} + U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} \\
 &= U_0 + 0 + \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T + \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T + Nk_{\text{B}} \sum_l^{3N_{\text{K}}-6} \frac{\hbar\omega_l}{k_{\text{B}} \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_l}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right]}
 \end{aligned} \quad (2.60)$$

Ausgehend von der inneren Energie kann die Enthalpie  $H$  berechnet werden, indem die Volumenarbeit mit berücksichtigt wird. Diese steht gemäß dem idealen Gasgesetz in direktem Zusammenhang mit der Teilchenzahl und der Temperatur, sodass sich Gleichung 2.61 ableiten lässt.

$$H = U + Nk_{\text{B}}T \quad (2.61)$$

Die Gibbs-Energie  $G$  kann abschließend aus der Enthalpie berechnet werden, wobei zusätzlich die Entropie  $S$  des Systems gemäß Gleichung 2.62 berücksichtigt werden muss.

$$G = H - TS \quad (2.62)$$

Ähnlich wie die innere Energie lässt sich auch die Entropie aus der Zustandssumme berechnen. Der entsprechende Zusammenhang ist in Gleichung 2.63 ersichtlich.

$$S = k_{\text{B}} \ln Z + k_{\text{B}}T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.63)$$

Analog zur inneren Energie kann auch die Entropie in Beiträge für Schwingung, Rotation, Translation und elektronische Zustände aufgeteilt werden. Dabei werden erneut die entsprechenden quantenmechanischen Modelle herangezogen. Die genaue Zusammensetzung ist in Gleichung 2.64 dargestellt.

$$\begin{aligned}
 S &= S_{\text{el}} + S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} \\
 &= Nk_{\text{B}} \ln(2S_{\text{spin}} + 1) \\
 &\quad + Nk_{\text{B}} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi M_{\text{M}} k_{\text{B}}T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_{\text{B}}T}{P} \right] + \frac{5}{2} \right\} \\
 &\quad + Nk_{\text{B}} \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi I_{\text{A}} I_{\text{B}} I_{\text{C}}}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_{\text{B}}T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} \\
 &\quad + Nk_{\text{B}} \sum_l^{3N_{\text{K}}-6} \left\{ \frac{\hbar\omega_l}{k_{\text{B}}T \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_l}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right]} - \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_l}{k_{\text{B}}T}\right) \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (2.64)$$

Für den elektronischen Beitrag ist die Spin-Multiplizität  $S_{\text{spin}}$  relevant, welche Informationen über die Entartung des Grundzustandes liefert. Bei der Translation sind die molare Masse  $M_{\text{M}}$  des Moleküls und der Druck  $P$  von Bedeutung. In den Term der Rotation gehen die Hauptträgheitsmomente  $I_{\text{A}}$ ,  $I_{\text{B}}$  und  $I_{\text{C}}$  sowie die Anzahl  $\sigma$  der Rotationen, die das Molekül auf sich selbst abbilden, ein.

### Elektrische Eigenschaften

Elektrische Felder, wie sie beispielsweise bei elektrochemischen Reaktionen durch Elektroden erzeugt werden, beeinflussen Moleküle erheblich, da diese über elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Feld interagieren. Der daraus resultierende Energiebeitrag  $E_F$  kann mithilfe einer Multipol-Entwicklung folgendermaßen beschrieben werden:<sup>[115]</sup>

$$E_F = QV_F - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \Theta_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} + \dots \quad (2.65)$$

Hierbei bezeichnet  $Q$  die Gesamtladung des Moleküls, die dem Monopolmoment entspricht. Die Größen  $F_{\alpha}$  stellen die Komponenten des elektrischen Feldes entlang der drei Raumrichtungen ( $x, y, z$ ) dar, während  $V_F$  das elektrische Potential des Feldes beschreibt. Das Monopolmoment kennzeichnet lediglich die Gesamtwechselwirkung des Moleküls mit dem Feld. Lokale Effekte werden innerhalb des Moleküls hauptsächlich durch die Dipolmomente  $\mu_{\alpha}$  und Quadrupolmomente  $\Theta_{\alpha\beta}$  sowie gegebenenfalls höhere Multipolmomente bestimmt.

In einer quantenchemischen Rechnung kann das elektrische Feld als Störung  $\hat{H}_F$  des Systems aufgefasst werden, die zum regulären Hamiltonoperator aus Gleichung 2.11 hinzugefügt werden muss.<sup>[116]</sup> Der gesamte Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{ges}}$  lautet demzufolge:

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_F, \quad (2.66)$$

wobei sich der Störoperator gemäß Gleichung 2.67 aus den Operatoren für das Dipolmoment  $\hat{\mu}_{\alpha}$  und das Quadrupolmoment  $\hat{\Theta}_{\alpha\beta}$  (sowie gegebenenfalls Operatoren für höhere Momente) zusammensetzt.

$$\hat{H}_F = - \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} F_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\Theta}_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} + \dots \quad (2.67)$$

Die Operatoren für Dipol- und Quadrupolmoment sind dabei folgendermaßen definiert:

$$\hat{\mu}_{\alpha} = \sum_a r_{a,\alpha} Y_a \quad (2.68)$$

$$\hat{\Theta}_{\alpha\beta} = \sum_a r_{a,\alpha} r_{a,\beta} Y_a. \quad (2.69)$$

Der Index  $a$  läuft über alle Teilchen im Molekül,  $Y_a$  ist deren zugehörige Ladung.

Im Falle homogener elektrischer Felder, deren Gradient und höheren Ableitungen definitionsgemäß null sind, ist von den Momenten lediglich das Dipolmoment relevant. Dementsprechend lässt sich der Operator des Dipolmoments in diesem Fall als Ableitung des gesamten Hamiltonoperators nach dem elektrischen Feld berechnen:<sup>[116]</sup>

$$-\hat{\mu}_{\alpha} = \frac{\partial \hat{H}_{\text{ges}}}{\partial F_{\alpha}}. \quad (2.70)$$

Der Erwartungswert  $\mu_{\alpha}$  des Dipolmoments entspricht gemäß dem Hellmann-Feynman-Theorem<sup>[117,118]</sup> dann der Ableitung der Energie:

$$\mu_{\alpha} = - \left\langle \Psi_{\text{el}} \left| \frac{\partial \hat{H}_{\text{ges}}}{\partial F_{\alpha}} \right| \Psi_{\text{el}} \right\rangle = - \frac{\partial E}{\partial F_{\alpha}} \quad (2.71)$$

Da sich die Energie für schwache elektrische Felder in einer Taylor-Reihe entwickeln lässt, kann auch das Dipolmoment entsprechend als Ableitung dieser Entwicklung dargestellt werden, wie in Gleichung 2.72 gezeigt.

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E}{\partial F_\alpha} = \mu_\alpha &= -\left(\frac{\partial E}{\partial F_\alpha}\right)_{F=0} - \sum_\beta \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_\alpha \partial F_\beta}\right)_{F=0} F_\beta + \dots \\ &= \mu_{0,\alpha} + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \dots \end{aligned} \quad (2.72)$$

Der erste Term  $\mu_{0,\alpha}$  ist feldunabhängig und entspricht dem permanenten Dipolmoment des Moleküls. Er kann direkt als Erwartungswert des Dipoloperators aus Gleichung 2.68 unter Verwendung der ungestörten Wellenfunktion  $\Psi$  berechnet werden. Die resultierende Gleichung 2.73 kann in zwei Teile aufgespalten werden, ein Teil bezieht sich auf die Elektronen  $i$  mit  $Y_i = -1$  und der andere auf die Atomkerne  $I$  mit  $Y_I = Z_I$ .

$$\mu_{0,\alpha} = \left\langle \Psi \left| \sum_a r_{a,\alpha} Y_a \right| \Psi \right\rangle = - \sum_i \langle \Psi | r_{i,\alpha} | \Psi \rangle + \sum_I r_{I,\alpha} Z_I. \quad (2.73)$$

Das permanente Dipolmoment  $\mu_0$  des Moleküls über alle drei Koordinatenachsen hinweg ergibt sich gemäß Gleichung 2.74.<sup>[92]</sup>

$$\mu_0 = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2.74)$$

Bei der Berechnung des permanenten Dipolmoments spielt die Wahl des Koordinatenursprungs eine entscheidende Rolle. Während bei neutralen Molekülen eine Verschiebung des Ursprungs unproblematisch ist, da sich die resultierenden Beiträge gegenseitig aufheben, gilt dies nicht für geladene Moleküle. In diesen Fällen hängt das Dipolmoment von der Wahl des Ursprungs ab, der daher sorgsam gewählt werden muss.

Der zweite Term in Gleichung 2.72 stellt das induzierte Dipolmoment dar, welches feldabhängig ist. Dieses wird primär durch die Polarisierbarkeit  $\alpha_{\alpha\beta}$  charakterisiert und gibt eine Auskunft darüber, wie stark das betrachtete Molekül mit dem elektrischen Feld wechselwirkt, was sich durch Verschiebung von Ladungen im Molekül oder durch ein Ausrichten des Moleküls im Feld äußert.<sup>[119]</sup> Die Berechnung der Polarisierbarkeit erfolgt jedoch meist nicht direkt über das Ableiten der Energie, sondern störungstheoretisch über Gleichung 2.75 basierend auf der Energie zweiter Ordnung.

$$\alpha_{\alpha\beta} = 2 \sum_{m \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_\alpha | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{\mu}_\beta | \Psi_0 \rangle}{E_m^{(0)} - E^{(0)}} \quad (2.75)$$

Es werden dabei sowohl der elektronische Grundzustand  $\Psi_0$  des betrachteten Moleküls als auch dessen angeregte Zustände  $\Psi_m$  benötigt, sowie deren ungestörte Energien  $E^{(0)}$  und  $E_m^{(0)}$ . Da die Polarisierbarkeit ein 3x3-Tensor ist, werden insgesamt neun Komponenten erhalten. Durch Diagonalisieren des Tensors und anschließendes Mitteln über die drei daraus erhaltenen Werte kann die isotrope Polarisierbarkeit berechnet werden.

Bei einem nicht-homogenen elektrischen Feld, das dementsprechend einen nicht-verschwindenden Gradienten besitzt, spielt auch das Quadrupolmoment eine Rolle. Ähnlich wie

das Dipolmoment kann auch dieses in einen permanenten und einen Feld-abhängigen Teil aufgespalten werden. Während letzterer unter anderem aufgrund von Mischtermen mit dem Dipolmoment<sup>[86]</sup> nur schwierig zu berechnen ist und hier nicht weiter verfolgt wird, kann das permanente Quadrupolmoment wieder als Erwartungswert des zugehörigen Operators aus Gleichung 2.69 berechnet werden:

$$\Theta_{\alpha\beta} = \left\langle \Psi \left| \sum_a r_{a,\alpha} r_{a,\beta} Y_a \right| \Psi \right\rangle = - \sum_i \langle \Psi | r_{i,\alpha} r_{i,\beta} | \Psi \rangle + \sum_I r_{I,\alpha} r_{I,\beta} Z_I \quad (2.76)$$

Entsprechend der Polarisierbarkeit lässt sich das isotrope Quadrupolmoment ebenfalls durch Diagonalisieren des Tensors und Bilden des Mittelwertes erhalten.

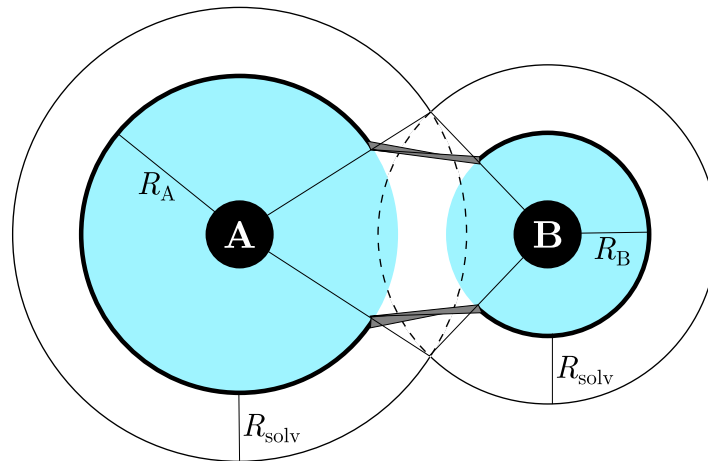
### 2.2.4. Behandlung von Lösungsmittelleffekten

Da die meisten chemischen Prozesse nicht in der Gasphase ablaufen – eine Annahme, die den bisher behandelten Methoden implizit zugrunde lag, da keine Wechselwirkungen mit umgebenden Molekülen berücksichtigt wurden – müssen Lösungsmittelleffekte einbezogen werden, um realistische Berechnungen zu gewährleisten. Eine explizite Beschreibung der Lösungsmittelmoleküle ist in der Quantenchemie aufgrund der Vielzahl der beteiligten Teilchen und der notwendigen Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen rechnerisch größtenteils zu aufwendig.<sup>[86]</sup> Daher wird das Lösungsmittel oft als kontinuierliches Medium mit einer spezifischen Dielektrizitätskonstanten modelliert. Im Folgenden wird dieses Konzept anhand des in dieser Arbeit verwendeten *Conductor-like Screening Model* (COSMO) erläutert.

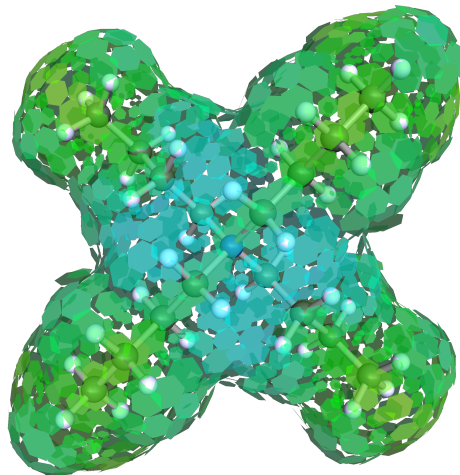
#### Conductor-like screening model

Im COSMO-Modell<sup>[120]</sup> wird das Lösungsmittel als ein elektrisch leitendes Kontinuum aufgefasst, in dem das betrachtete Molekül eingebettet ist. Dieses liegt in einem Hohlraum, der an dessen Form angepasst ist. Der Hohlraum wird konstruiert, indem um jedes Atom des Moleküls eine Kugel gelegt wird, deren Radius sich aus dem jeweiligen tabellierten Van-der-Waals-Radius und einem lösungsmittelspezifischen Zusatzterm zusammensetzt, vgl. Abbildung 2.7.

Von all jenen Kugeln werden im Anschluss die Flächen entfernt, die innerhalb einer anderen Sphäre liegen. Die Kugeloberflächen werden dazu zunächst über eine Triangulation in Dreiecke aufgeteilt, welche als Grundlage für die Repräsentation der Oberfläche dienen. Anschließend werden die Flächen, die innerhalb der Sphäre eines anderen Atoms liegen, entfernt. Die verbleibenden Flächensegmente werden in Richtung des zugehörigen Atoms verschoben, sodass der Abstand dem Van-der-Waals-Radius entspricht. Schließlich werden die verbleibenden Lücken zwischen den Teil-Kugelflächen durch einen geeigneten Algorithmus wiederum mit Dreiecken geschlossen, wodurch eine zusammenhängende Oberfläche entsteht, die die SASA bildet.<sup>[75]</sup> Jeder Eckpunkt der Dreiecke bildet dann den Mittelpunkt eines Oberflächensegments  $v$ , dessen Fläche durch die Mittelpunkte der ihn umgebenden fünf oder sechs Dreiecke begrenzt wird. Die Position des Mittelpunktes wird durch den Vektor  $t_v$  beschrieben, der Flächeninhalt des Segments durch  $s_v$ . Eine Veranschaulichung der segmentierten Oberfläche eines Moleküls ist in Abbildung 2.8 zu sehen.



**Abbildung 2.7.:** Adaptierte<sup>[75]</sup> schematische Darstellung der Konstruktion einer Moleküloberfläche im COSMO-Modell. Die Radien  $R_A$  und  $R_B$  kennzeichnen den Van-der-Waals-Radius der Atome A und B,  $R_{\text{solv}}$  den lösungsspezifischen Zusatzterm. Über die gestrichelten Linien wird der Bereich verdeutlicht, der aufgrund der Überlappung der Kugeln entfernt wird. Die breiten Linien stellen die aus den übrigen Flächen konstruierte Oberfläche dar. Mit den grauen Dreiecken wird der Lückenschluss zwischen den Teil-Kugeln der beiden Atome dargestellt.



**Abbildung 2.8.:** Über das COSMO-Modell segmentierte Oberfläche eines Tetrabutylammonium-Moleküls. Die Segmente sind durchgängig als Sechsecke dargestellt, deren Größe dem Flächeninhalt des jeweiligen Segments entspricht. Die Flächen sind gemäß ihrer zugehörigen Ladungsdichte eingefärbt, wobei die Werte vom leicht negativen Bereich (blau) bis in den leicht positiven Bereich (gelbgrün) reichen.

## 2. Theoretische Grundlagen

Da ein elektrischer Leiter weder an seiner Oberfläche noch im Inneren ein elektrostatisches Potential aufweist, müssen sich die an der Grenzfläche entstehenden Potentiale – einerseits durch die Ladungsverteilung im Molekül ( $\phi_{\text{mol}}$ ), andererseits durch die Ladungen auf der SASA ( $\phi_{\text{SASA}}$ ) – gegenseitig aufheben:<sup>[75]</sup>

$$\phi_{\text{mol}} + \phi_{\text{SASA}} = 0. \quad (2.77)$$

Die an der SASA entstehenden Ladungen werden durch das eingebettete Molekül induziert und besitzen daher eine entgegengesetzte Polarität.<sup>[92]</sup> Das Potential jedes Oberflächensegments wird über die Coulomb-Wechselwirkungs-Matrix  $A$  und die zugehörigen Ladungen  $q_{\text{SASA}}$  definiert:

$$\phi_{\text{SASA}} = Aq_{\text{SASA}}, \quad (2.78)$$

wobei die Elemente der Matrix  $A$  durch Gleichung 2.79 und 2.80 gegeben sind.

$$A_{vw} = \frac{1}{|s_v||s_w|} \int_{s_v} \int_{s_w} \|a - a'\|^{-1} d^2a' d^2a \approx \|t_v - t_w\|^{-1} \quad (2.79)$$

$$A_{vv} \approx 1.07s_v^{-\frac{1}{2}} \quad (2.80)$$

Die Integration über die paarweisen Abstände zwischen allen Punkten  $a$  und  $a'$  zweier Oberflächensegmente lässt sich demnach über deren Mittelpunkte vereinfachen. Die Diagonalelemente  $A_{vv}$  entsprechen der jeweiligen Selbstenergie des Segments  $v$ , die über dessen Fläche  $s_v$  näherungsweise berechnet werden kann. Die Ladungen  $q$  lassen sich unter Nutzung der Gleichung 2.77 und 2.78 anhand von  $\phi_{\text{mol}}$  berechnen:

$$q_{\text{SASA}} = -A^{-1}\phi_{\text{mol}}. \quad (2.81)$$

Das durch das Molekül erzeugte Potential in den Oberflächensegmenten lässt sich ebenfalls über elektrostatische Wechselwirkungen ermitteln, wobei die Matrix  $B$  genutzt wird. Zusammen mit der zunächst als artifizielle Punktladungen  $Q$  aufgefassten Ladungsverteilung der Elektronen im Molekül ergibt sich Gleichung 2.82.

$$\phi_{\text{mol}} = BQ \quad (2.82)$$

Die Elemente der Matrix  $B$  lassen sich über Gleichung 2.83 berechnen, wobei  $r_q$  die Position der zugehörigen Punktladung  $Q_q$  beschreibt.

$$B_{qv} \approx \|t_v - r_q\|^{-1} \quad (2.83)$$

Durch das COSMO-Modell wird letztendlich ein Energiebeitrag  $E_{\text{COSMO}}$  zur Gesamtenergie des betrachteten Moleküls hinzugefügt, der der Wechselwirkung zwischen der Ladungsverteilung im Molekül mit den Ladungen auf der SASA entspricht.<sup>[121]</sup> Dies wird in Gleichung 2.84 dargestellt, die mithilfe von Gleichung 2.81 und 2.82 umgeformt werden kann, sodass sie die gleiche Form wie eine Coulomb-Energie hat.<sup>[75,120]</sup>

$$E_{\text{COSMO}} = \frac{1}{2}\phi_{\text{mol}}q_{\text{SASA}} = -\frac{1}{2}\phi_{\text{mol}}A^{-1}\phi_{\text{mol}} = -\frac{1}{2}QB^T A^{-1}BQ \quad (2.84)$$

Bis zu diesem Punkt basiert die Berechnung des vom Molekül erzeugten elektrostatischen Potentials an der Oberfläche auf einer Darstellung der Ladung durch Punktladungen. Wird

das Molekül mittels DFT beschrieben, empfiehlt es sich, die Ladungsverteilung anhand der AO-Darstellung der MOs zu formulieren – analog zur Darstellung der regulären Terme einer DFT-Rechnung in Gleichung 2.36. Gleichung 2.82 nimmt dann dieselbe Form an wie die Berechnung der Kern-Elektron-Wechselwirkung und kann folglich genauso einfach berechnet werden.<sup>[120]</sup>

Die Modellierung des Lösungsmittels als idealer Leiter stellt für stark polare Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_s$  eine gute Näherung dar,<sup>[120]</sup> erfordert jedoch für andere Lösungsmittel eine Anpassung. Dies geschieht über einen Skalierungsfaktor  $f_\epsilon$ , der in Gleichung 2.84 dem Potential vorangestellt wird und über Gleichung 2.85 bestimmt werden kann.<sup>[122]</sup>

$$f_\epsilon = \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + \zeta} \quad (2.85)$$

Für  $\zeta$  wird in der Regel ein Wert von  $\frac{1}{2}$  verwendet.<sup>[122]</sup>

### Conductor-like screening model for real solvents

Die Nutzung des COSMO-Modells zur Beschreibung von Solvatationseffekten von Molekülen führt in vielen Fällen zu guten Ergebnissen bezüglich der Energetik und der Berechnung von Eigenschaften.<sup>[123]</sup> Jedoch hat dieses Modell auch Nachteile. Während die Modellierung unpolarer Lösungsmittel als homogenes Kontinuum gerechtfertigt ist,<sup>[75]</sup> führt die starke Wechselwirkung polarer Lösungsmittel mit einem polaren, gelösten Molekül zu ausgeprägten Orientierungen der Lösungsmittelmoleküle. Dies macht die Anwendung des Modells in solchen Fällen unzureichend.<sup>[114,123]</sup> Ebenso ist es mit dem COSMO-Modell nicht möglich, eine generelle Beschreibung des Verhaltens eines Moleküls in Lösung zu erhalten, da beispielsweise keine Berücksichtigung der Temperatur erfolgt und keine Mischungen von Lösungsmitteln betrachtet werden können.<sup>[124]</sup>

Abhilfe schafft hier das *Conductor-like Screening Model for Real Solvents* (COSMO-RS),<sup>[125]</sup> das die COSMO-Rechnungen in Kombination mit statistischer Thermodynamik als Grundlage für eine bessere Beschreibung der Lösungsmittel-Umgebung eines Moleküls nutzt. Die zentrale Größe ist in diesem Zusammenhang die durch die Polarisation des Kontinuums hervorgerufene Ladungsdichte  $\sigma_v$  der in Bezug auf ihre Fläche gemittelten Oberflächensegmente  $v$ , die nach Gleichung 2.86 berechnet werden kann.

$$\sigma_v = \frac{\sum_w \frac{q_w}{s_w + s_{av}} \exp\left(-\frac{d_{vw}^2}{r_{av}^2}\right)}{\sum_w \frac{s_w}{s_w + s_{av}} \exp\left(-\frac{d_{vw}^2}{r_{av}^2}\right)} \quad (2.86)$$

Dabei ist  $d_{vw}$  der Abstand zwischen den Segmenten  $v$  und  $w$  und  $s_{av}$  ist die Fläche eines Kreises mit dem Radius  $r_{av}$ , der definiert, in welchem Bereich um ein Segment gemittelt wird und dessen Wert empirisch auf 0,05 nm festgelegt ist.<sup>[75]</sup> Im COSMO-RS-Modell werden auf diese Weise nicht nur die Ladungsdichten des betrachteten, gelösten Moleküls berechnet, sondern auch diejenigen des Lösungsmittels, wofür zusätzlich entsprechende COSMO-Rechnungen durchgeführt werden müssen. Das Lösungsmittel wird als dicht gepacktes Ensemble von Lösungsmittelmolekülen betrachtet, deren SASAs direkt aneinander grenzen. Unter der Annahme, dass sich zwischen den Oberflächensegmenten  $v$  und  $v'$  zweier benachbarter

## 2. Theoretische Grundlagen

Moleküle trotz deren Nähe zueinander ein leitendes Kontinuum befindet, betragen deren Ladungsdichten weiterhin  $\sigma_v$  und  $\sigma_{v'}$ . In Realität berühren sich die beiden Flächen jedoch, was zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Oberflächensegmenten führt, sofern sich die beiden Ladungsdichten nicht gerade gegenseitig aufheben.<sup>[126]</sup> Der zugehörige Energiebeitrag  $E_{\text{misfit}}$  wird folgendermaßen berechnet:

$$E_{\text{misfit}}(\sigma_v, \sigma_{v'}) = s_{\text{eff}} \frac{\alpha'}{2} (\sigma_v + \sigma_{v'})^2. \quad (2.87)$$

Die Fläche  $s_{\text{eff}}$  ist die effektive Kontaktfläche zwischen den beiden Segmenten und beträgt  $0,0767 \text{ nm}^2$ .<sup>[75]</sup> Der Parameter  $\alpha'$  ist über Gleichung 2.88 definiert, wobei  $f_\epsilon$  über Gleichung 2.85 mit einem Wert von 2 für  $\epsilon_s$  bestimmt wird, was näherungsweise den Dielektrizitätskonstanten gängiger Lösungsmittel entspricht.<sup>[75,114]</sup>

$$\alpha' = (1 - f_\epsilon)\alpha = (1 - f_\epsilon) \frac{0.3}{\epsilon_0} s_{\text{eff}}^{\frac{3}{2}} \quad (2.88)$$

Ein zusätzlicher Energiebeitrag  $E_{\text{hb}}$  wird erhalten, wenn eines der beiden wechselwirkenden Segmente eine stark positive Ladungsdichte, das andere hingegen eine stark negative Ladungsdichte aufweist. Zwischen diesen bildet sich dann eine Wasserstoffbrückenbindung, welche über Gleichung 2.89 beschrieben wird. Die negative Ladungsdichte  $\sigma_{\text{don}}$  kennzeichnet den Donor, die positive  $\sigma_{\text{acc}}$  den Akzeptor.<sup>[126]</sup> Die Parameter  $c_{\text{hb}}$  und  $\sigma_{\text{hb}}$  stehen für den Schwellenwert, ab dem eine Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, und einen Koeffizienten, der die Stärke der Wechselwirkung angibt. Beide werden empirisch bestimmt.<sup>[124]</sup>

$$E_{\text{hb}}(\sigma_v, \sigma_{v'}) = s_{\text{eff}} c_{\text{hb}} \min [0, \min (0, \sigma_{\text{don}} + \sigma_{\text{hb}}) \max (0, \sigma_{\text{acc}} - \sigma_{\text{hb}})] \quad (2.89)$$

Anstelle der rechnerisch aufwendigen Berechnung aller paarweisen Wechselwirkungen zwischen Oberflächensegmenten nutzt COSMO-RS einen statistischen Ansatz. Die Ladungsdichten der Segmente werden über ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p_t(\sigma)$  für jede Komponente  $t$  des betrachteten Systems repräsentiert, die als  $\sigma$ -Profil bekannt ist.<sup>[126]</sup> Zwar gehen dabei die strukturellen Informationen der Moleküle verloren, doch da die lokale Ladungsdichte als einzig relevanter Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen genügt, stellt dies keine Einschränkung dar. Vielmehr wird der Rechenaufwand erheblich reduziert.<sup>[124]</sup> Besteht das System  $S$  aus mehreren Komponenten  $t$ , wie es beispielsweise weiter unten bei der Bestimmung des  $\log P$  der Fall ist, so werden die  $\sigma$ -Profile nach Gleichung 2.90 mit den zugehörigen Stoffmengenanteilen  $x_t$  gewichtet.<sup>[126]</sup>

$$p_S(\sigma_v) = \sum_{t \in S} x_t p_t(\sigma_v) \quad (2.90)$$

Das  $\sigma$ -Profil ermöglicht die Berechnung des chemischen Potentials  $\mu'_S(\sigma)$  mittels statistischer Thermodynamik, dargestellt in Gleichung 2.91. Dieses Potential wird als  $\sigma$ -Potential bezeichnet und beschreibt das Verhalten eines Oberflächensegments  $v$  mit der Ladungsdichte  $\sigma_v$ , beispielsweise eines gelösten Moleküls, in einem System  $S$ . Dieses wird durch sein  $\sigma$ -Profil repräsentiert und stellt zum Beispiel das Lösungsmittelsystem um das gelöste Molekül dar.<sup>[123]</sup>

$$\mu'_S(\sigma_v) = -k_B T \ln \left[ \int p_S(\sigma_{v'}) \exp \left( \frac{\mu'_S(\sigma_{v'}) - E_{\text{misfit}}(\sigma_v, \sigma_{v'}) - E_{\text{hb}}(\sigma_v, \sigma_{v'})}{k_B T} \right) d\sigma_{v'} \right] \quad (2.91)$$

Da das chemische Potential auf beiden Seiten der Gleichung vorkommt, ist eine iterative Lösung erforderlich. Mit einem Startwert von 0 für  $\mu'_S(\sigma_{v'})$  kann diese effizient und mit hoher Genauigkeit erfolgen.<sup>[124]</sup> Das chemische Potential  $\mu_X$  eines Moleküls  $X$  in dem durch das  $\sigma$ -Potential beschriebenen System lässt sich anschließend über Gleichung 2.92 bestimmen.

$$\mu_X(S;T) = \int p_X(\sigma_v)\mu'_S(\sigma_v;T) d\sigma_v - \lambda_{\text{komb}}k_B T \ln s_S + k_B T \ln x_X \quad (2.92)$$

Der Parameter  $\lambda_{\text{komb}}$  ist ein empirisch bestimmter Faktor für den kombinatorischen Beitrag zum Potential.<sup>[126]</sup> Die gemittelte Oberfläche  $s_S$  des Systems  $S$  ergibt sich aus den Flächen  $s_t$  der einzelnen Komponenten:<sup>[124]</sup>

$$s_S = \sum_{t \in S} x_t s_t . \quad (2.93)$$

Das chemische Potential ermöglicht die Berechnung zahlreicher Eigenschaften des Systems, die das Verhalten von Molekülen in Lösung beschreiben. Wie in Abschnitt 2.1.5 bereits erwähnt, werden im Rahmen dieser Arbeit Solvatationsenergien und Verteilungskoeffizienten betrachtet, weshalb im Folgenden auf deren Berechnung genauer eingegangen wird.

Die Berechnung der Solvatationsenergien erfolgt über Gleichung 2.94 in Form einer Erweiterung des COSMO-Energiebeitrags  $E_{\text{COSMO},X}$  für das Molekül  $X$ .<sup>[127]</sup>

$$G_{\text{solv},X} = E_{\text{COSMO},X} + \mu_X(S;T) - k_B T \ln \left( \frac{\rho_S V_{m0}}{M_{M,S}} \right) \quad (2.94)$$

Der dritte Term dieser Gleichung stellt sicher, dass das Molekül in flüssiger und gasförmiger Phase eine Konzentration von 1 mol L<sup>-1</sup> aufweist. Dafür werden die Dichte des Lösungsmittels  $\rho_S$ , das molare Volumen eines idealen Gases  $V_{m0}$  und die molare Masse des Lösungsmittels  $M_{M,S}$  benötigt, wobei  $\rho_S$  über eine quantitative Struktur-Eigenschaftsbeziehung<sup>[127]</sup> bestimmt werden kann.

Der Verteilungskoeffizient  $\log_{10} \left( P_X^{S_2,S_1} \right)$  eines Moleküls  $X$  zwischen zwei verschiedenen Phasen  $S_1$  und  $S_2$  lässt sich folgendermaßen berechnen:<sup>[127]</sup>

$$\log_{10} \left( P_X^{S_2,S_1} \right) = \frac{\mu_X(S_1;T) - \mu_X(S_2;T)}{k_B T \ln(10)} + \log_{10} \left( \frac{V_{S_1}}{V_{S_2}} \right) . \quad (2.95)$$

Der Volumenquotient  $V_{S_1}/V_{S_2}$  wird dabei über die Dichten der beiden Phasen bestimmt.

Neben der Berechnung verschiedener Eigenschaften ermöglicht das COSMO-RS-Modell auch die Quantifizierung der Fähigkeit eines Moleküls zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen unter Verwendung des in Gleichung 2.89 definierten Parameters  $\sigma_{\text{hb}}$ . Zunächst werden dafür zwei Funktionen  $f_{\text{acc}}$  und  $f_{\text{don}}$  gebildet:<sup>[75]</sup>

$$f_{\text{acc/don}}(\sigma) \cong \begin{cases} 0 & \text{falls } \pm \sigma < \sigma_{\text{hb}} \\ \pm \sigma - \sigma_{\text{hb}} & \text{falls } \pm \sigma > \sigma_{\text{hb}} \end{cases} . \quad (2.96)$$

Die Integration über die Ladungsdichte gemäß Gleichung 2.97 liefert die sogenannten  $\sigma$ -Momente zur Quantifizierung der Donor- und Akzeptorfähigkeit eines Moleküls.

$$M_{\text{acc/don},X} = \int p_X(\sigma) f_{\text{acc/don}}(\sigma) d\sigma \quad (2.97)$$

## 2.3. Konzepte weiterführender Berechnungen

Neben den Eigenschaften eines Moleküls, die direkt aus den quantenchemischen Rechnungen abgeleitet werden können, gibt es weitere Eigenschaften, die andere Methoden zur Berechnung erfordern. Häufig bilden quantenchemische Rechnungen die Basis für solche weiterführenden Analysen. So können beispielsweise die gemäß Abschnitt 2.1.4 für elektrochemische Prozesse relevanten Redoxpotentiale und Reorganisationsenergien ausgehend von den Energien bzw. freien Energien der beteiligten Spezies berechnet werden.<sup>[24,128]</sup> Ebenso gibt es verschiedene Algorithmen, die die Bestimmung der unterschiedlichen Konformere eines Moleküls erlauben. Diese Algorithmen dienen der Erzeugung optimaler Startstrukturen für die Geometrieoptimierung gemäß Abschnitt 2.2.3, um die Konvergenz gezielt in das energetisch günstigste Minimum der Potentialhyperfläche zu steuern.<sup>[92,129]</sup> In den folgenden Abschnitten wird auf diese Methoden näher eingegangen.

### 2.3.1. Konformerensuche

Die Betrachtung verschiedener Konformere eines Moleküls spielt vor allem bei komplexen Molekülen, die aus vielen Atomen bestehen, eine wichtige Rolle, da die genaue Anordnung der Atome Auswirkungen auf eine Vielzahl von Eigenschaften hat.<sup>[129]</sup> Eine allgemeingültige Aussage über die Stabilität verschiedener Konformere ist meist nicht möglich, insbesondere wenn Moleküle mit grundsätzlich unterschiedlichen Strukturen verglichen werden. Aus diesem Grund ist es auch bei quantenchemischen Rechnungen essenziell, diese für mehrere Konformere eines Moleküls durchzuführen. Zur Identifikation verschiedener Konformere wurden Algorithmen entwickelt, die darauf abzielen, bevorzugt realistische und thermodynamisch relevante Strukturen zu bestimmen. Die so ermittelten Konformere können anschließend den etablierten Berechnungsmethoden unterzogen und statistisch ausgewertet werden.

Einer der genannten Algorithmen, der auch für die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Rechnungen verwendet wurde, ist der iMTD-GC-Algorithmus.<sup>[129,130]</sup> Ein schematischer Ablauf davon ist in Abbildung 2.9 zu sehen.

Von der gegebenen Startstruktur des betrachteten Moleküls aus werden zunächst Metadynamik(MTD)-Simulationen<sup>[131]</sup> auf dem semiempirischen GFN2-xTB-Niveau<sup>[132,133]</sup> durchgeführt. Im Unterschied zu regulären Molekulardynamik(MD)-Simulationen<sup>[92]</sup> wird hier ein zusätzlicher Energiebeitrag hinzugefügt, der verhindert, dass das Molekül in bereits erkundete Zustände zurückkehrt. Dieser ist durch Gleichung 2.98 gegeben, welche eine Summe aus Gauß-Funktionen darstellt.

$$E_{\text{bias}} = \sum_i^{N_{\text{ref}}} k_r \exp(-\alpha_r \Delta_i^2) \quad (2.98)$$

Ausgehend von der Ausgangsstruktur werden der Summe in Gleichung 2.98 in festgelegten Zeitabständen weitere Referenzstrukturen  $i$  hinzugefügt. Die Referenzstrukturen werden über eine kollektive Variable in Form der Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (*engl.*: root mean square deviation, RMSD)  $\Delta_i$  zur Ausgangsstruktur repräsentiert. Über die positiven Kraftkonstanten  $k_r$  wird an den entsprechenden Stellen der Referenzstrukturen im durch das RMSD aufgespannten Raum ein Potential  $E_{\text{bias}}$  erzeugt, dessen Form durch den Parameter  $\alpha_r$  bestimmt wird. Wenn die Anzahl  $N_{\text{ref}}$  der Referenzstrukturen ein festgelegtes

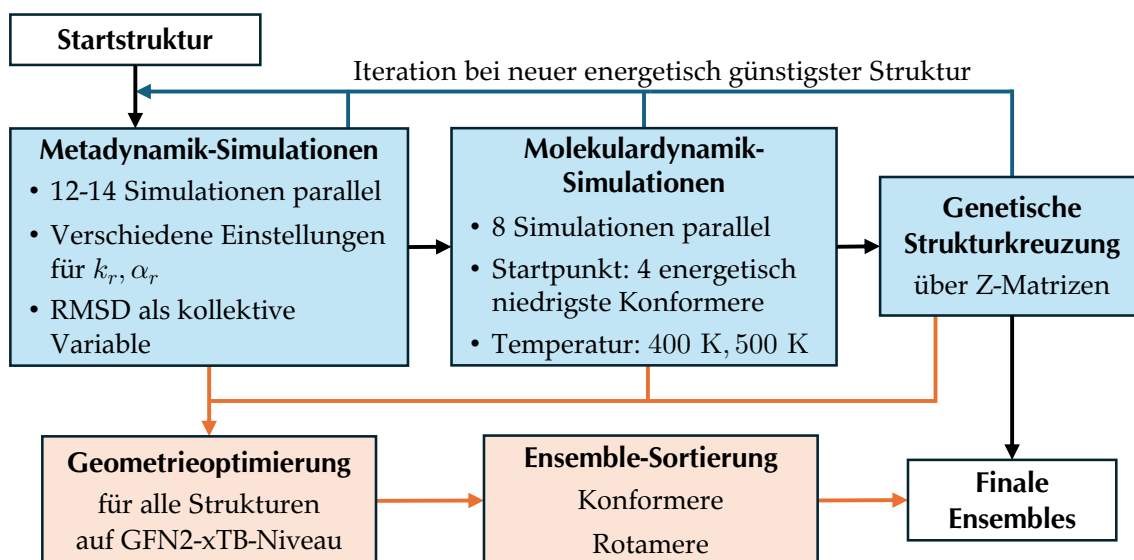


Abbildung 2.9.: Schematischer Ablauf des iMTD-GC-Algorithmus.

Maximum erreicht, wird immer die älteste Struktur aus der Summe entfernt, wenn eine neue hinzukommt. In jedem Schritt einer Simulation werden die Differenzen zwischen den RMSDs der aktuellen Struktur und den einzelnen Referenzstrukturen berechnet, die zugehörigen Potentiale aufsummiert und zur Energie des Moleküls hinzuaddiert. Auf diese Weise wird der jeweilige Potentialtopf, in dem sich das betrachtete Molekül befindet, immer weiter aufgefüllt und dieses somit aus der Gleichgewichtsgeometrie des ursprünglichen Konformers gedrängt. Dadurch werden Übergänge in andere potentiell vorhandene Potentialtöpfe ermöglicht, die durch rein thermische MD-Simulationen aufgrund hoher Barrieren nicht erreicht werden können. Das Erreichen eines anderen Potentialtopfes entspricht dabei einem Wechsel des Konformers. Da optimale MTD-Parameter molekülspezifisch und nicht direkt ersichtlich sind, werden parallel mehrere Simulationen mit automatisch generierten Parameterkombinationen durchgeführt, die sich an Molekülgröße und -flexibilität orientieren. Die Kraftkonstanten  $k_r$  werden mit der Anzahl der Atomkerne  $N_K$  skaliert, wobei für  $k_r/N_K$  Werte zwischen  $0,75 \text{ mE}_h$  und  $3,00 \text{ mE}_h$  verwendet werden, während für die Parameter  $\alpha_i$  Werte zwischen  $0,1 a_0^{-2}$  und  $1,3 a_0^{-2}$  genutzt werden.<sup>[129,130]</sup>

Da die aus den MTD-Simulationen resultierenden Strukturen durch das zusätzliche Potential verfälscht sein können, werden sie anschließend mittels Geometrieoptimierung auf GFN2-xTB-Niveau korrigiert. Die Optimierung erfolgt in zwei Schritten: einmal grob mit großer Toleranz von  $5 \cdot 10^{-4} E_h$  für die Energie und  $1 \cdot 10^{-2} E_h a_0^{-1}$  für den Gradienten, anschließend mit einem engen Konvergenzkriterium von  $1 \cdot 10^{-6} E_h$  respektive  $8 \cdot 10^{-4} E_h a_0^{-1}$ . Redundante Strukturen werden aussortiert, während die verbleibenden anhand ihrer Energie, RMSD-Werte und Rotationskonstanten in Konformeren- und Rotameren-Sets klassifiziert werden.

MTD-Simulationen sind zwar in der Regel in der Lage, hohe energetische Barrieren zu überwinden, können aber durch niedrige Barrieren getrennte Strukturen nicht adäquat separieren. Diese Problematik wird durch zusätzlich durchgeführte MD-Simulationen umgangen.<sup>[134]</sup> Als Ausgangspunkte dienen die vier energetisch günstigsten Konformere aus den bereits erhaltenen Ergebnissen. Die Simulationen werden im kanonischen Ensemble mit Tempera-

## 2. Theoretische Grundlagen

turen von 400 K und 500 K durchgeführt und die resultierenden Strukturen anschließend entsprechend dem Vorgehen bei den MTD-Simulationen den Ensembles an Konformeren und Rotameren zugeordnet.

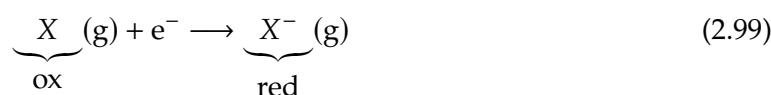
Zuletzt werden anhand der Z-Matrizen der einzelnen Strukturen genetische Strukturkreuzungen<sup>[135]</sup> durchgeführt. Dabei werden für alle vorliegenden Strukturen paarweise die Differenzen aller internen Koordinaten gebildet. Diese Differenzen werden anschließend auf die internen Koordinaten der Ausgangsstruktur addiert. Dadurch lassen sich bislang unentdeckte Rotamere identifizieren und dem Strukturset hinzufügen.

Das gesamte Verfahren wird iterativ ausgeführt: Sobald ein Konformer mit geringerer Energie als derjenigen der Ausgangsstruktur identifiziert wird, dient dieses als neue Referenz und die gesamte Prozedur beginnt erneut. Unabhängig davon werden die MTD-Simulationen als wichtigster Schritt bei der ersten Ausführung mindestens zweimal hintereinander durchgeführt. Die bereits gefundenen Strukturen in den Sets von Konformeren und Rotameren bleiben bei den Wiederholungen stets erhalten. Nach Abschluss aller Iterationen erfolgt eine abschließende Geometrieoptimierung auf GFN2-xTB-Niveau aller Strukturen unter Verwendung eines sehr strengen Konvergenzkriteriums, das für die Energie  $1 \cdot 10^{-7} E_h$  und für den Gradienten  $2 \cdot 10^{-4} E_h a_0^{-1}$  beträgt.<sup>[129]</sup>

### 2.3.2. Berechnung von Redoxpotentialen

Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, stellen die Eigenschaften, die mit dem Prozess des Elektronentransfers verknüpft sind, wichtige Größen zur Beschreibung elektrochemischer Prozesse dar. Die thermodynamische Triebkraft solcher Reaktionen in Form des Standardreduktionspotentials  $E^\circ$  kann außer durch experimentelle Messungen auch von der theoretischen Seite aus betrachtet werden. Zur Bestimmung werden einige der Größen benötigt, die in den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4 beschrieben werden. Im Speziellen sind dies die Gibbs-Energie  $G$  und die Solvatationsenergie  $G_{\text{solv}}$  des betrachteten Moleküls  $X$  sowie dessen reduzierter Form  $X^-$  bzw. oxidierten Form  $X^+$ , je nachdem, ob die Reduktion oder die Oxidation des Moleküls betrachtet werden.

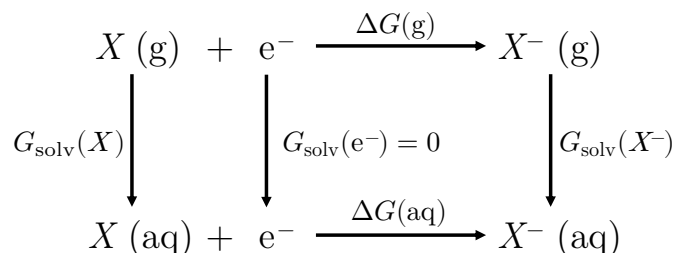
Zunächst wird auf die Reduktion des Moleküls  $X(g)$  in der Gasphase gemäß Gleichung 2.99 eingegangen. Das Reaktionsprodukt  $X^-(g)$  wird im Folgenden als *reduzierte* (red), das Edukt als *oxidierte* (ox) Form bezeichnet.



Die Berechnung des Standardreduktionspotentials basiert auf der Nernst-Gleichung in der in Gleichung 2.100 dargestellten Form.<sup>[136]</sup> Die Differenz  $\Delta G$  der Gibbs-Energien der reduzierten  $G_{\text{red}}$  und oxidierten Spezies  $G_{\text{ox}}$  wird dabei mit der Faraday-Konstanten  $F$  verrechnet, um das absolute Standardreduktionspotential  $E^{\text{abs}}$  für das Molekül  $X$  zu erhalten.

$$E^{\text{abs}}(g) = -\frac{1}{F} \Delta G(g) = -\frac{1}{F} (G_{\text{red}}(g) - G_{\text{ox}}(g)) \quad (2.100)$$

Auf die beschriebene Weise wird das Standardreduktionspotential einer Reaktion in der Gasphase erhalten, was durch das eingeklammerte g hinter den Variablen verdeutlicht wird. Da elektrochemische Reaktionen jedoch in der Regel in Lösung durchgeführt werden, müssen zusätzlich noch die Solvatationseffekte berücksichtigt werden,<sup>[137]</sup> was hier in Form der über COSMO-RS bestimmten Solvatationsenergien geschieht. Zur Kombination beider Aspekte wird ein Born-Haber-Zyklus nach Abbildung 2.10 verwendet, der die Zusammenhänge zwischen den Reaktionen in Lösung und in Gasphase beschreibt. Aus diesem Zyklus ergibt sich für die Differenz der Gibbs-Energien in Lösung  $\Delta G(\text{aq})$  die in Gleichung 2.101 gegebene Beziehung.



**Abbildung 2.10.:** Born-Haber-Zyklus zur Bestimmung der Differenz der Gibbs-Energien von Edukt und Produkt bei einer elektrochemischen Reduktion in Lösung.

$$\Delta G(\text{aq}) = -G_{\text{solv}}(X) + \Delta G(\text{g}) + G_{\text{solv}}(X^-) \quad (2.101)$$

Diese Energiedifferenz kann nun in Gleichung 2.100 eingesetzt werden, um das absolute Standardreduktionspotential in Lösung  $E^{\text{abs}}(\text{aq})$  zu berechnen. Da das absolute Standardreduktionspotential experimentell nicht direkt messbar ist,<sup>[138]</sup> wird es üblicherweise relativ zur Standardwasserstoffelektrode angegeben. Die Standardwasserstoffelektrode weist je nach Quelle Werte für das Potential  $E^{\text{SHE}}$  zwischen 4,28 V und 4,44 V auf.<sup>[138-144]</sup> In dieser Arbeit wurde das Protokoll von Fu et al.<sup>[128]</sup> übernommen und einheitlich ein Wert von 4,44 V verwendet. Über Gleichung 2.102 lassen sich damit die Standardreduktionspotentiale  $E^\circ$  berechnen.

$$E^\circ = E^{\text{abs}}(\text{aq}) - E^{\text{SHE}} \quad (2.102)$$

Zur umfassenden Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von X ist neben der Reduktion auch die Oxidation zu berücksichtigen. Anstatt die Oxidation direkt zu beschreiben, wird sie üblicherweise durch das Standardreduktionspotential der Rückreaktion, also der Reduktion von  $X^+$  zu X, quantifiziert,<sup>[145]</sup> weshalb dasselbe Protokoll wie bei der Reduktion zur Berechnung genutzt werden kann. Zur klaren Abgrenzung vom *Reduktionspotential* ( $E_{\text{red}}^\circ$ ) zur Beschreibung der Reduktion von X wird dieser Wert in dieser Arbeit konsequent als *Oxidationspotential* ( $E_{\text{ox}}^\circ$ ) bezeichnet.

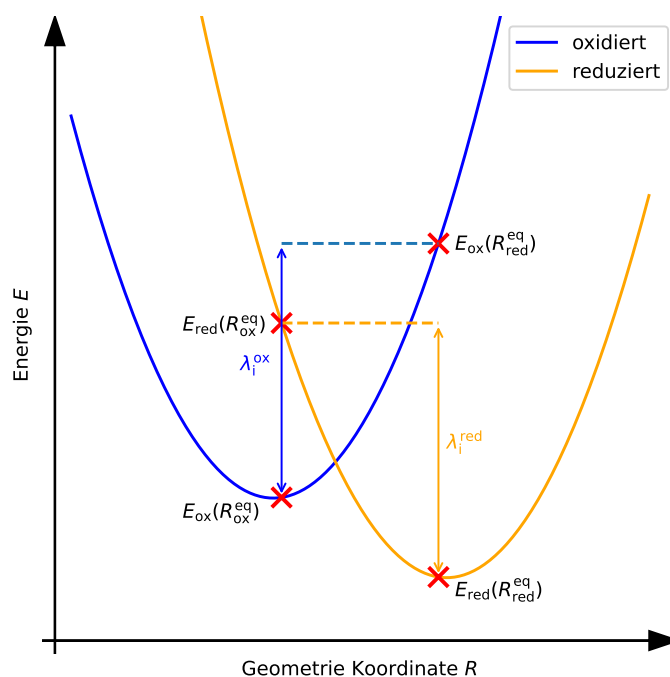
Das Reduktions- und das Oxidationspotential definieren gemeinsam den Bereich, in dem das Molekül X elektrochemisch stabil ist. Die Differenz der beiden Potentiale gemäß Gleichung 2.103 ergibt das elektrochemische Fenster W, dessen Größe ein Maß für die elektrochemische Stabilität des Moleküls ist – größere Werte entsprechen einer höheren Stabilität.<sup>[146-148]</sup>

$$W = E_{\text{ox}}^\circ - E_{\text{red}}^\circ \quad (2.103)$$

## 2.3.3. Berechnung von Reorganisationsenergien

Die kinetische Beschreibung des Elektronentransfers anhand der Reorganisationsenergie kann ebenfalls mittels quantenchemischer Berechnungen erfolgen. Für die innere Reorganisationsenergie kann neben der Beschreibung durch die Normalmoden nach Gleichung 2.6 auch ein anderer Ansatz verwendet werden, welcher in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Darin ist das Energieprofil für die Geometrieänderung eines Moleküls zu sehen, die durch den Elektronentransfer verursacht wird. Die oxidierte Spezies des Moleküls geht dabei durch Aufnahme eines Elektrons nach Gleichung 2.99 in die reduzierte Form über. Da bei einer elektrochemischen Reduktion das Elektron von der Kathode zur Verfügung gestellt wird und diese somit den in Gleichung 2.4 vorkommenden Donor darstellt, müssen keine weiteren zusätzlichen Komponenten berücksichtigt werden. Das Potential der oxidierten und reduzierten Spezies wird entlang der Reaktionskoordinate analog zum gesamten Elektronentransfer (vgl. Abbildung 2.3) durch parabolische Näherungen gemäß der Marcus-Theorie beschrieben.<sup>[149,150]</sup>

Für die Berechnung der inneren Reorganisationsenergie werden somit die Energien sowohl der oxidierten, als auch der reduzierten Form des Moleküls in Form von  $E_{\text{ox}}(R_{\text{eq}}^{\text{ox}})$  und  $E_{\text{red}}(R_{\text{eq}}^{\text{red}})$  benötigt. Zusätzlich muss auch die Energie der reduzierten Spezies an der Gleichgewichts-



**Abbildung 2.11.:** Energiediagramm für die innere Reorganisation nach Marcus. Die Parabeln stehen für die harmonischen Auslenkungen der Gleichgewichtsgeometrien des oxidierten und reduzierten Zustandes entlang der Geometriekoordinate einer Reaktion. Auf den Parabeln sind die Punkte eingezeichnet, welche zur Bestimmung der inneren Reorganisationsenergie benötigt werden.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Adaptiert von Mast, F.; Hielscher, M. M.; Plut, E.; Gauss, J.; Diezemann, G.; Waldvogel, S. R. Quaternary Ammonium Salts as Supporting Electrolytes in Cathodic Reductions: An Analysis of Their Electrochemical Stability *J. Phys. Chem. B* 2025, 129 (25), 6241–6252 (DOI:10.1021/acs.jpcc.5c00650) unter CC-BY 4.0 Lizenz.<sup>[151]</sup>

struktur der oxidierten Form ( $E_{\text{red}}(R_{\text{eq}}^{\text{ox}})$ ) und analog dazu der umgekehrte Fall ( $E_{\text{ox}}(R_{\text{eq}}^{\text{red}})$ ) bestimmt werden. Daraus können gemäß den Gleichungen 2.104 und 2.105 die inneren Reorganisationsenergien  $\lambda_i^{\text{ox}}$  und  $\lambda_i^{\text{red}}$  beider Formen des Moleküls berechnet werden.<sup>[24]</sup>

$$\lambda_i^{\text{ox}} = E_{\text{ox}}(R_{\text{eq}}^{\text{red}}) - E_{\text{ox}}(R_{\text{eq}}^{\text{ox}}) \quad (2.104)$$

$$\lambda_i^{\text{red}} = E_{\text{red}}(R_{\text{eq}}^{\text{ox}}) - E_{\text{red}}(R_{\text{eq}}^{\text{red}}) \quad (2.105)$$

Über Gleichung 2.106 wird aus diesen die innere Reorganisationsenergie des gesamten Elektronentransfers bestimmt.

$$\lambda_i = \frac{1}{2} (\lambda_i^{\text{ox}} + \lambda_i^{\text{red}}) \quad (2.106)$$

Da die innere Reorganisationsenergie primär strukturelle Änderungen des Moleküls infolge der Elektronenaufnahme repräsentiert, kann sie auch über entsprechende physikalische Größen beschrieben werden. Gleichung 2.107 zeigt die Verbindung zwischen den inneren Reorganisationsenergien der oxidierten bzw. reduzierten Spezies und den zugehörigen harmonischen Schwingungsfrequenzen  $\omega_l^{\text{ox/red}}$  über die Elektron-Schwingungs-Kopplungskonstanten  $S_l$ . Diese sind als Huang-Rhys-Faktoren<sup>[152]</sup> bekannt und beschreiben die Auslenkung aus der Gleichgewichtsgeometrie infolge der Änderung der elektronischen Struktur.<sup>[153,154]</sup>

$$\lambda_i^{\text{ox/red}} = \sum_l S_l^{\text{ox/red}} \hbar \omega_l^{\text{ox/red}} \quad (2.107)$$

Bei der äußeren Reorganisationsenergie nach Gleichung 2.8 ist allein der Radius  $r_A$  des zu reduzierenden Moleküls direkt von dessen Beschaffenheit abhängig und muss daher berechnet werden. Dazu kann die durch das COSMO-Modell beschriebene SASA verwendet werden. Das von dieser Oberfläche eingeschlossene Volumen wird als Kugel aufgefasst, deren Radius dann als Radius des Moleküls angenommen wird.<sup>[155]</sup>

### 2.3.4. Chemoinformatische Methoden

Neben den Methoden aus dem Bereich der Quantenchemie eignet sich auch der Bereich der Chemoinformatik zur Untersuchung von Molekülen und deren Eigenschaften. In diesem Zweig der Chemie werden Techniken aus der Informatik und Statistik genutzt, um chemische Daten zu analysieren und Modelle zu erstellen, die die Beziehung zwischen Strukturen und Eigenschaften von Molekülen beschreiben.<sup>[156]</sup> Strukturen werden meist in Form von Graphen dargestellt, können jedoch auch durch alphanumerische Zeichenfolgen beschrieben werden, wie etwa das *Simplified Molecular Input Line Entry System* (SMILES), das Atome und Bindungen eines Moleküls eindeutig kodiert.<sup>[157-159]</sup>

In Kombination mit Informationen aus Datenbanken wie dem *Chemical Abstracts Service*<sup>[160,161]</sup> oder *PubChem*<sup>[162]</sup> sowie empirischen Daten zu Größen wie standardisierten Bindungslängen und -winkeln dienen diese Graphen als Basis für die Entwicklung von Modellen zur molekularen Eigenschaftsvorhersage. Die Verbindung zwischen all diesen Komponenten schaffen sogenannte *molekulare Deskriptoren*, welche die Moleküle in eine standardisierte mathematische Form überführen und dabei spezifische Eigenschaften, die insbesondere für physikochemische oder biologische Anwendungen relevant sind, hervorheben.<sup>[163,164]</sup>

Auf Basis dieser Deskriptoren können dann Modelle entwickelt werden, die die Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften eines Moleküls beschreiben. Dies wird als Quantitative Struktur-Eigenschaftsbeziehung (*engl.*: quantitative structure-property relationship, QSPR) bezeichnet und ermöglicht so die Vorhersage von Eigenschaften für neue Moleküle.<sup>[156]</sup>

### 2.4. Statistische Methoden

Zur Analyse der Eigenschaften verschiedener Leitsalze und deren Einfluss auf experimentelle Größen wurden in dieser Arbeit die in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen Parameter nicht nur für einige wenige, sondern für eine Vielzahl potentieller Kationen berechnet, die als kationischer Bestandteil des Leitsalzes bei elektrochemischen Reduktionen dienen können. Zur Auswertung dieser Daten kamen unter anderem statistische Methoden zum Einsatz, wobei etablierte Verfahren angewendet wurden.<sup>[165]</sup> Die einzelnen Schritte fallen in verschiedene Kategorien:

- Datenvorbereitung

Die aus den quantenchemischen Berechnungen gewonnenen Daten wurden vor der weiteren Verarbeitung standardisiert, um eine einheitliche Wichtung aller Eigenschaften sicherzustellen.

- Unüberwachtes Lernen

Zur Reduktion der Datenmenge und Hervorhebung der Unterschiede der einzelnen Kationen wurde die PCA eingesetzt.

- Überwachtes Lernen

Über einfache Modelle in Form linearer Regressionen wurden Zusammenhänge zwischen experimentellen Daten und den berechneten Größen erfasst und auf weitere Daten angewendet.

- Verifikation

Um die Relevanz der berechneten Eigenschaften in den genutzten Modellen zu bewerten, wurde eine permutationsbasierte Featurewichtigkeit (*engl.*: permutation feature importance, PFI) bestimmt.

In den folgenden Abschnitten wird auf die genutzten Methoden detailliert eingegangen, wobei diese stets unabhängig voneinander betrachtet werden.

#### 2.4.1. Standardisierung eines Datensets

Da die aus den verschiedenen Rechnungen erhaltenen Daten in unterschiedlichen Einheiten vorliegen und sich auch in ihrer Größenordnung stark unterscheiden können, ist eine Anpassung notwendig, um eine gleiche Wichtung aller Eigenschaften zu erzielen. Dazu kann die Standardisierung genutzt werden, welche die Daten jedes Features  $x_i$  anhand des Mittelwertes  $\mu_i$  und der Standardabweichung  $\sigma_i$  gemäß Gleichung 2.108 in eine Form

überführt, bei der der Mittelwert bei 0 und die Standardabweichung bei 1 liegt. Daraus werden dann die transformierten Werte  $x_{\text{std},i}$  erhalten.<sup>[165]</sup>

$$x_{\text{std},i} = \frac{x_i - \mu_i}{\sigma_i} \quad (2.108)$$

Im Gegensatz zur Normalisierung bietet die Standardisierung den Vorteil, dass Ausreißer das Ergebnis weniger stark beeinflussen, da die Werte nicht auf einen festen Bereich skaliert, sondern lediglich relativ zu Mittelwert und Standardabweichung angepasst werden. Die Daten werden als normalverteilt angenommen, was für die weitere Verarbeitung von Vorteil ist.<sup>[166]</sup>

Wird bei den nachfolgend beschriebenen Verfahren ein standardisiertes Datenset genutzt, so muss jeweils der Featurevektor  $x_i$  durch den standardisierten Featurevektor  $x_{\text{std},i}$  ersetzt werden.

### 2.4.2. Hauptkomponentenanalyse

Nach der Standardisierung können die Daten im Rahmen unüberwachter Lernverfahren weiter analysiert werden. Im Vergleich zum überwachten Lernen (siehe Abschnitt 2.4.3) wird keine Zielgröße vorgegeben, sondern die Daten werden anhand ihrer Eigenschaften gruppiert und in einem neuen Koordinatensystem dargestellt.<sup>[167]</sup> Hierfür wurde in dieser Arbeit die PCA verwendet, eine der etabliertesten Methoden zur Reduktion der Dimensionalität von Datensätzen.<sup>[168]</sup> In der PCA erfolgt eine Transformation der Daten aus einem durch die einzelnen Features aufgespannten  $D$ -dimensionalen Koordinatensystem in ein neues  $P$ -dimensionales System mit  $P \leq D$ . Das Ziel der PCA ist es, die Varianz der Daten in den neuen Koordinaten – den Hauptkomponenten (*engl.*: principal components, PCs) – zu maximieren, wobei die erste PC die größte Varianz aufweist, die zweite die zweitgrößte usw.<sup>[169]</sup>

Zur Berechnung der PCA werden zunächst die Einträge der Kovarianzmatrix  $C$  der Daten nach Gleichung 2.109 bestimmt, wobei  $x_{i,n}$  für den Wert des  $n$ -ten Datenpunkts des Featurevektors  $x_i$  steht und  $N$  die Anzahl der Datenpunkte bezeichnet. Die Featurevektoren sind die Spaltenvektoren der Datenmatrix  $X$ , die die Features in den Spalten und die Datenpunkte in den Zeilen beinhaltet und dementsprechend  $N \times D$  groß ist.

$$C_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_{i,n} - \mu_i)(x_{j,n} - \mu_j) \quad (2.109)$$

Die  $D \times D$ -dimensionale Kovarianzmatrix ist positiv semidefinit und diagonalisierbar, sodass über Gleichung 2.110 ein volles Set an  $D$  orthonormalen Eigenvektoren  $w_k$  und die zugehörigen reellen Eigenwerte  $\lambda_k$  bestimmt werden können.<sup>[168,170]</sup>

$$Cw_k = \lambda_k w_k \quad (2.110)$$

Die Eigenvektoren bilden die Basis eines neuen Koordinatensystems und können dementsprechend genutzt werden, um die Datenpunkte nach Gleichung 2.111 in diesen Raum zu

## 2. Theoretische Grundlagen

transformieren, wobei  $\mathbf{z}_k$  die transformierten Datenpunkte beinhalten und als PCs bezeichnet werden.

$$\mathbf{z}_k = \mathbf{w}_k^T \mathbf{X} \quad (2.111)$$

Eine zentrale Eigenschaft dieser Transformation besteht darin, dass die PCs gemäß Gleichung 2.112 in absteigender Reihenfolge der Eigenwerte, die die Varianz der Daten im neuen Koordinatensystem widerspiegeln, angeordnet werden. Die erste PC hat somit die größte Varianz, die zweite die zweitgrößte usw., womit ein Teil des oben beschriebenen Ziels der PCA erreicht wird.

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \quad (2.112)$$

Oftmals ist es jedoch nicht notwendig, alle PCs zu betrachten, sondern es genügt, die ersten  $P$  davon zu nutzen, um die Daten zu beschreiben. Die Anzahl der PCs  $P$  kann durch die Anzahl der Eigenwerte, die einen Großteil der Varianz der Daten abdecken, bestimmt werden.<sup>[166]</sup>

Zur Bewertung der Anpassung des PCA-Modells an den Datensatz kann ein Log-Likelihood-Score herangezogen werden. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass die Datenpunkte aus der PCA stammen, wobei ein höherer Wert für eine bessere Anpassung steht. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 2.113.<sup>[170]</sup>

$$\ln p(\{\mathbf{w}_k\}|\mathbf{X}) = -\frac{N}{2} \left( D \ln(2\pi) + \sum_{k=1}^D \ln(\lambda_k) \right) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^D \frac{1}{\lambda_k} \mathbf{z}_k^T \mathbf{z}_k \quad (2.113)$$

### 2.4.3. Lineare Regression

Die lineare Regression zählt zu den grundlegenden Modellen des überwachten Lernens. Beim überwachten Lernen wird der Zusammenhang zwischen einer Zielgröße  $\mathbf{y}$ , die für jeden Datenpunkt einen Wert enthält, und den Features  $x_i$  mithilfe geeigneter Funktionen beschrieben. Bei der linearen Regression wird eine Funktion nach Gleichung 2.114 genutzt, die über eine Linearkombination der Features eine Vorhersage  $\hat{\mathbf{y}}$  der Zielgröße ermöglicht, wobei  $\beta_i$  die Koeffizienten der Features sind und  $\beta_0$  den y-Achsenabschnitt darstellt.<sup>[171]</sup>

$$\hat{\mathbf{y}} = \beta_0 + \sum_{i=1}^D \beta_i x_i \quad (2.114)$$

Die Koeffizienten  $\beta_i$  werden mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, die die Summe der quadrierten Abweichungen zwischen Zielwerten und Modellvorhersagen minimiert. Dazu wird die Fehlerfunktion  $\mathcal{L}$  nach Gleichung 2.115 definiert, welche die Differenz der Zielgröße  $\mathbf{y}$  und der Vorhersage  $\hat{\mathbf{y}}$  beschreibt.<sup>[167,172]</sup>

$$\mathcal{L}(\mathbf{y}, \hat{\mathbf{y}}) = \sum_{n=1}^N (y_n - \hat{y}_n)^2 = \sum_{n=1}^N \left( y_n - \beta_0 - \sum_{i=1}^D \beta_i x_{i,n} \right)^2 \quad (2.115)$$

Die Minimierung der Fehlerfunktion erfolgt durch die Berechnung der partiellen Ableitungen nach den Koeffizienten  $\beta_i$ , woraus sich die in Gleichung 2.116 gezeigten Normalgleichungen in Matrixform ergeben.<sup>[167]</sup> Die Matrix  $\mathbf{X}_D$  wird als Designmatrix bezeichnet und entspricht

der Datenmatrix  $X$  mit einer zusätzlichen vorangestellten Spalte mit Einsen, die für die Berücksichtigung des  $y$ -Achsenabschnitts notwendig ist. Diese Matrix hat somit die Dimension  $N \times (D + 1)$ . Der Koeffizientenvektor  $\beta = (\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_D)$  enthält die Koeffizienten und den  $y$ -Achsenabschnitt.

$$X_D^T (\mathbf{y} - X_D \beta) = 0 \quad (2.116)$$

Die Bestimmung des Koeffizientenvektors erfolgt durch Umstellen von Gleichung 2.116 nach  $\beta$ , was zu Gleichung 2.117 führt.

$$\beta = (X_D^T X_D)^{-1} X_D^T \mathbf{y} \quad (2.117)$$

Für neue Datenpunkte wird die Zielgröße durch Anwenden der in Gleichung 2.114 definierten Funktion auf deren Features vorhergesagt.

Die Qualität des Modells kann über verschiedene Metriken wie den mittleren quadratischen Fehler<sup>[167]</sup> oder das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  bewertet werden.<sup>[165]</sup> Letzteres beschreibt die Güte der Anpassung des Modells an die Daten und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei ein Wert von 1 für eine perfekte Anpassung steht.<sup>[173]</sup> Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 2.118, wobei  $\mu_y$  der Mittelwert der Zielgröße  $\mathbf{y}$  ist.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^N (y_n - \hat{y}_n)^2}{\sum_{n=1}^N (y_n - \mu_y)^2} \quad (2.118)$$

#### 2.4.4. Permutationsbasierte Feature-Wichtigkeit

Die PFI bewertet die Relevanz einzelner Features für die Vorhersage einer Zielgröße im Rahmen eines Modells. Zur Beurteilung kommen die Metriken zum Einsatz, die die Qualität des jeweiligen Modells quantifizieren. Für die Berechnung der Wichtigkeit eines Features werden zunächst dessen Werte aller Datenpunkte untereinander permutiert, sodass jedem Datenpunkt der Wert eines anderen zugeordnet wird. Die Werte aller anderen Features bleiben dabei unverändert. Anschließend wird das Modell auf das permutierte Datenset angewendet und die zugehörige Metrik berechnet. Die Differenz der neu berechneten Metrik und der über das ursprüngliche Datenset bestimmten Metrik dient als Maß für die Wichtigkeit des permutierten Features..<sup>[174,175]</sup> Für eine zuverlässige Bewertung der Feature-Wichtigkeit wird die Permutation jedes Features  $M$ -mal wiederholt, um eine statistisch signifikante Aussage zu gewährleisten, sofern  $M$  hinreichend groß ist.<sup>[176]</sup>

Die Berechnung der Feature-Wichtigkeit  $i_i$  jedes Features  $i$  erfolgt über Gleichung 2.119, wobei  $s$  die Metrik des Modells vor der Permutation und  $s_{m,i}$  die Metrik des Modells nach der  $m$ -ten Permutation des Features  $i$  ist. Die Wichtigkeit eines Features ist umso höher, je größer die Abweichung der Metrik nach der Permutation von der ursprünglichen Metrik ist.

$$i_i = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (s - s_{m,i}) \quad (2.119)$$

Die PFI kann sowohl für Modelle des überwachten Lernens als auch für Modelle des unüberwachten Lernens genutzt werden. Als Metrik für die Bewertung der Güte des Modells

## 2. Theoretische Grundlagen

kommen verschiedene Größen infrage, wie beispielsweise der aus den vorherigen Abschnitten bekannte Log-Likelihood-Score oder das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Welches Maß geeignet ist, hängt stark von der Art des Modells ab, weshalb eine Auswahl individuell getroffen werden muss.<sup>[175]</sup>

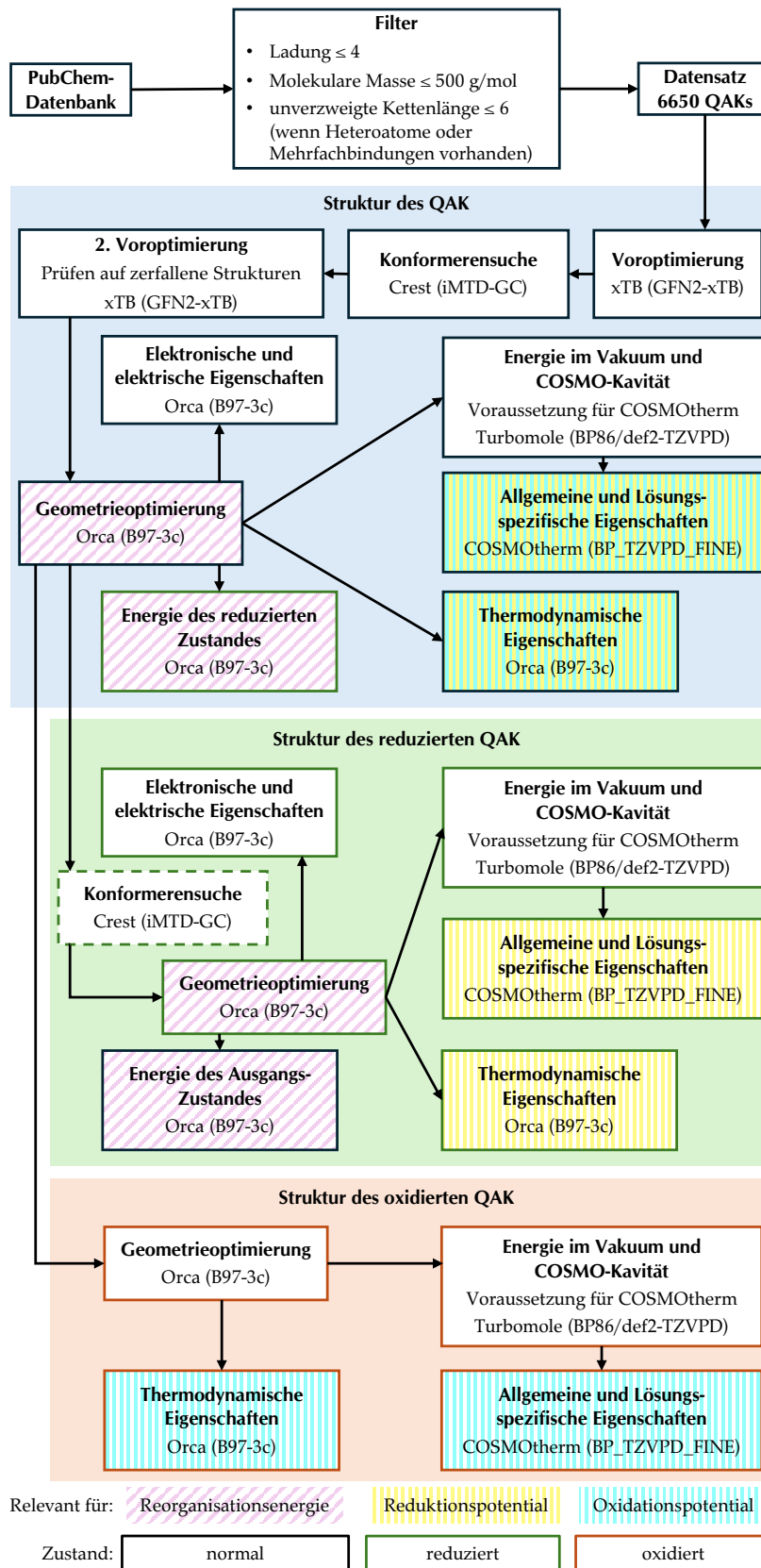
## 3. Rechentechnisches Vorgehen und Details

Das Vorgehen für die Berechnung der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse lässt sich in mehrere Schritte unterteilen. Zunächst erfolgte die Auswahl der zu untersuchenden QAKs und die Vorbereitung der zugehörigen Eingabedaten. Anschließend wurden die erforderlichen quantenchemischen Berechnungen durchgeführt, um alle notwendigen Informationen über die QAKs zu erhalten. Diese wurden in einem weiteren Schritt genutzt, um mithilfe der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Methoden weitere Details zu berechnen. Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über das prinzipielle Vorgehen bei diesen Rechnungen. Im letzten Schritt wurden die Ergebnisse analysiert und interpretiert. Die Arbeitsabläufe wurden dabei größtenteils automatisiert, um eine effiziente Durchführung der einzelnen Schritte zu gewährleisten und die Fehleranfälligkeit zu reduzieren. Im Folgenden werden die einzelnen Aspekte der Berechnungen nun im Detail erläutert.

### 3.1. Auswahl der quartären Ammoniumkationen und Vorbereitung der Eingabedaten

Als Startpunkt für die Auswahl der QAKs diente die PubChem-Datenbank,<sup>[162]</sup> welche Angaben zu Strukturen und Eigenschaften über 119 Millionen chemischer Verbindungen enthält.<sup>[177]</sup> Alle Moleküle der Datenbank wurden als SMILES-Code abgerufen und anhand verschiedener Kriterien auf ihre Tauglichkeit bezüglich der Nutzung als QAK überprüft und entsprechend gefiltert. Das grundlegendste Kriterium war das Vorhandensein mindestens einer quartären Ammoniumgruppe in der Struktur. Da der Datensatz allein mit diesem Kriterium mit über 640 000 QAKs zu viele Moleküle enthielt, um die notwendigen Rechnungen in angemessener Zeit durchführen zu können, wurden weitere Filterkriterien hinzugefügt. So wurden nur Kationen berücksichtigt, deren Ladung den Wert +4 nicht überschritten. Außerdem wurde die molekulare Masse auf einen Wert von maximal  $500 \text{ g mol}^{-1}$  begrenzt. Aus dem verbleibenden Datensatz wurden zum einen alle Moleküle ausgewählt, die neben den Ammoniumgruppen nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sowie Einfachbindungen enthalten. Zum anderen wurden auch solche Kationen berücksichtigt, die zusätzlich Mehrfachbindungen und/oder Heteroatome in Form von Carbonyl-, Hydroxy-, Cyano- oder Aminogruppen enthalten, wobei bei diesen Molekülen die unverzweigten Kettenlängen auf maximal sechs Atome beschränkt wurden. Die Wahl dieses Vorgehens begründet sich darauf, dass in den verwendeten experimentellen Studien nahezu alle untersuchten QAKs aus der erstgenannten Gruppe stammen, weshalb diese als die relevantesten angesehen wurden und daher in größerer Anzahl berücksichtigt wurden. Die zusätzliche Beschränkung innerhalb der zweiten Gruppe diente dazu, auch Kationen mit einer höheren strukturellen Vielfalt zu berücksichtigen ohne die Kosten für die Rechnungen zu stark zu erhöhen.

### 3. Rechentechnisches Vorgehen und Details



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung des Ablaufs der quantenchemischen Berechnungen fur ein QAK.

Insgesamt wurden auf diese Weise 6650 QAKs für die weiteren Berechnungen ausgewählt. Die Anwendung der Filterregeln erfolgte über das Python-Paket *RDKit*.<sup>[178,179]</sup> Ausgehend von den SMILES-Codes der gefilterten Moleküle wurde zunächst für jedes QAK die PubChem-Datenbank nach einer 3D-Struktur durchsucht und diese als XYZ-Datei abgespeichert. Falls keine 3D-Struktur vorhanden war, wurde stattdessen eine 2D-Struktur abgefragt und mithilfe des Programms *Open Babel*<sup>[180,181]</sup> in eine 3-dimensionalen Struktur umgewandelt. In Fällen, bei denen keine Strukturinformationen verfügbar waren, wurden *RDKit* und *Open Babel* genutzt, um aus dem SMILES-Code eine 3D-Struktur zu generieren. Zusätzlich zu den Strukturen wurden auch einige allgemeine Informationen zu den Molekülen aus PubChem entnommen und abgespeichert, nämlich die molekulare Masse, die Summenformel, der IUPAC-Name und die Ladung des Kations. Als Identifikationsmerkmal für die QAKs, unter der alle jeweils zugehörigen Daten abgespeichert wurden, diente die PubChem *Compound ID* (CID), die für jedes Molekül eine eindeutige Nummer darstellt.

## 3.2. Ablauf und Details der quantenchemischen Berechnungen

Dem Überblick über die Berechnungen in Abbildung 3.1 folgend, werden in den nächsten Abschnitten die einzelnen Schritte im Detail erläutert, wobei immer Bezug auf ein einzelnes QAK genommen wird. Details zu technischen Einstellungen wie beispielsweise Konvergenzkriterien sind in Anhang A zu finden.

### 3.2.1. Konformerensuche und Geometrieoptimierung

Im ersten Schritt wurde die vorliegende Struktur des Kations einer Geometrieoptimierung auf dem semiempirischen GFN2-xTB-Niveau<sup>[132]</sup> unterzogen, die mit dem Programm *xTB*<sup>[133]</sup> in der Version 6.5.1 durchgeführt wurden. Dieser Schritt diente dazu, eine erste stabile Struktur des Kations zu erhalten, die als Ausgangspunkt für die weiteren Berechnungen diente. Dies war notwendig, um suboptimale Strukturen, die bei der Umwandlung der 2D-Strukturen oder der Generierung der 3D-Strukturen aus dem SMILES-Code entstanden sein könnten, zu behandeln. Entweder wurden diese korrigiert oder für eine manuelle Überarbeitung aus dem automatischen Rechenprozess, der ausführlich in Abschnitt 3.3 erläutert wird, ausgeschlossen.

Anschließend wurde eine Konformerensuche ausgehend von der optimierten Struktur durchgeführt, wozu das Programm *Crest*<sup>[129,134]</sup> in der Version 2.12 genutzt wurde. Der verwendete iMTD-GC-Algorithmus, dessen einzelne Schritte ebenfalls auf dem GFN2-xTB-Niveau aufbauen, ist in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Der Schritt der genetischen Strukturkreuzung wurde ausgelassen, da dieser vor allem für die Erzeugung bis dahin fehlender Rotamere großer Moleküle verantwortlich ist.<sup>[135]</sup> Dies war für die betrachteten QAKs nicht relevant, hätte jedoch für einen zu hohen Ressourcenverbrauch gesorgt. Aus dem resultierenden Ensemble der Konformationen wurde diejenige mit der niedrigsten Energie ausgewählt, um sie als Referenzstruktur für die weiteren Berechnungen zu verwenden. Die Nutzung eben dieses Konformers liegt darin begründet, dass zum einen die energetisch günstigste Struktur für jedes Molekül genau definiert ist. Zum anderen wurde von Erichsen gezeigt, dass die Eigenschaften

### 3. Rechentechnisches Vorgehen und Details

verschiedener Konformere eines Moleküls in der Regel nur eine geringe Abweichung aufweisen. Daher ist die Verwendung des energetisch günstigsten Konformers für die Berechnung der Eigenschaften eines Moleküls ausreichend.<sup>[182]</sup> Diese Aussage basiert auf der Berechnung verschiedener Eigenschaften für eine Vielzahl von Strukturen ausgewählter QAKs, welche aus MD-Simulationen und Konformerensuchen stammen.

Im folgenden Schritt wurde die Referenzstruktur des Kations einer Geometrieoptimierung unterzogen. Dabei wurde zunächst eine Voroptimierung mit den gleichen Parametern wie im ersten Schritt durchgeführt, da die Konformerensuche teilweise eine Struktur lieferte, in der das Kation in mehrere Teile zerfiel, was anhand der Voroptimierung zu erkennen war. In solchen Fällen war eine manuelle Überarbeitung der Struktur notwendig. Im Anschluss erfolgte die eigentliche Geometrieoptimierung auf DFT-Basis mit der B97-3c-Methode,<sup>[106]</sup> die mit dem Programm ORCA<sup>[183-186]</sup> in Version 5.0.3 durchgeführt wurde.

#### 3.2.2. Elektronische und elektrische Eigenschaften

Ausgehend von der Referenzstruktur des Kations wurden die elektrischen und elektronischen Eigenschaften berechnet, wozu ebenfalls Orca mit der B97-3c-Methode genutzt wurde.

Die elektronischen Eigenschaften in Form der HOMO- und LUMO-Energie wurden direkt aus der Ausgabe der Orbitalenergien ausgelesen, der HOMO-LUMO-Abstand anschließend aus der Differenz der beiden Werte gebildet.

Von den elektrischen Eigenschaften wurden das gesamte Dipolmoment und isotrope Quadrupolmoment von Orca im Anschluss an das SCF-Verfahren gemäß den Gleichungen 2.73 und 2.76 als Erwartungswert berechnet und danach gemittelt. Für die Bestimmung der Polarisierbarkeit wurden zunächst die gekoppelten gestörten Gleichungen des selbstkonsistenten Feldes (*engl.*: coupled perturbed self-consistent fields, CP-SCF)<sup>[187]</sup> gelöst, um auf diese Weise das elektrische Feld als Störung zu berücksichtigen. Darauf basierend wurden im Anschluss der Polarisierbarkeits-Tensor sowie die isotrope Polarisierbarkeit berechnet.

#### 3.2.3. Thermodynamische Eigenschaften

Die thermodynamischen Eigenschaften des Kations wurden ebenfalls mit Orca und der B97-3c-Methode berechnet, analog zu den elektrischen Eigenschaften basierend auf der Referenzstruktur. Im Anschluss an das SCF-Verfahren wurden dabei wiederum die CP-SCF-Gleichungen genutzt, um die Hesse-Matrix zu erhalten. Diese wurde daraufhin zum einen verwendet, um die harmonischen Schwingungsfrequenzen des Kations zu erhalten, wobei auch eine Überprüfung auf imaginäre Moden erfolgte. Zum anderen wurden darauf basierend die innere Energie, Enthalpie und zuletzt nach Berechnung der Entropie<sup>[188,189]</sup> auch die Gibbs-Energie bestimmt. In diesem Zusammenhang wurde eine Temperatur von 298,15 K und ein Druck von 1 atm angenommen.

### 3.2.4. Allgemeine und Lösungs-spezifische Eigenschaften

Als Vorbereitung der Berechnungen der Lösungs-spezifischen Eigenschaften mit dem COSMO-RS-Modell musste zunächst ausgehend von der Referenzstruktur eine Rechnung für das Kation sowohl in der Gasphase als auch in einer Kavität gemäß dem COSMO-Modell<sup>[120,190]</sup> durchgeführt werden. Dafür wurde das Programm *TURBOMOLE*<sup>[191,192]</sup> in der Version 6.5 genutzt, die auch paralleles Rechnen<sup>[193]</sup> unterstützt. Die Berechnungen erfolgten auf DFT-Niveau<sup>[194]</sup> mit dem BP86-Funktional<sup>[93,94]</sup> und dem def2-TZVPD-Basissatz.<sup>[195]</sup>

Die Ergebnisse der Gasphasen-Rechnung und die COSMO-Kavität des Kations wurden anschließend für die Berechnung der Lösungs-spezifischen Eigenschaften genutzt, wozu das COSMO-RS-Modell<sup>[75,123–126]</sup> mit der *BP-TZVPD-FINE-21*-Parametrisierung im Programm *COSMOtherm*<sup>[196]</sup> in der Version 2021 verwendet wurde. Für die Berechnung der Solvatationsenergien wurde als Lösungsmittel Acetonitril gewählt, für das alle notwendigen Parameter – ebenfalls auf dem BP86/def2-TZVPD-Niveau – bereits in *COSMOtherm* enthalten waren. Die Berechnung des logP erfolgte auf zwei verschiedene Arten. Einmal wurde ein ideales System mit Wasser und trockenen n-Octanol betrachtet und einmal wurde ein reales System untersucht, bei dem das n-Octanol mit Wasser gesättigt war, was einem Molenvolumenverhältnis von 0,726 zu 0,274 und einem Volumenquotienten von 0,1505 entspricht. Als Temperatur wurden 298,15 K festgelegt. Aus der Ausgabe der Berechnung der Solvatationsenergie von *COSMOtherm* wurden auch die allgemeinen Eigenschaften entnommen, da diese standardmäßig zu Beginn einer Berechnung ermittelt wurden.

### 3.2.5. Berechnungen am reduzierten Kation

Für die Berechnungen am reduzierten Kation musste zunächst dessen Gleichgewichtsstruktur bestimmt werden. Hierzu wurde ausgehend von der Referenzstruktur eine Geometrieoptimierung mit Orca auf B97–3c-Niveau durchgeführt, bei der für die Ladung des Moleküls der ursprüngliche Wert um 1 verringert wurde. Die weiteren Einstellungen und das Vorgehen bei Konvergenzproblemen, sowie die Anwendung der Vorooptimierung entsprachen denen der Geometrieoptimierung des Kations. Da sich die Struktur des reduzierten Zustands teilweise stark von derjenigen des Kations unterschied und letzteres daher keinen guten Startwert für die Optimierung darstellte, traten des Öfteren Probleme bei der Konvergenz der Geometrieoptimierung auf. In diesen Fällen wurde eine Konformerensuche mit Crest für den reduzierten Zustand durchgeführt, mit dem Ziel, eine stabile Ausgangsstruktur für die Geometrieoptimierung in Form des energetisch niedrigsten Konformers zu erhalten. Die Geometrieoptimierung wurde danach mit dieser neuen Struktur als Startwert wiederholt.

Im Anschluss daran wurden ausgehend von der optimierten Struktur des reduzierten Kations wiederum verschiedene Eigenschaften berechnet, wobei die Einstellungen und das Vorgehen grundsätzlich denen der Berechnungen des Kations entsprachen. Dementsprechend wurden die elektrischen und elektronischen Eigenschaften, die harmonischen Schwingungsfrequenzen, die Gibbs-Energie und die Solvatationsenergie für das Lösen in Acetonitril bestimmt.

#### 3.2.6. Berechnungen am oxidierten Kation

Analog zu den Berechnungen am reduzierten Kation wurde auch für das oxidierte Kation die Gleichgewichtsstruktur bestimmt. Für die entsprechende Geometrieoptimierung, die ebenfalls auf B97–3c-Niveau mit Orca durchgeführt wurde, wurde die Ladung des Moleküls um 1 erhöht. Alle weiteren Einstellungen und das Vorgehen entsprachen der Geometrieoptimierung des reduzierten Kations. Da hier die Probleme bei der Konvergenz der Geometrieoptimierungen nicht so stark ausgeprägt waren, waren keine Konformerensuchen notwendig. Ein Grund dafür liegt vermutlich darin, dass die oxidierten Kationen in der Regel ähnliche Strukturen wie die Kationen aufwiesen, während bei den reduzierten Kationen wie zuvor erwähnt teilweise große strukturelle Unterschiede inklusive Bindungsbrüche festzustellen waren. Daher stellt im Falle der Oxidation das Kation als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierung eine deutlich bessere Wahl dar als bei der Reduktion.

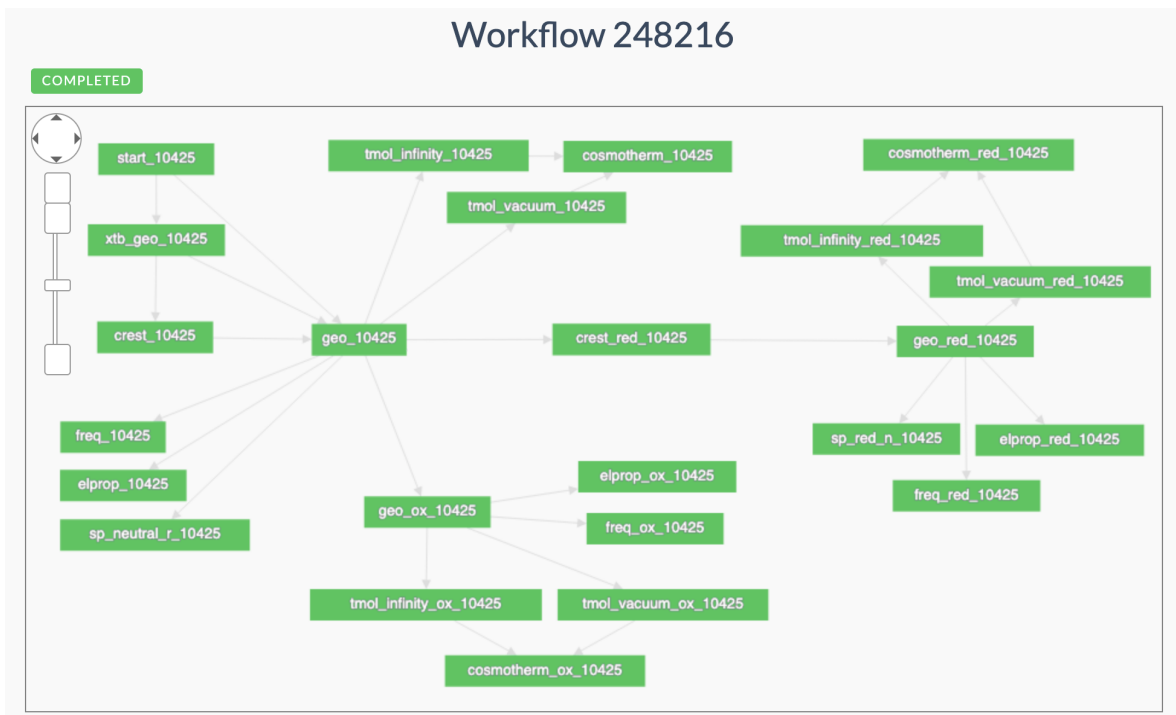
Auch für die oxidierte Form des Kations wurden alle Eigenschaften berechnet, die auch beim reduzierten Kation betrachtet wurden. Alle Einstellungen dafür entsprachen ebenso denjenigen, die für das reduzierte Kation genutzt wurden.

#### 3.2.7. Berechnung zusätzlicher Energiewerte

Um später die Reorganisationsenergien für die Reduktion des Kations gemäß den Gleichungen 2.104 und 2.105 bestimmen zu können, wurden zusätzlich die Energien des Kations an seiner reduzierten Struktur und die des reduzierten Kations an der Referenzstruktur benötigt. Zur Berechnung wurden daher als Ausgangspunkt die entsprechenden Strukturen aus den Geometrieoptimierungen entnommen. Darauf basierend wurden weitere Energieberechnungen durchgeführt, bei denen lediglich die Ladung des Moleküls entsprechend angepasst wurde, um den genannten Anforderungen zu entsprechen. Die Rechnungen wurden wiederum mit der B97–3c-Methode in Orca durchgeführt, sodass die Energiewerte mit den aus den Geometrieoptimierungen stammenden vergleichbar waren. Daher entsprachen auch die weiteren Parameter für das SCF-Verfahren denen der Geometrieoptimierungen.

### 3.3. Automatisierung der Berechnungen

Zählt man alle genannten Berechnungen für ein QAK auf, so kommen bis zu 24 verschiedene Rechnungen zusammen, die für die Bestimmung aller notwendigen Eigenschaften benötigt wurden. Auf die Anzahl von 6650 QAKs hochgerechnet, ergibt sich somit eine Gesamtzahl von über 150 000 einzelnen Schritten, die durchgeführt und überwacht werden mussten. Um diese Menge an Rechnungen effizient und möglichst fehlerfrei handhaben zu können, wurde ein automatisiertes Workflowmanagementsystem basierend auf der *FireWorks*-Software<sup>[197]</sup> genutzt, das die einzelnen Schritte der Berechnungen in einer definierten Reihenfolge und mit den notwendigen Parametern durchführte. Für jedes QAK wurde dabei ein eigener Workflow erstellt, der die einzelnen Schritte in der korrekten Reihenfolge ausführte und auch die Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Berechnungen berücksichtigte. Eine schematische Darstellung eines solchen Workflows ist in Abbildung 3.2 gezeigt.



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung eines Workflows für die Berechnung der Eigenschaften eines QAK. Die Bezeichnungen der einzelnen Schritte stellt dabei ein Kürzel für die Art der Berechnung dar, die hinten angestellte Zahl ist die PubChem CID des QAK. Die grüne Farbe aller Schritte zeigt an, dass diese erfolgreich abgeschlossen wurden.

Kam es innerhalb eines Workflows zu einem Fehler, so wurde dieser automatisch erkannt und der Workflow an der Stelle, an der der Fehler auftrat, gestoppt. Da sich die Probleme in den einzelnen Schritten in vielen Fällen ähnelten, wurden diese in der Regel gemeinsam behoben und die Workflows entsprechend angepasst, sodass sich der Aufwand für die Fehlerbehebung reduzierte.

Neben diesen Punkten konnten auch die Rechenressourcen für jeden Schritt individuell konfiguriert werden, sodass die Erfordernisse der einzelnen Berechnungen optimal erfüllt und die zur Verfügung stehenden Ressourcen bestmöglich genutzt wurden. Dies war insbesondere relevant, da die Rechnungen auf einem Cluster-System durchgeführt wurden, das aus ca. 45 Knoten mit unterschiedlichen Rechenkapazitäten besteht und für die Verteilung der Rechnungen ein Queueing-System nutzt, mit dem FireWorks kompatibel ist. Da die Konformerensuche den aufwendigsten Schritt darstellte, wurde diese teilweise auf den MOGON II-Cluster<sup>[198]</sup> ausgelagert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden im Anschluss auf den lokalen Cluster übertragen. Beim Starten des Workflows des zugehörigen QAK wurden diese automatisch erkannt, sodass die Berechnungen entsprechend direkt mit der Geometrieoptimierung starteten.

Die für die spätere Auswertung wichtigen Ergebnisse wurden direkt nach der jeweiligen Rechnung aus der Ausgabedatei extrahiert und in einer Datenbank abgespeichert, sodass diese in gesammelter Form einfach abgerufen und weiterverarbeitet werden konnten.

### 3.4. Berechnungen zu weiteren Molekülen

Neben den QAKs wurden auch einige weitere Moleküle betrachtet und Rechnungen zu diesen durchgeführt, wobei die Ergebnisse später zum Vergleich mit den Kationen genutzt wurden. Für jedes der Moleküle wurde dabei ebenfalls ein Workflow angelegt und alle zugehörigen Berechnungen in gleicher Weise wie bei den QAKs durchgeführt. Zu den zusätzlich untersuchten Molekülen gehören zum einen die Edukte und Produkte aus den experimentellen Studien, welche in Abschnitt 2.1.6 beschrieben werden. Namentlich sind dies die Moleküle Acrylonitril, Adiponitril, (-)-Menthonoxim, (-)-Menthylamin, *N*-benzoyl-2-ethylhexylamin und *N*-benzyl-2-ethylhexylamin. Zum anderen wurden auch einige gängige Lösungsmittel betrachtet, die oftmals im Rahmen elektroorganischer Synthesen eingesetzt werden.<sup>[16,49,51]</sup> Im Detail sind dies Aceton, Acetonitril (MeCN), Dichlormethan (DCM), Dimethylacetamid (DMA), Dimethylsulfoxid (DMSO), Ethanol, Hexafluorisopropanol (HFIP), Methanol, Propylencarbonat und Tetrahydrofuran (THF).

### 3.5. Durchführung der Analysen

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte primär über in der Programmiersprache Python geschriebene Skripte. Im ersten Schritt wurden alle Ergebnisse aus der Datenbank abgerufen und mithilfe der Pakete *numpy*<sup>[199]</sup> und *pandas*<sup>[200,201]</sup> weitere Werte berechnet, die für die Analyse relevant waren. Dazu gehören die Reorganisationsenergie, das Oxidations- und Reduktionspotential sowie diverse weitere Energiedifferenzen. Zur Umrechnung der Einheiten wurden die physikalischen Konstanten aus dem Paket *scipy*<sup>[202]</sup> genutzt. Die Erstellung von Modellen im Rahmen des maschinellen Lernens erfolgte mithilfe des Pakets *scikit-learn*.<sup>[203]</sup> Weitere statistische Analysen in Kombination mit deren graphischen Darstellungen wurden über das Paket *seaborn*<sup>[204]</sup> durchgeführt. Für sämtliche weiteren Graphen und Abbildungen wurden die Python-Pakete *matplotlib*<sup>[205,206]</sup> oder *bokeh*<sup>[207]</sup> verwendet.

Um nähere Informationen zu den MOs der QAKs zu erhalten, wurde die Software *Multiwfn*<sup>[208]</sup> in Version 3.8 genutzt. Darüber wurde die Zusammensetzung der MOs aus den verschiedenen AOs analysiert, sodass die Anteile an s- und p-Orbitalen in den MOs bestimmt werden konnten.

## 4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen

Die Stabilität der QAKs ist ein wichtiger Faktor dafür, dass diese als Leitsalzkationen in elektroorganischen Synthesen eingesetzt werden können. In den meisten Reaktionen ist eine Beteiligung des Kations ungewollt, da diese unerwünschte Nebenreaktionen eingehen würden. Es existieren jedoch auch Anwendungen, in denen die Reduktion des QAK gezielt zur Mediation der Hauptreaktion eingesetzt wird. Daher ist die Untersuchung der Reduktionsstabilität von besonderer Relevanz. In diesem Kapitel wird zunächst eine Analyse des Verhaltens der Kationen bei deren Reduktion vorgenommen, woraus sich drei Kategorien an QAKs ergeben. Im Anschluss werden die QAKs dieser Kategorien hinsichtlich ihrer thermodynamischen und kinetischen Stabilität analysiert, um daraus Aussagen über ihre grundsätzliche Eignung als Leitsalzkationen abzuleiten. Da für diese Untersuchung eine belastbare Struktur des reduzierten Zustands der QAKs essentiell ist, werden nur solche Kationen betrachtet, die eine gut konvergierte Gleichgewichtsstruktur aufweisen. Die Auswahl beschränkte sich daher auf Kationen ohne imaginäre Schwingungsfrequenzen, wie sie aus der Analyse der berechneten harmonischen Schwingungen der reduzierten QAKs hervorgingen. Die Anzahl der in diesem Abschnitt untersuchten QAKs verringert sich daher auf 5392, wobei nur Kationen übrig geblieben sind, die einfach oder zweifach positiv geladen sind.

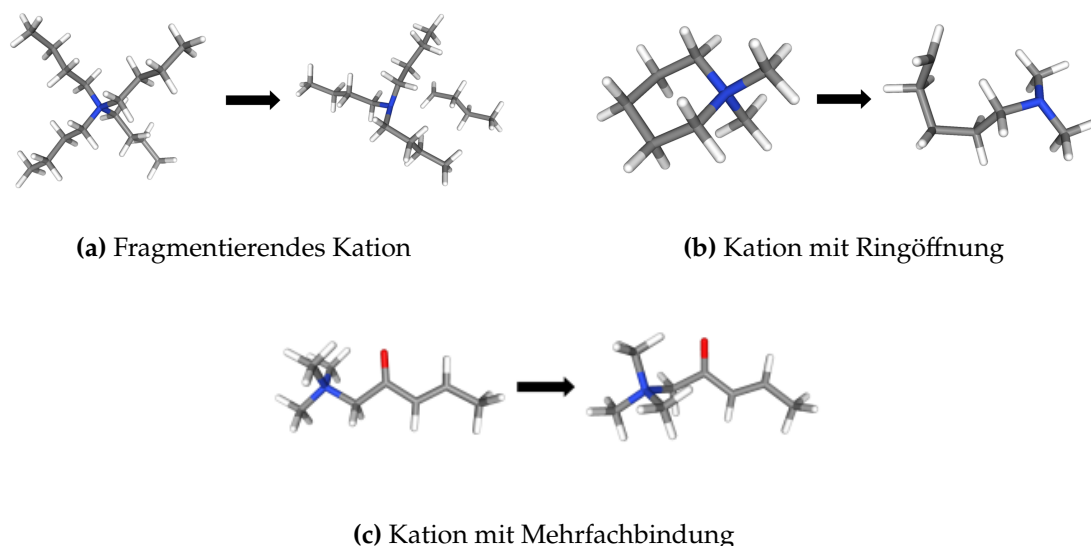
### 4.1. Kategorisierung der Kationen

Im Rahmen der Geometrieoptimierung der reduzierten Kationen ergaben sich drei charakteristische Strukturtypen, anhand derer sich das Reduktionsverhalten der QAKs kategorisieren lässt. Diese Kategorien sind im Einzelnen:

- **Fragmentierende Kationen**

Kationen, die in diese Kategorie fallen, zerfallen bei der Reduktion in mehrere Teile, meist zwei an der Zahl. Dabei erfolgt ein Bindungsbruch am quartären Ammoniumzentrum (bei Kationen mit mehreren Zentren an einem davon), wobei ein tertiäres Amin und ein Radikal gebildet werden. Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Das hier gezeigte Tetrabutylammonium zerfällt bei der Reduktion in ein Tributylamin und ein Butylradikal. Typischerweise erfolgt der Bindungsbruch bei diesen QAKs bevorzugt entlang der längsten Seitenkette am Stickstoffzentrum, wodurch ein besonders stabiles Radikal entsteht. Das Verhalten der Kationen dieser Kategorie deckt sich mit experimentellen Ergebnissen in ionischen Flüssigkeiten, bei denen ebenfalls eine Fragmentierung der Kationen beobachtet wurde,<sup>[38,209]</sup> und auch mit weiteren Beobachtungen, die bereits in den 1950er und 1960er Jahren gemacht wurden.<sup>[210,211]</sup>

#### 4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 4.1.:** Beispiele für die drei Kategorien an Kationen und deren Verhalten bei Reduktion. <sup>a</sup>

Für die Durchführung der Berechnungen für die reduzierten Strukturen entsteht durch die Fragmentierung der Kationen die Schwierigkeit, dass diese dann eigentlich zwei Systeme darstellen, die besonders im Hinblick auf die Berechnung der Reorganisationsenergien separat betrachtet werden müssten. MD-Simulationen bei einer Temperatur von 298 K und einem mittleren Druck von 1 bar zeigten am Beispiel von Tributylcetylammmonium in MeCN und THF, dass sich die Fragmente erst nach etwa 100 ps voneinander trennen – ein Zeitraum, der die typische Zeitskala vibronischer Relaxationen überschreitet.<sup>[151,212]</sup> Demzufolge ist es gerechtfertigt, die beiden Teile direkt nach der Reduktion als ein System zu betrachten.

- **Ringöffnung**

Den Kationen, die in diese Kategorie fallen, ist gemein, dass sie (mindestens) ein quartäres Stickstoffatom besitzen, welches Teil einer Ringstruktur ist. Bei der Reduktion erfolgt ebenfalls ein Bindungsbruch am Stickstoffatom, wobei hier immer eine der beiden Seiten abgetrennt wird, die den Ring bilden. Statt zweier voneinander getrennter Teile wie bei den fragmentierenden Kationen entsteht folglich ein tertiäres Amin, dessen eine Seitenkette ein Radikal darstellt. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 4.1b, in der die Reduktion von Mepiquat zum 5-Dimethylaminopentylradikal dargestellt ist. Das Reduktionsprinzip ähnelt prinzipiell der Fragmentierung, unterscheidet sich jedoch darin, dass die entstehenden Fragmente strukturell miteinander verbunden bleiben. Allgemein stehen beide genannten Wege in Konkurrenz zueinander, da bei Abspaltung einer Seitenkette, die nicht Teil des Rings ist, eine Fragmentierung stattfinden würde, was auch in einer Studie diskutiert wird.<sup>[213]</sup>

- **Reduktion an Mehrfachbindung**

Kationen in dieser Kategorie besitzen mindestens eine Mehrfachbindung, deren Bindungsordnung unter Reduktion um 1 verringert wird. Eines der an der Bindung beteiligten Atome erhält dabei ein freies Elektronenpaar, das andere ein freies Elektron

als Radikal. Das resultierende Molekül ist demnach ein Zwitterion, das im Allgemeinen eher reaktiv ist<sup>[214,215]</sup> und je nach Position der reduzierten Bindung auch unmittelbar einen intramolekularen Ausgleich der Ladungen vornehmen kann. Ein Beispiel hierfür ist das in Abbildung 4.1c dargestellte Trimethyl(2-oxopent-3-enyl)ammonium, das bei Reduktion in das 1-Trimethylammonium-3-en-2-pentanolradikal übergeht.

Die Anzahl der Kationen, die in die einzelnen Kategorien fallen, ist in Tabelle 4.1 aufgeführt. Der größte Anteil an Kationen fällt demzufolge in die Kategorie der fragmentierenden Kationen. Von den 3478 Kationen in dieser Kategorie bestehen 2447 neben den quartären Ammoniumzentren nur aus Alkylketten, während die restlichen 1031 Kationen zusätzlich noch andere funktionelle Gruppen enthalten. Die scheinbare Überrepräsentation dieser Gruppe im Datensatz spiegelt die experimentell bevorzugte Nutzung entsprechender Leitsalze wider, wie ein Vergleich mit den in den Tabellen 2.1 bis 2.3 aufgeführten QAKs zeigt. Von den 15 dort aufgeführten Kationen fallen nämlich 13 in die Kategorie der fragmentierenden Kationen, wovon wiederum nur eines funktionelle Gruppen enthält. Die übrigen beiden QAKs enthalten eine Ringstruktur und gehören somit zur zweithäufigsten Kategorie, den Kationen mit Ringöffnung. Von der dritten Kategorie, den Kationen mit Mehrfachbindung, wurden keine QAKs als Leitsalzkatation in den Beispielstudien genutzt.

Die unterschiedlichen Ausmaße der strukturellen Veränderungen in den drei Kategorien (vgl. Abbildung 4.1) legen nahe, dass sich auch die physikalischen Eigenschaften und die Stabilität der Kationen entsprechend unterscheiden. Physikalische Eigenschaften ohne direkten Zusammenhang zur elektrochemischen Stabilität der QAKs werden in Kapitel 5 gesondert behandelt, während in den folgenden Abschnitten die Stabilität und die damit verknüpften Eigenschaften untersucht und die Folgen für die Eignung der QAKs als Leitsalzkatation diskutiert werden.

**Tabelle 4.1.:** Anzahl der Kationen aufgeteilt nach Ladung in den verschiedenen Kategorien.

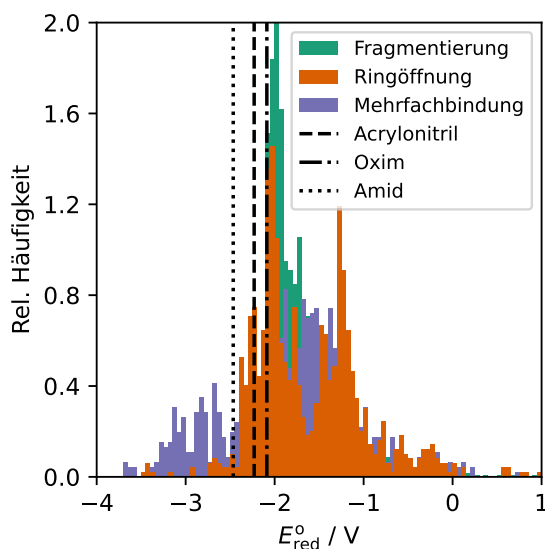
Kategorie	Anzahl der Kationen		
	Ladung +1	Ladung +2	Gesamt
Fragmentierend	3014	464	3478
Ringöffnung	876	115	991
Mehrfachbindung	858	65	923

## 4.2. Thermodynamische Stabilität

### 4.2.1. Reduktionspotential

Die thermodynamische Stabilität eines Moleküls im elektrochemischen Kontext lässt sich zuverlässig anhand seiner Redoxpotenziale beurteilen. Zunächst werden daher die über den Born-Haber-Zyklus nach Abbildung 2.10 und Gleichung 2.102 berechneten Reduktionspotentiale aller QAKs betrachtet, die ein Maß für deren Stabilität gegenüber Reduktion darstellen. In Abbildung 4.2 sind Verteilungen für die Reduktionspotentiale dargestellt, wobei eine Aufteilung nach den drei zuvor definierten Kategorien erfolgt.

#### 4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 4.2.:** Verteilung der Reduktionspotentiale der Kationen aufgeteilt nach den drei Kategorien. Die Reduktionspotentiale wurden gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt. Für jeden der Abschnitte wurde die Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb der einzelnen Kategorien aufgetragen, welche jeweils auf den Wert 1 normiert ist. Die vertikalen Linien markieren die Reduktionspotentiale der Edukte der drei Beispielstudien, wobei *Acrylonitril* zu Reaktion (1), *Oxim* zu Reaktion (2) und *Amid* zu Reaktion (3) gehört.<sup>a</sup>

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass sich alle Reduktionspotentiale im Bereich zwischen  $-4,0\text{ V}$  und  $1,0\text{ V}$  bewegen. Dies stimmt mit experimentellen Studien überein, die Reduktionspotentiale quartärer Ammoniumsalze im Bereich von  $-2,7\text{ V}$  bis  $-1,7\text{ V}$  berichten.<sup>[38,40,209,216]</sup> In diesen Bereich fallen in den berechneten Verteilungen auch die meisten QAKs, wohingegen außerhalb davon lediglich im Abschnitt bis  $-1,0\text{ V}$  noch eine signifikante Anzahl von Kationen zu finden ist.

Im Vergleich der Reduktionspotentiale der QAKs mit denen der Beispielreduktionen fällt auf, dass ein Großteil der Kationen ein höheres Potential aufweist als die Edukte der Reaktionen, die allesamt im Bereich zwischen  $-2,5\text{ V}$  und  $-2,0\text{ V}$  liegen. Demzufolge lassen sich die meisten QAKs des Datensatzes leichter reduzieren als die Moleküle der Beispielstudien. Vom thermodynamischen Standpunkt aus können folglich die Kationen an den Reaktionen beteiligt sein oder deren Reduktionen als Nebenreaktion auftreten. Nahezu alle gängigen Lösungsmittel haben Reduktionspotentiale unter  $-2,9\text{ V}$  und sind damit deutlich stabiler als die Kationen. Lediglich DCM und HFIP haben Reduktionspotentiale im Bereich um  $-2,0\text{ V}$  und liegen somit in einem ähnlichen Bereich wie die Reaktionssubstrate. Für Ethanol wurde ein Reduktionspotential von  $4,5\text{ V}$  bestimmt, das ungewöhnlich hoch im Vergleich zu den Werten aller anderen untersuchten Moleküle ist. Der Wert wirkt daher unplausibel, wobei eine praktische Relevanz des Wertes in den meisten Fällen sowieso nicht gegeben ist, da Ethanol aufgrund seiner protischen Eigenschaften für viele elektrochemische Anwendungen ungeeignet ist. Die genauen Werte für die Lösungsmittel sind in Anhang B.1 zu finden.

Bei separater Betrachtung der Verteilungen der einzelnen Kategorien ist zu sehen, dass sich sowohl die Bereiche, über die sich die Verteilungen erstrecken, als auch die Form der Verteilungen für die verschiedenen Kategorien an Kationen einander ähneln. Lediglich bei den

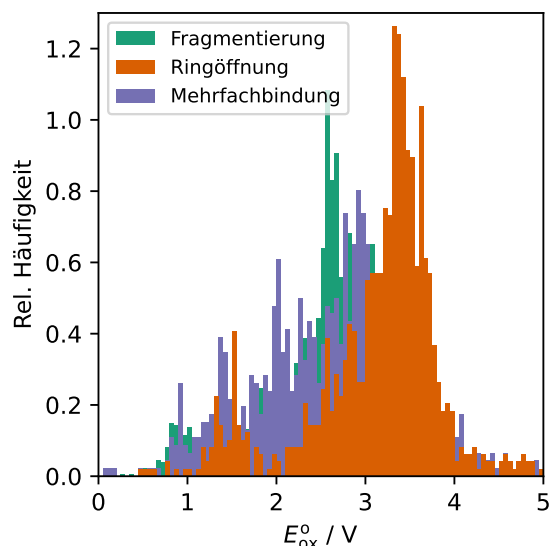
Kationen mit Ringöffnung ist eine Lücke bei etwa  $-1,5$  V zu erkennen, was zu einem bimodalen Charakter der Verteilung führt. Eine strukturelle Ursache für diese Verteilungslücke lässt sich jedoch aus der Analyse der entsprechenden Kationen nicht ableiten.

#### 4.2.2. Oxidationspotential

Zur umfassenden Beurteilung der elektrochemischen Stabilität der QAKs sind neben den Reduktions- auch die Oxidationspotentiale zu berücksichtigen. Diese wurden ebenfalls nach dem Schema in Abbildung 2.10 und über Gleichung 2.102 berechnet und sind in Abbildung 4.3 wiederum als Verteilungen dargestellt.

Der gesamte Bereich der Verteilungen der Oxidationspotentiale ist deutlich breiter als jener der Reduktionspotentiale und erstreckt sich von  $0,0$  V bis  $5,0$  V, wobei insbesondere im Bereich unterhalb von  $0,7$  V nur wenige QAKs liegen. Der meist populierte Bereich der Verteilung liegt um den Wert  $3,0$  V herum, was ähnlich wie bei den Reduktionspotentialen zu experimentell bestimmten Werten aus der Literatur passt.<sup>[217]</sup>

Im Gegensatz zu den Reduktionspotentialen zeigen die Oxidationspotentiale in (b) deutliche Unterschiede zwischen den Kationen-Kategorien. So ist die Verteilung für die Kationen, die unter Reduktion eine Ringöffnung eingehen, zu höheren Werten verschoben mit dem Maximum bei etwa  $3,5$  V, während die anderen beiden Kategorien bei etwa  $2,5$  V bis  $3,0$  V ihr Maximum aufweisen. Demzufolge sind die QAKs mit Ringstruktur schwerer zu oxidieren und somit auch stabiler.

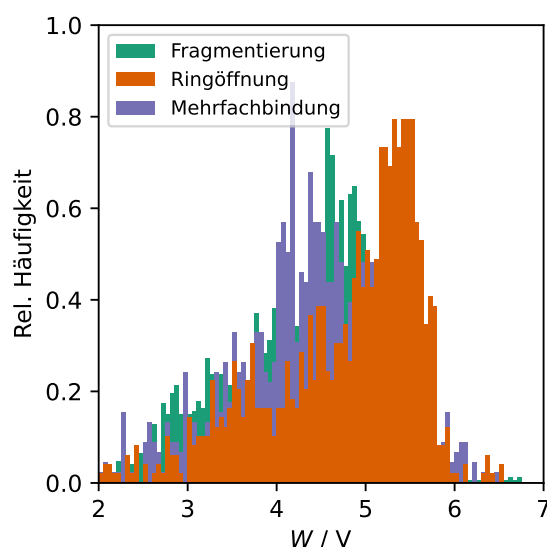


**Abbildung 4.3.:** Verteilung der Oxidationspotentiale der Kationen aufgeteilt nach den drei Kategorien. Die Oxidationspotentiale wurden gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt. Für jeden der Abschnitte wurde die Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb der einzelnen Kategorien aufgetragen, welche jeweils auf den Wert 1 normiert ist.<sup>a</sup>

### 4.2.3. Elektrochemisches Fenster

Um anschließend an die vorherigen Betrachtungen die elektrochemische Stabilität der QAKs im Gesamten zu beurteilen, wird nun das elektrochemische Fenster betrachtet, das nach Gleichung 2.103 berechnet wurde. Auch hierfür sind in Abbildung 4.4 die Verteilungen nach den Kategorien separiert dargestellt.

Die Verteilungen zeigen, dass die Kationen insgesamt ein breites Spektrum an Werten für das elektrochemische Fenster aufweisen, wobei der Großteil der QAKs zwischen 2,5 V und 6,0 V liegt. Da das elektrochemische Fenster als Maß für die elektrochemische Stabilität dient, ergeben sich folglich deutliche Unterschiede zwischen den Kationen des Datensatzes. Die Kationen mit Ringöffnung weisen dabei das größte elektrochemische Fenster auf, was durch deren im Allgemeinen höheres Oxidationspotential zu begründen ist. Das Maximum dieser Verteilung liegt bei etwa 5,5 V, während die Kationen der anderen beiden Kategorien geringere Stabilitäten aufweisen. Die Maxima in deren Verteilungen liegen im Bereich zwischen 4,0 V und 5,0 V.



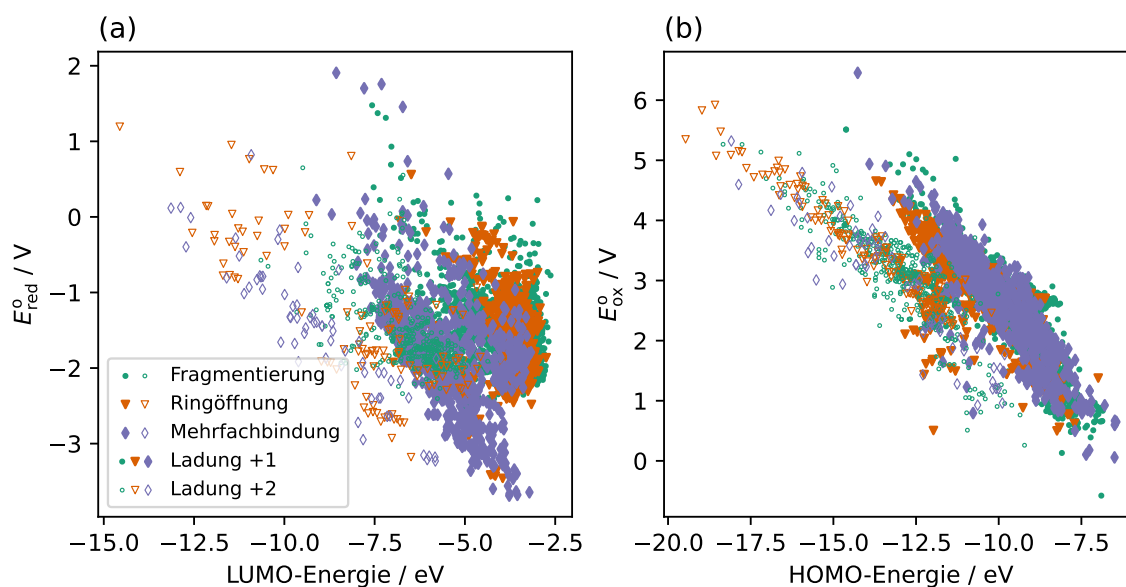
**Abbildung 4.4.:** Verteilung des elektrochemischen Fensters der Kationen aufgeteilt nach den drei Kategorien. Die Fenster wurden gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt. Für jeden der Abschnitte wurde die Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb der einzelnen Kategorien aufgetragen, welche jeweils auf den Wert 1 normiert ist. <sup>a</sup>

### 4.2.4. Korrelationen der Redoxpotentiale mit verwandten Größen

Um die Zusammenhänge der Redoxpotentiale der QAKs mit anderen physikalischen Größen zu verstehen und die Relevanz der einzelnen Komponenten, aus denen diese sich zusammensetzen, zu bewerten, werden im Folgenden verschiedene Korrelationsanalysen durchgeführt. Hierbei werden zunächst die Korrelationen der Redoxpotentiale mit den HOMO- bzw. LUMO-Energien des jeweiligen Kations betrachtet. Die Verbindung zwischen diesen Werten ist über eine Erweiterung des Koopmans-Theorems<sup>[218]</sup> auf DFT gegeben, wozu

bereits einige Studien existieren.<sup>[219–221]</sup> Ein direkter Zusammenhang zwischen den Werten könnte die Bestimmung der Redoxpotentiale deutlich vereinfachen, da Orbitalenergien über einfache Energierechnungen zugänglich sind und der aufwendige Weg über Gibbs- und Solvatationsenergien entfallen würde. Die Korrelationen des Reduktionspotentials mit der LUMO-Energie und des Oxidationspotentials mit der HOMO-Energie sind in Abbildung 4.5 zu sehen. In Teil (a) der Abbildung ist nur eine schwache Korrelation des Reduktionspotentials mit der Energie des LUMO zu erkennen. Insbesondere sind die Punkte für die Kationen mit der Ladung +2 über weite Teile des Wertebereichs gestreut, wobei sich dennoch eine schwache Antikorrelation andeutet. Bei den einfach geladenen Kationen zeigt sich ebenfalls nur eine schwache Antikorrelation, obwohl die Werte enger beieinander liegen. Zwischen den QAKs aus den verschiedenen Kategorien sind keine Unterschiede festzustellen. Insgesamt steht dies im Einklang mit der allgemeinen Erkenntnis, dass die über KS-DFT berechneten LUMO-Energien für die Vorhersage der Elektronenaffinitäten (EAs) und darauf basierend auch für Reduktionspotentiale nur schlecht geeignet sind. Denn die virtuellen Orbitale werden in solchen Methoden nur unzureichend beschrieben.<sup>[40,222]</sup> Die LUMO-Energien fallen im Vergleich zu experimentellen Vergleichswerten in Form der Differenz zwischen den Ionisationspotentialen (IPs) und den ersten Anregungsenergien in der Regel deutlich zu hoch aus. Das führt dazu, dass eine eigentlich vorhandene Korrelation bei Verwendung der berechneten Energien nicht erkennbar ist. Demzufolge ist für das Reduktionspotential eine Vereinfachung der Rechnungen auf diese Weise nicht möglich.

Im Gegensatz dazu besteht zwischen den Oxidationspotentialen und den HOMO-Energien eine klar erkennbare lineare Abhängigkeit, wie in Teil (b) der Abbildung 4.5 zu erkennen ist.



**Abbildung 4.5.:** Korrelationen der Redoxpotentiale mit den Energien der Grenzorbitale. In (a) ist die Auftragung des Reduktionspotentials gegen die LUMO-Energie zu sehen, in (b) der Zusammenhang zwischen Oxidationspotential und HOMO-Energie. Die Datenpunkte stehen für die einzelnen QAKs und sind entsprechend deren Einordnung in die drei Kategorien eingefärbt und mit einem Symbol versehen. Außerdem wird über die Füllung der Symbole zwischen den Ladungen der QAKs unterschieden.<sup>a</sup>

#### 4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen

Die QAKs der verschiedenen Kategorien zeigen hierbei keine Unterschiede auf, aber eine Aufteilung der Punkte nach den Ladungen der Kationen ist erkennbar. Für beide Ladungen ist dabei jeweils eine eigene Antikorrelation vorhanden. Dieser Zusammenhang deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Literatur.<sup>[222]</sup> Der unterschiedliche Zusammenhang je nach Ladung des Kations erschwert es jedoch, eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zu finden, mit der auf die Berechnung der Oxidationspotentiale verzichtet werden könnte.

Neben den Betrachtungen der Orbitalenergien sind auch die Korrelationen der adiabatischen IPs und EAs sowie der Solvatationsenergien der beteiligten Spezies mit den Redoxpotentialen von Interesse. Im Gegensatz zu den vertikalen IPs und EAs, die im Rahmen des auf DFT erweiterten Koopmans Theorems durch die zuvor betrachteten HOMO- und LUMO-Energien gegeben sind, wird bei deren adiabatischen Äquivalenten die Relaxation in die Gleichgewichtsgeometrie des reduzierten bzw. oxidierten Zustandes berücksichtigt. Die adiabatischen IPs und EAs entsprechen den Differenzen der Gibbs-Energien  $\Delta G(g)$  der beteiligten Spezies, die nach Gleichung 2.100 berechnet werden. In Abbildung 4.6 werden nun die Zusammenhänge der Redoxpotentiale mit den drei genannten Größen dargestellt. Die Solvatationsenergien werden in Form der Differenz der Werte des jeweiligen reduzierten und oxidierten Zustandes nach Gleichung 4.1 angegeben.

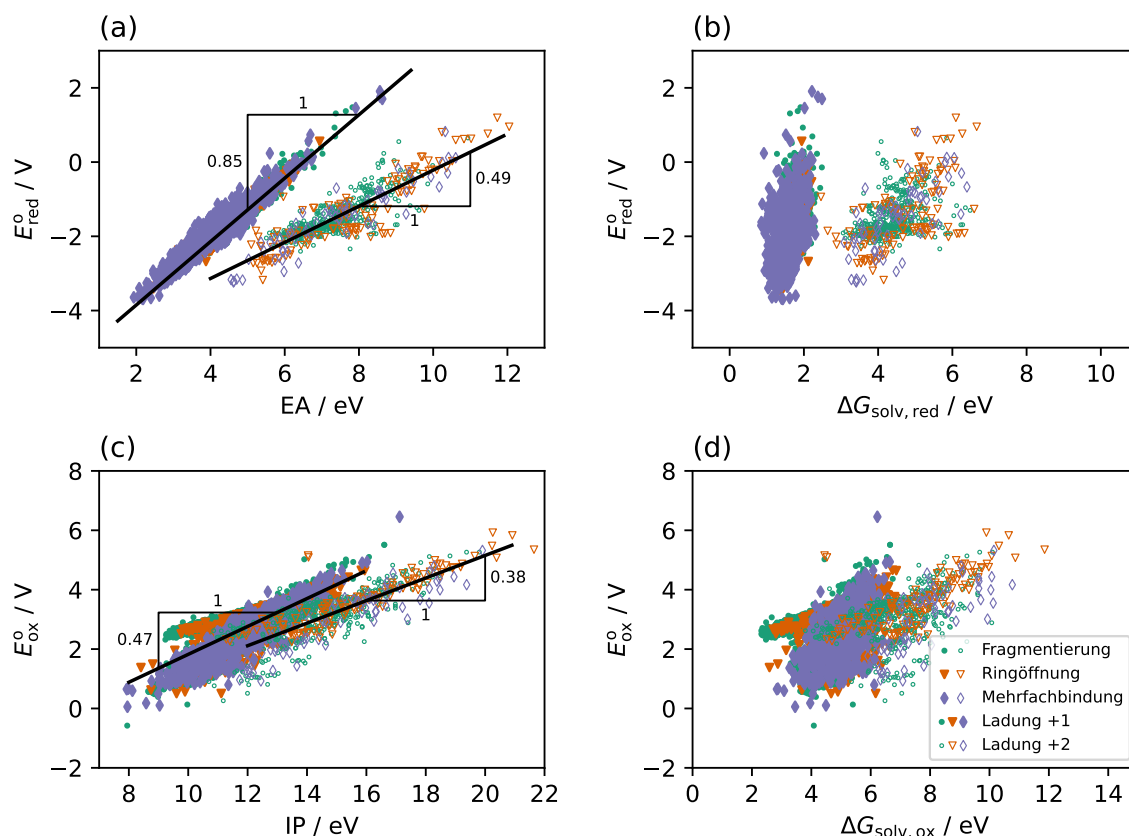
$$\Delta G_{\text{solv}} = G_{\text{solv}}(X^-) - G_{\text{solv}}(X) \quad (4.1)$$

Bei Betrachtung der Korrelationen mit den EAs und IPs in (a) und (c) sind klare Zusammenhänge ersichtlich. Für jede Ladung der Kationen gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential und der EA sowie zwischen dem Oxidationspotential und dem IP, die über lineare Fits beschrieben werden können. Die Daten dieser Fits sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Steigung des Fits des Reduktionspotentials für die Kationen mit Ladung +1 liegt mit  $0,85 \text{ V eV}^{-1}$  in einem Bereich, der in der Literatur bereits für andere Systeme gefunden wurde.<sup>[128]</sup> Für die zweifach geladenen QAKs ist die Steigung geringer, was auf einen höheren Einfluss der Solvatationsenergien auf das Reduktionspotential hindeutet. Dies zeigt sich auch in (b), wo eine Korrelation zwischen der Solvatationsenergiedifferenz und dem Reduktionspotential nur für die zweifach geladenen Kationen erkennbar ist, während die Werte der einfach geladenen QAKs im Bereich von etwa  $1,0 \text{ eV}$  bis  $2,0 \text{ eV}$  konzentriert sind. Die größere Korrelation der höher geladenen QAKs kann dabei in Verbindung gebracht werden mit den stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen, die zwischen diesen Kationen und dem Lösungsmittel auftreten.

Bei den Zusammenhängen zwischen dem Oxidationspotential und dem IP in Abbildung 4.6(c) fällt zunächst auf, dass die Steigungen der beiden Fitgeraden niedriger sind als bei den Reduktionspotentialen, was für einen geringeren Einfluss des IP auf das Oxidationspotential

**Tabelle 4.2.:** Parameter der linearen Fits der Korrelationen der Redoxpotentiale mit den EAs und IPs.

Abbildung	Ladung	Steigung / $\text{V eV}^{-1}$	Achsenabschnitt / V	$R^2$
4.6(a)	+1	0,85	-5,56	0,907
	+2	0,49	-5,08	0,749
4.6(c)	+1	0,47	-2,88	0,607
	+2	0,38	-2,45	0,670



**Abbildung 4.6.:** Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential der QAKs mit der adiabatischen EA (a) und der Differenz der Solvatationsenergien des reduzierten und eigentlichen QAK (c), sowie zwischen dem Oxidationspotential und dem adiabatischen IP (b) und der Differenz der Solvatationsenergien des eigentlichen und des oxidierten QAK (d). Über die Farben und Formen der Datenpunkte sind die Kategorien der QAKs gekennzeichnet, die Füllung gibt die Ladung an. In (a) und (c) sind je zwei lineare Fits eingezeichnet (schwarz), welche jeweils den Trend für die Kationen mit den Ladungen +1 und +2 darstellen. Über die schwarzen Dreiecke ist die Steigung jedes Fits angegeben. <sup>a</sup>

spricht. Die beiden Fitgeraden für unterschiedliche Kationenladungen verlaufen deutlich ähnlicher als im Fall der Reduktionspotentiale, was darauf hindeutet, dass Ladungsunterschiede bei der Oxidation eine geringere Rolle spielen. Dies wird durch die in (d) gezeigte Korrelation zwischen Oxidationspotential und Solvatationsenergiedifferenz bestätigt, da sich auch hier keine signifikanten Unterschiede zwischen Kationen verschiedener Ladung erkennen lassen. Dort deutet sich außerdem ein höherer Einfluss der Solvatationsenergien auf das Oxidationspotential an, die Korrelation ist nämlich tendenziell stärker ausgeprägt als bei den Reduktionspotentialen in (b). Da die Oxidation mit einer Erhöhung der Kationenladung einhergeht und dadurch, wie bereits bei der Diskussion der Reduktionspotentiale der zweifach positiv geladenen Kationen erwähnt, stärkere elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel auftreten, erscheint ein stärkerer Einfluss der Solvatationsenergien auf das Oxidationspotential plausibel.

Insgesamt lässt sich keine allgemeingültige Regel zur Vereinfachung der Redoxpotential-Berechnung ableiten, da die betrachteten Einflussgrößen unterschiedlich stark wirken. Alle betrachteten Größen tragen zur elektrochemischen Stabilität der QAKs bei und sollten entsprechend in deren Analyse einbezogen werden.

### 4.3. Kinetische Stabilität

Neben der thermodynamischen Stabilität ist auch die kinetische Stabilität der QAKs ein wichtiger Faktor, um die Eignung eines QAK als Leitsalzkatation zu bewerten. Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, stellt die Reorganisationsenergie  $\lambda$  das zentrale Maß für die kinetischen Eigenschaften beim Elektronentransfer von der Kathode auf die QAKs dar, weshalb sie im Folgenden im Mittelpunkt steht.

#### 4.3.1. Reorganisationsenergien

Der Elektronentransfer von der Kathode auf die QAKs erfolgt innerhalb der Doppelschicht und somit in unmittelbarer Nähe zur Elektrode. Da die äußere Reorganisationsenergie in diesem Bereich im Vergleich zur inneren vernachlässigbar klein ist,<sup>[74,150,223]</sup> genügt es zur Beurteilung der kinetischen Stabilität, lediglich die innere Reorganisationsenergie zu betrachten. Diese ist über Gleichung 2.104, 2.105 und 2.106 definiert und wurde für alle Kationen des Datensatzes berechnet.

Als Referenz werden im Folgenden erneut die Edukte der drei Beispielstudien herangezogen, anhand derer eine Einordnung der Reorganisationsenergien der QAKs vorgenommen wird. Da sich diese Moleküle jedoch in weiterer Entfernung zur Elektrode bewegen, wo die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel nicht zu vernachlässigen sind, muss bei diesen auch die äußere Reorganisationsenergie betrachtet werden. Für deren Berechnung wurde Gleichung 2.8 verwendet, wobei für die optische ( $\epsilon_{\text{op}}$ ) und statische Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon_{\text{s}}$ ) die Werte für Acetonitril bei einer Temperatur von 298 K von 1,8 und 36,0 verwendet wurden.<sup>[24,224]</sup> Der Radius der Moleküle wurde anhand des Volumens  $V$  abgeschätzt, das durch die COSMO-Kavität gegeben ist.<sup>[155]</sup> Dabei wurde das Volumen als kugelförmig angenommen, sodass sich der Radius  $r_{\text{A}}$  über Gleichung 4.2 berechnen ließ. Da für die Dicke der Doppelschicht und den minimalen Abstand der Moleküle zur Elektrode keine eindeutige Definition existiert,<sup>[225]</sup> wurden für die Berechnung der äußeren Reorganisationsenergien Abstände im Bereich von 15 Å bis 50 Å zugrunde gelegt. Die untere Grenze befindet sich etwas unterhalb des Wertes von 20 Å, ab dem das Vorliegen eines stabilen Wertes propagiert wird.<sup>[74]</sup> Die obere Grenze von 50 Å wurde auf Basis der berechneten Werte gewählt, da darüber hinaus keine signifikanten Änderungen der äußeren Reorganisationsenergie mehr auftraten.

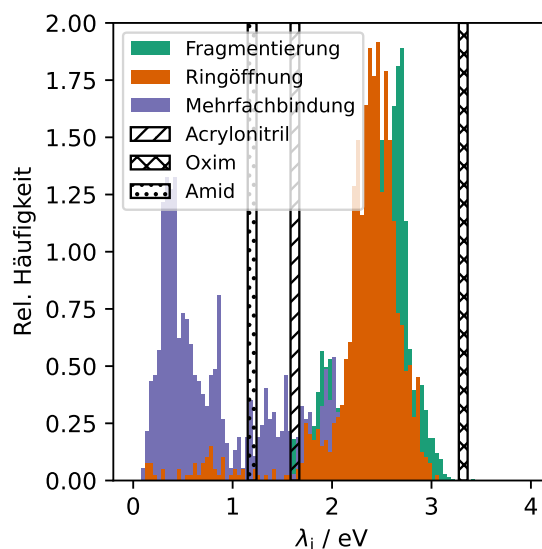
$$r_{\text{A}} = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (4.2)$$

Für die drei Edukte der Beispielstudien ergeben sich auf diese Weise die in Tabelle 4.3 aufgeführten Werte für die innere, äußere und gesamte Reorganisationsenergie nach Gleichung 2.5, wobei die gezeigten Werte für die äußere Reorganisationsenergie jeweils den stabilen Wert bei einem Abstand von 50 Å darstellen. Aus den aufgeführten Werten wird ersichtlich, dass bei den Edukten keiner der Werte vernachlässigt werden kann, da sich alle in der gleichen Größenordnung bewegen.

Die Verteilungen der inneren Reorganisationsenergien der QAKs sind in Abbildung 4.7 zu sehen, wobei separate Verteilungen für die drei in Abschnitt 4.1 definierten Kategorien aufgetragen sind. Zusätzlich sind die zwischen den zuvor bestimmten unteren und oberen Grenzen

**Tabelle 4.3.:** Reorganisationsenergien der Edukte der drei Beispielstudien. Die Werte für die äußeren Reorganisationsenergien sind die stabilen Werte für einen Abstand des jeweiligen Moleküls zur Elektrode von 50 Å.

Molekül (Rkt.-Nr.)	$\lambda_i$ / eV	$\lambda_o$ / eV	$\lambda$ / eV
Acrylonitril (1)	0,27	1,39	1,66
Oxim (2)	2,40	0,96	3,36
Amid (3)	0,38	0,86	1,24



**Abbildung 4.7.:** Verteilung der inneren Reorganisationsenergien der Kationen aufgeteilt nach den drei Kategorien. Die Reorganisationsenergien wurden gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt. Für jeden der Abschnitte wurde die Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb der einzelnen Kategorien aufgetragen, welche jeweils auf den Wert 1 normiert ist. Die vertikalen Bereiche markieren die Wertebereiche der gesamten Reorganisationsenergien der Edukte der drei Beispielstudien. <sup>a</sup>

der gesamten Reorganisationsenergien gelegenen Bereiche der Edukte der Beispielstudien eingezeichnet.

Die Verteilungen der inneren Reorganisationsenergien zeigen insgesamt gesehen einen ausgeprägten bimodalen Charakter. Der erste Peak liegt bei etwa 0,5 eV und der zweite bei etwa 2,5 eV. Die Bimodalität korreliert dabei mit der Kategorisierung der Kationen. Der erste Peak bildet im Wesentlichen die Kationen mit Mehrfachbindung ab, wohingegen der zweite den Großteil der Kationen enthält, die unter Reduktion fragmentieren oder eine Ringöffnung eingehen. Diese Zweiteilung lässt sich durch die Strukturänderungen der QAKs (vgl. Abbildung 4.1) erklären: Während bei Kationen mit Mehrfachbindung die Reduktion meist nur geringe strukturelle Veränderungen verursacht, führen Fragmentierung oder Ringöffnung zu einer stärkeren Flexibilisierung des reduzierten Kations und damit zu ausgeprägteren Strukturänderungen. Wie aus Abbildung 2.11 hervorgeht, ist das Ausmaß der Strukturänderung direkt mit der inneren Reorganisationsenergie verknüpft: Eine stärkere geometrische Veränderung führt zu einem größeren Parabelabstand und damit zwangsläufig zu einer höheren Reorganisationsenergie.

#### 4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen

Beim Vergleich der inneren Reorganisationen der QAKs mit den Reorganisationsenergien der Edukte der drei Beispielreaktionen gibt es ebenfalls Auffälligkeiten. So liegt die Reorganisationsenergie des Oxims aus Reaktion (2) bei 3,36 eV und ist somit höher als der entsprechende Wert fast aller Kationen des Datensatzes. Aus kinetischer Perspektive ist daher die Beteiligung der QAKs an der Reaktion sehr wahrscheinlich. Das Acrylonitril aus Reaktion (1) und das Amid aus (3) hingegen haben Reorganisationsenergien von etwa 1,5 eV und liegen damit genau zwischen den Bereichen der Kationen mit Mehrfachbindung und dem Bereich der beiden anderen Kategorien. Erstere weisen somit eine höhere Reaktivität als die Edukte auf, während letztere QAKs kinetisch stabiler sind. Bei einem anzunehmenden Ablauf der Reaktionen über einen heterogenen Elektronentransfer direkt von der Kathode auf die Edukte wäre demnach die Nutzung von Kationen aus den Kategorien der Fragmentierung oder Ringöffnung im Leitsalz zu bevorzugen. Aus der limitierten kinetischen Stabilität der Kationen mit Mehrfachbindung und der Tatsache, dass solche Kationen in nukleophilen und sauren Lösungsmitteln auch thermodynamisch instabil sind,<sup>[214]</sup> kann abgeleitet werden, dass diese Kationen für die Anwendung in Leitsalzen weniger geeignet sind.

Wie dem Anhang B.1 zu entnehmen ist, liegen die gesamten Reorganisationsenergien der untersuchten Lösungsmittel mit Ausnahme von Aceton bei Werten zwischen 2,55 eV und 4,48 eV und damit im Bereich der Maxima der Verteilungen für die fragmentierenden und ringöffnenden Kationen und aufwärts davon. Dementsprechend haben die Lösungsmittel eine ähnlich hohe kinetische Stabilität gegenüber dem Elektronentransfer wie die genannten QAKs, was eine gute Eignung für die Nutzung in elektrochemischen Reaktionen impliziert.

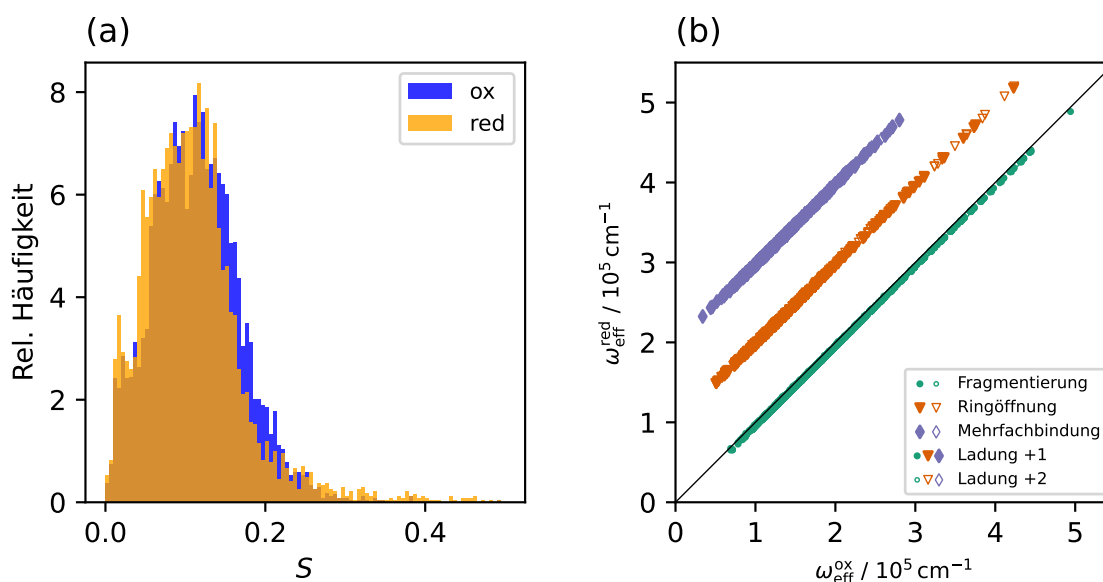
##### 4.3.2. Huang-Rhys-Faktoren

Um die Strukturänderungen der QAKs bei der Reduktion weiter zu untersuchen, werden im Folgenden nun die Huang-Rhys-Faktoren  $S$  für die bei der Reduktion der Kationen beteiligten Zustände betrachtet. Im Gegensatz zur allgemeinen Darstellung, wie sie in Gleichung 2.107 gezeigt ist, erfolgt hier die Berechnung jeweils eines einzelnen, effektiven Huang-Rhys-Faktors  $S^{\text{ox/red}}$  für die QAKs vor ihrer Reduktion (ox) und danach (red). Dazu werden die harmonischen Schwingungsfrequenzen für beide Zustände jeweils aufaddiert und dadurch zu einer effektiven Schwingungsfrequenz  $\omega_{\text{eff}}^{\text{ox/red}}$  zusammengefasst, woraus sich insgesamt Gleichung 4.3 ergibt.

$$\lambda_1^{\text{ox/red}} = S^{\text{ox/red}} \hbar \omega_{\text{eff}}^{\text{ox/red}} \quad \text{mit} \quad \omega_{\text{eff}}^{\text{ox/red}} = \sum_j \omega_j^{\text{ox/red}} \quad (4.3)$$

Die Verteilungen der Werte der effektiven Huang-Rhys-Faktoren sind in Abbildung 4.8 dargestellt, ebenso wie das Verhältnis zwischen den effektiven Schwingungsfrequenzen der QAKs vor und nach der Reduktion.

Die Verteilungen der effektiven Huang-Rhys-Faktoren in (a) sind relativ schmal und konzentrieren sich überwiegend im Bereich zwischen 0,0 und 0,2. Da vergleichbare Werte auch für andere molekulare Systeme berichtet wurden,<sup>[154,226]</sup> sind die Ergebnisse als plausibel einzustufen. Die Verteilungen der Kationen und ihrer reduzierten Formen zeigen eine hohe Ähnlichkeit. Diese Ähnlichkeit wird ebenfalls von den effektiven Schwingungsfrequenzen in (b) gestützt, die für beide Formen jedes QAK annähernd denselben Wert aufweisen. Dies legt



**Abbildung 4.8.:** Verteilung der effektiven Huang-Rhys-Faktoren aller Kationen (a) und Verhältnis der effektiven Schwingungsfrequenzen (b). Die Huang-Rhys-Faktoren wurden für ox und red jeweils gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist. Die Werte für  $\omega_{\text{eff}}^{\text{red}}$  sind für die Kationen mit Ringöffnung um den Wert  $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  und für die Systeme mit Mehrfachbindung um den Wert  $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  erhöht, um eine Unterscheidbarkeit der Kategorien zu ermöglichen.<sup>a</sup>

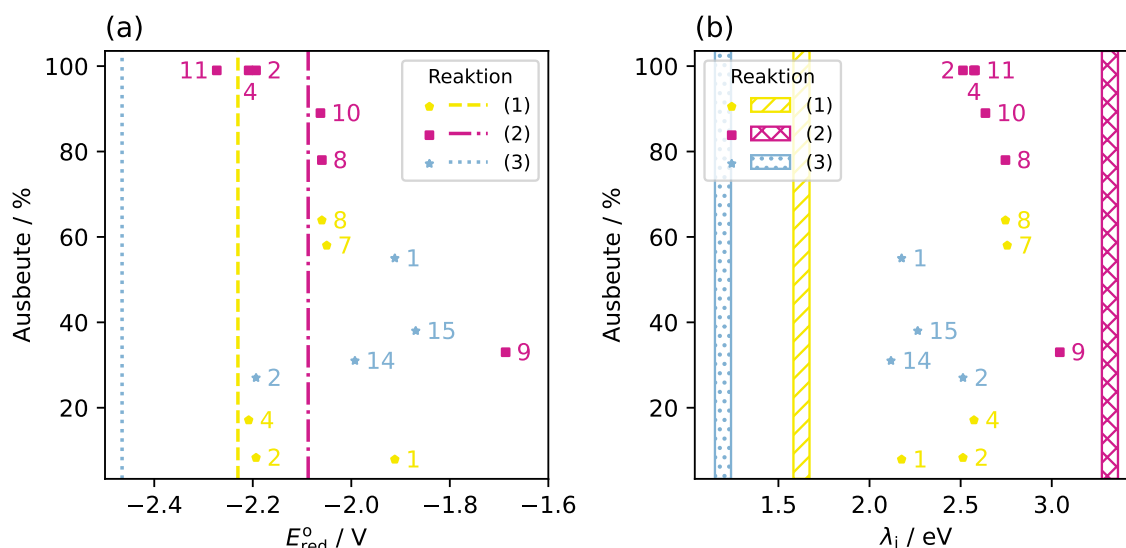
nahe, dass sich trotz teils erheblicher Strukturänderungen bei der Reduktion die harmonischen Schwingungsfrequenzen überwiegend im niederfrequenten Bereich verändern und die effektiven Huang-Rhys-Faktoren daher nur geringfügig beeinflussen. Erwartbar war dies nur für die Kationen mit Mehrfachbindung, deren Strukturänderungen bei der Reduktion und somit auch deren Reorganisationsenergien geringer ausfallen.

Die erfolgreiche Anwendung der Gleichung 4.3 bestätigt, dass die harmonische Näherung der Potentialhyperfläche im Sinne der Marcus-Theorie eine geeignete Grundlage zur Beschreibung der kinetischen Eigenschaften der QAKs im heterogenen Elektronentransfer darstellt.

#### 4.4. Zusammenhang mit experimentellen Daten

Um die Aussagekraft der berechneten thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der QAKs zu überprüfen, wird im Folgenden ein Vergleich mit experimentellen Daten durchgeführt. Dazu werden die drei Beispielstudien mit den darin genutzten QAKs herangezogen und die berechneten Reduktionspotentiale und Reorganisationsenergien für jedes der beteiligten Kationen zu der jeweils experimentell bestimmten Ausbeute der Reaktion in Relation gesetzt. Die einzelnen Werte für die Ausbeuten sind in den Tabellen 2.1 bis 2.3 ersichtliche. Die Auftragungen der Relationen sind in Abbildung 4.9 zu sehen, wobei dort zum Vergleich ebenfalls die Reduktionspotentiale und Reorganisationsenergien der Edukte der Reaktionen abgebildet sind.

#### 4. Reduktionsstabilität der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 4.9.:** Ausbeuten der Reaktionen aus den drei Beispielstudien (1), (2) und (3) in Abhängigkeit der Reduktionspotentiale (a) und Reorganisationsenergien (b) der im Datensatz vorliegenden, jeweils untersuchten QAKs. Die Punkte stehen für die einzelnen Kationen und sind entsprechend der zugehörigen Reaktion eingefärbt und mit der Nummerierung aus den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 versehen. Die vertikalen Linien bzw. Bereiche stehen für die berechneten Reduktionspotentiale bzw. Reorganisationsenergien der Edukte der Reaktionen.

Bei der Betrachtung der Reduktionspotentiale in (a) fällt auf, dass alle bei der Hydrodimerisierung (1) und Deoxygenierung (3) genutzten QAKs ein höheres Reduktionspotential haben als die jeweiligen Edukte, was dem allgemeinen Trend aus Abbildung 4.2 entspricht. Demzufolge ist bei diesen beiden Reaktionen die Reduktion der QAKs thermodynamisch begünstigt. Ein Zusammenhang mit den Ausbeuten ist bei beiden Reaktionen nicht zu erkennen, wobei auffällig ist, dass die Kationen, deren Reduktionspotential nahe an dem des jeweiligen Edukts liegen, tendenziell eine recht geringe Ausbeute liefern. Bei der Synthese von Menthylaminen (2) verhält sich die Situation anders. Hier liegen drei der untersuchten Kationen bei niedrigeren Reduktionspotentialen als das Edukt und lassen sich somit aus thermodynamischer Sicht schwerer reduzieren. Gleichzeitig sind diese QAKs auch diejenigen, die die höchsten Ausbeuten der Reaktion hervorbringen, was den anfangs formulierten Erwartungen bezüglich einer meist unerwünschten Beteiligung der QAKs an den Reaktionen entspricht. Dies wird zusätzlich unterstützt durch die Tatsache, dass für ein steigendes Reduktionspotential der Kationen die Ausbeute dieser Reaktion tendenziell sinkt. Dieser Trend wird vor allem über QAK Nr. 9 definiert, das strukturelle Unterschiede zu den anderen Kationen aufweist und auch in den weiteren Analysen Auffälligkeiten zeigt, weshalb auf diesem Kation basierende Ergebnisse mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten sind.

Bei den Reorganisationsenergien in (b) ergibt sich ein anderes Bild. Reaktion (1) und (3) sind auch in diesem Fall vergleichbar. Bei beiden haben alle untersuchten QAKs eine höhere innere Reorganisationsenergie als die gesamte Reorganisationsenergie des zugehörigen Edukts. Bei Reaktion (1) zeigt sich zusätzlich ein Trend zu höheren Ausbeuten bei steigender Reorganisationsenergie. Diese Kationen weisen demnach eine höhere kinetische Stabilität auf als die jeweiligen Edukte. Für Reaktion (2) hingegen ist das Gegenteil der Fall, alle QAKs

haben eine niedrigere Reorganisationsenergie als das Oxim als Edukt. Ebenso nimmt die Ausbeute mit sinkender Reorganisationsenergie und somit auch Stabilität zu. Dies steht im Gegensatz zu den aus den Reduktionspotentialen abgeleiteten Erkenntnissen.

Unter der Annahme, dass eine Beteiligung der QAKs an den betrachteten Reaktionen unerwünscht ist – wozu es keine gesicherten Aussagen gibt –, ergibt sich ein differenziertes Bild in Bezug auf die Relevanz der thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften für die Stabilität der QAKs. Bei Reaktion (1) und (3) ist die kinetische Stabilität ausschlaggebend dafür, dass die QAKs nicht an der Reaktion teilnehmen, während die Situation bei Reaktion (2) nicht eindeutig ist. Tendenziell ist jedoch die thermodynamische Stabilität der QAKs bei dieser Reaktion entscheidend, da alle Kationen, die eine hohe Ausbeute verursachen, leicht unter oder zumindest in der Nähe des Reduktionspotentials des Oxims liegen. Eine eindeutige Bewertung wird dadurch erschwert, dass allein QAK Nr. 9 eine geringe Ausbeute liefert. Dieses trägt als einziges Hydroxygruppen, die die Reaktion möglicherweise beeinflussen. Insgesamt ergibt sich also kein gesamtheitliches Bild, welche Komponente des Elektronentransfers für die Stabilität der QAKs entscheidend ist. Vielmehr muss für jede Reaktion einzeln betrachtet werden, welche der beiden Eigenschaften ausschlaggebend ist.



## 5. Vergleich und Interpretation der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen

Wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, existieren neben den direkt für eine Reduktion relevanten Eigenschaften auch weitere molekulare Parameter, die für den Einsatz von Leitsalzen in der organischen Elektrochemie eine Rolle spielen und im Rahmen dieser Arbeit für den verwendeten Datensatz an Leitsalzen berechnet wurden. In diesem Abschnitt werden diese Eigenschaften zunächst hinsichtlich ihrer Plausibilität bewertet und mithilfe der in Abschnitt 4.1 eingeführten Kategorien eingeordnet. Für ausgewählte Eigenschaften erfolgt anschließend eine detailliertere Diskussion. Außerdem werden die Eigenschaften in Bezug zur Reduktion der QAKs gesetzt, indem deren Änderungen zwischen der ursprünglichen und der reduzierten Struktur betrachtet werden. Abschließend wird auf die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften eingegangen. Die folgenden Auswertungen basieren auf dem vollständigen Datensatz von 6650 Kationen, einschließlich solcher, deren reduzierte Strukturen möglicherweise nicht vollständig konvergiert sind. Die Zusammensetzung des vollständigen Datensatzes der QAKs mit der Aufteilung auf die verschiedenen Ladungen und Einteilung in die drei Kategorien ist in Tabelle 5.1 zu finden.

**Tabelle 5.1.:** Anzahl der Kationen des gesamten Datensatzes aufgeteilt nach Ladung und den verschiedenen Kategorien.

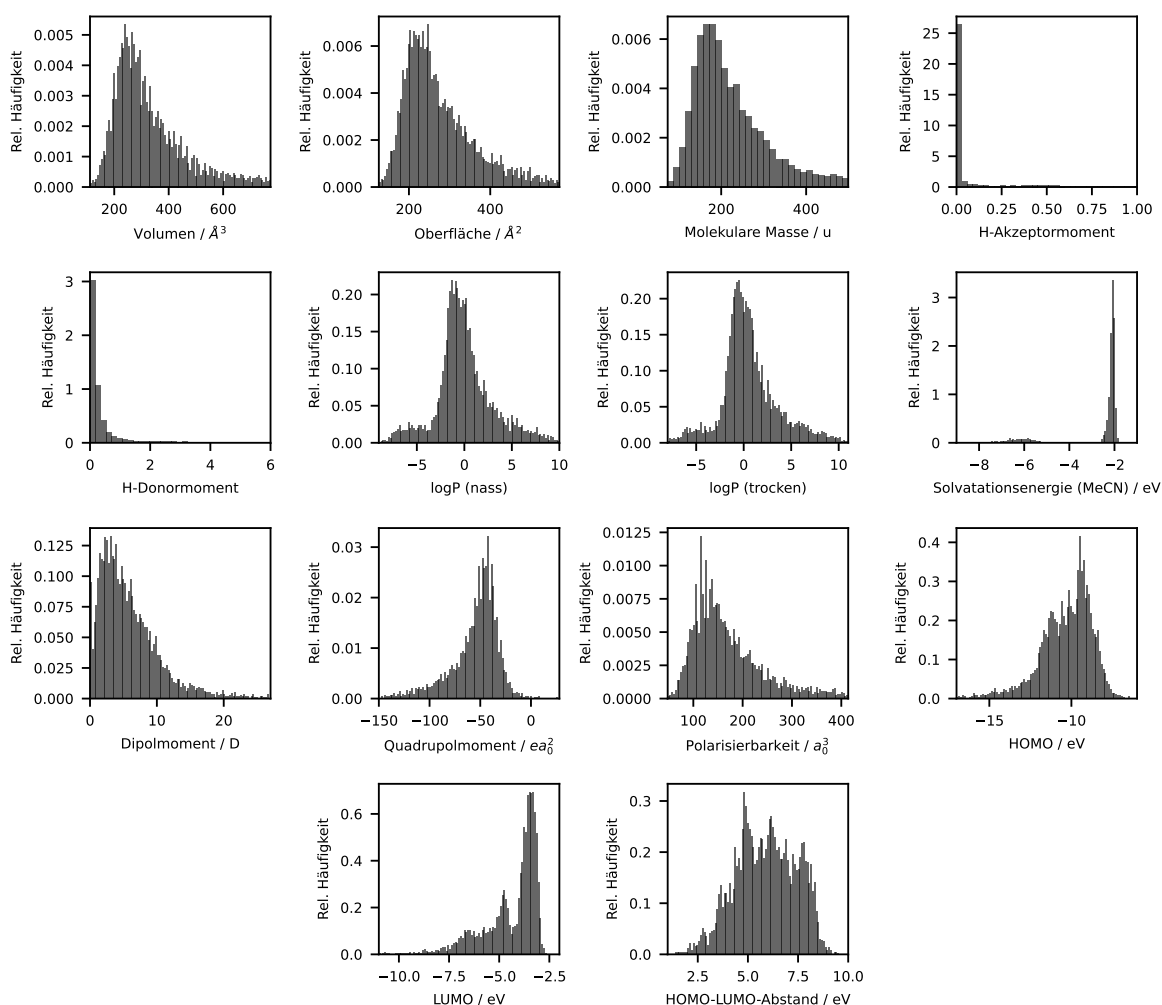
Kategorie	Anzahl der Kationen				Gesamt
	Ladung +1	Ladung +2	Ladung +3	Ladung +4	
Fragmentierend	3896	597	7	0	4500
Ringöffnung	943	157	4	2	1106
Mehrfachbindung	963	76	5	0	1044

### 5.1. Verteilungen der Eigenschaften

Um einen Überblick über alle bislang noch nicht betrachteten Eigenschaften der QAKs zu erhalten und deren Plausibilität zu bewerten, sind in Abbildung 5.1 die Verteilungen dieser Eigenschaften dargestellt.

Die meisten der Verteilungen haben eine näherungsweise normalverteilte Form, wobei es auch einige Eigenschaften gibt, die sehr schmal verteilt sind, bimodalen Charakter zeigen oder eine asymmetrische Form aufweisen. Während bei allen anderen Verteilungen der Wertebereich in 100 Abschnitte eingeteilt wurde, wurden bei der Verteilung für die molekulare Masse lediglich 30 Abschnitte verwendet. Diese Aufteilung wurde gewählt, da im Datensatz viele

## 5. Vergleich und Interpretation der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 5.1.:** Verteilungen der berechneten Eigenschaften für die Leitsalze im Datensatz. Die Werte wurden für jede Eigenschaft gleichmäßig in 100 Abschnitte (für die molekulare Masse in 30 Abschnitte) eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Adaptiert mit Erlaubnis von Mast, F.; Hielscher, M. M.; Wirtanen, T.; Erichsen, M.; Gauss, J.; Diezemann, G.; Waldvogel, S. R. Choice of the Right Supporting Electrolyte in Electrochemical Reductions: A Principal Component Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146 (22), 15119–15129. DOI:10.1021/jacs.4c00910. Copyright 2024 American Chemical Society.<sup>[63]</sup>

QAKs enthalten sind, bei denen die Seitenketten lediglich aus Alkylgruppen bestehen (vgl. Abschnitt 3.1). Die Unterschiede zwischen verschiedenen Alkylketten werden durch die Anzahl der darin vorkommenden Methyl-, Methylen- und Methingruppen bestimmt, die fixe molekulare Massen von ca.  $15 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $14 \text{ g mol}^{-1}$  und  $13 \text{ g mol}^{-1}$  besitzen. Dies führt dazu, dass bei solchen QAKs die molekulare Masse in diskreten Schritten zunimmt, was zu einer Häufung der Werte an spezifischen Stellen führt. Die Darstellung über weniger und somit breitere Abschnitte sorgt dafür, dass die Verteilung dennoch eine kontinuierliche Form aufweist. Der Bereich dieser Verteilung erstreckt sich von  $74 \text{ g mol}^{-1}$  bis  $500 \text{ g mol}^{-1}$ , was durch das kleinste Molekül im Datensatz, Tetramethylammonium, und die beim Filtern der Strukturen genutzte Grenze gegeben ist. Die meisten der untersuchten Kationen liegen im

Bereich um  $200 \text{ g mol}^{-1}$ , während zur oberen Grenze hin die Verteilung ausdünn. Letzteres liegt unter anderem an der bei der Auswahl der Kationen erfolgten Begrenzung der Kettenlänge bei Kationen mit funktionellen Gruppen. Die generelle Form der Verteilung ist ähnlich zu denen des Volumens und der Oberfläche, was aufgrund dessen, dass schwerere Moleküle mit folglich mehr Atomen größere Volumina und Oberflächen besitzen, plausibel ist. Auch die Größenordnungen sind im Hinblick auf typische Bindungslängen in organischen Molekülen, die im Bereich von  $0,10 \text{ \AA}$  bis  $0,15 \text{ \AA}$  liegen,<sup>[227]</sup> erwartbar.

Die Fähigkeiten der Kationen, als Akzeptor oder Donor von Wasserstoffbrückenbindungen zu fungieren, sind durch die H-Akzeptormomente und H-Donormomente repräsentiert. Deren Verteilungen sind sehr schmal und am minimalen Wert von 0 gehäuft. Diese Häufung lässt sich dadurch erklären, dass die meisten QAKs keine funktionellen Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken fähig sind, enthalten. Als Donor kommen lediglich die Kationen mit Hydroxy- oder Aminogruppen infrage, von denen einige im Datensatz enthalten sind. Als Akzeptor können nur die Kationen mit Carbonylgruppen dienen, was nur auf wenige der betrachteten QAKs zutrifft. Dementsprechend ist die Verteilung der H-Donormomente auch etwas breiter als die der H-Akzeptormomente. Beide Eigenschaften sind somit primär Indikatoren für das Vorhandensein funktioneller Gruppen, was, wie in Abschnitt 4.4 erörtert wurde, potenziellen Einfluss auf Reaktionsverläufe haben kann, bei denen ein solches QAK als Leitsalzkation genutzt wird.

Bei den Eigenschaften, die für die Löslichkeit der Kationen relevant sind, sind Normalverteilungen für die logP-Werte zu finden, die um den Wert 0 zentriert sind. Die logP-Werte unterscheiden sich nicht signifikant zwischen nassem und trockenem Octanol, was aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften beider Phasen zu erwarten ist. Das nasse Octanol hat lediglich einen näheren Bezug zur Praxis. Die Verteilung zeigt, dass sich Kationen, die eher in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind, mit denen, die polaren Charakter haben, die Waage halten. Zu ersteren gehören vor allem solche QAKs mit langen oder verzweigten Alkylketten, die das positiv geladene Stickstoffzentrum abschirmen und somit die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erhöhen. Die für diese QAKs berechneten Werte stimmen mit den Erwartungen aus der Literatur überein.<sup>[36]</sup> Die Kationen, die in polaren Lösungsmitteln besser löslich sind, besitzen entweder kurze Alkylketten am Stickstoffzentrum oder tragen polare funktionelle Gruppen. Für die Solvatationsenergien in Acetonitril ist eine bimodale Verteilung zu sehen. Die Aufteilung der QAKs auf die beiden Peaks ist dabei durch deren Ladung gegeben: Die Kationen mit der Ladung +1 liegen bei etwa  $-2 \text{ eV}$ , während im etwas breiteren Bereich um  $-6 \text{ eV}$  die Kationen mit der Ladung +2 zu finden sind. Die wenigen im Datensatz enthaltenen QAKs mit höherer Ladung sind aufgrund des niedrigen Vorkommens nicht in der Verteilung zu erkennen, liegen aber im Falle der Kationen mit Ladung +3 bei etwa  $-13 \text{ eV}$  und für die Kationen mit Ladung +4 bei etwa  $-25 \text{ eV}$ . Acetonitril ist zwar ein aprotisches, aber dennoch polares Lösungsmittel, somit ist diese Aufteilung nach der Ladung der QAKs plausibel, da höher geladene Moleküle stärker mit dem Lösungsmittel wechselwirken und somit eine stärkere Solvatation erfahren.

Die Verteilungen für die drei berechneten elektrischen Eigenschaften sind alle recht breit mit einem klaren Maximum. Beim Dipolmoment liegt dieses bei etwa 3 D, wobei sich der gesamte Bereich von 0 D bis 20 D erstreckt mit einigen weiteren Ausreißern nach oben. Der niedrige Bereich der Verteilung ist typisch für organische Moleküle,<sup>[228]</sup> während im höheren Bereich auch solche Salze zu finden sind, die QAKs beinhalten.<sup>[229]</sup> Die Größenordnung der Werte

ist somit einleuchtend. Zu Beachten ist aber, dass für die Berechnung des Dipolmoments die Wahl des Koordinatenursprungs entscheidend ist, was einen genaueren Vergleich der Werte erschwert. Das Quadrupolmoment der QAKs bewegt sich primär im Bereich zwischen  $-150 e a_0^2$  und  $-20 e a_0^2$ , wobei auch leicht positive Werte vorkommen. Hier liegen die Werte wieder in einer für organische Moleküle üblichen Größenordnung.<sup>[230]</sup> Ebenfalls im erwartbaren Bereich liegen die Polarisierbarkeiten der Kationen, welche sich zwischen etwa  $40 a_0^3$  und  $400 a_0^3$  bewegen und daher von der Größenordnung her mit experimentellen Werten für andere organische Moleküle übereinstimmen.<sup>[231]</sup>

Die letzte betrachtete Gruppe an Eigenschaften sind die elektronischen Eigenschaften. Die Verteilung der HOMO-Energien ist recht breit und normalverteilt um einen Wert von  $-10,0$  eV herum, während sich die LUMO-Energien vor allem in einem schmalen Bereich um etwa  $-3,5$  eV konzentrieren. Für diese Energien existieren keine direkt messbaren experimentellen Entsprechungen, weshalb ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist. Der HOMO-LUMO-Abstand hingegen zeigt eine breite, näherungsweise normalverteilte Verteilung und lässt sich mit elektronischen Anregungs- oder Emissionsspektren der Kationen vergleichen. Die berechneten Werte passen auch in diesem Fall gut zu den experimentell ermittelten Banden für ähnliche Systeme aus der Literatur.<sup>[232,233]</sup>

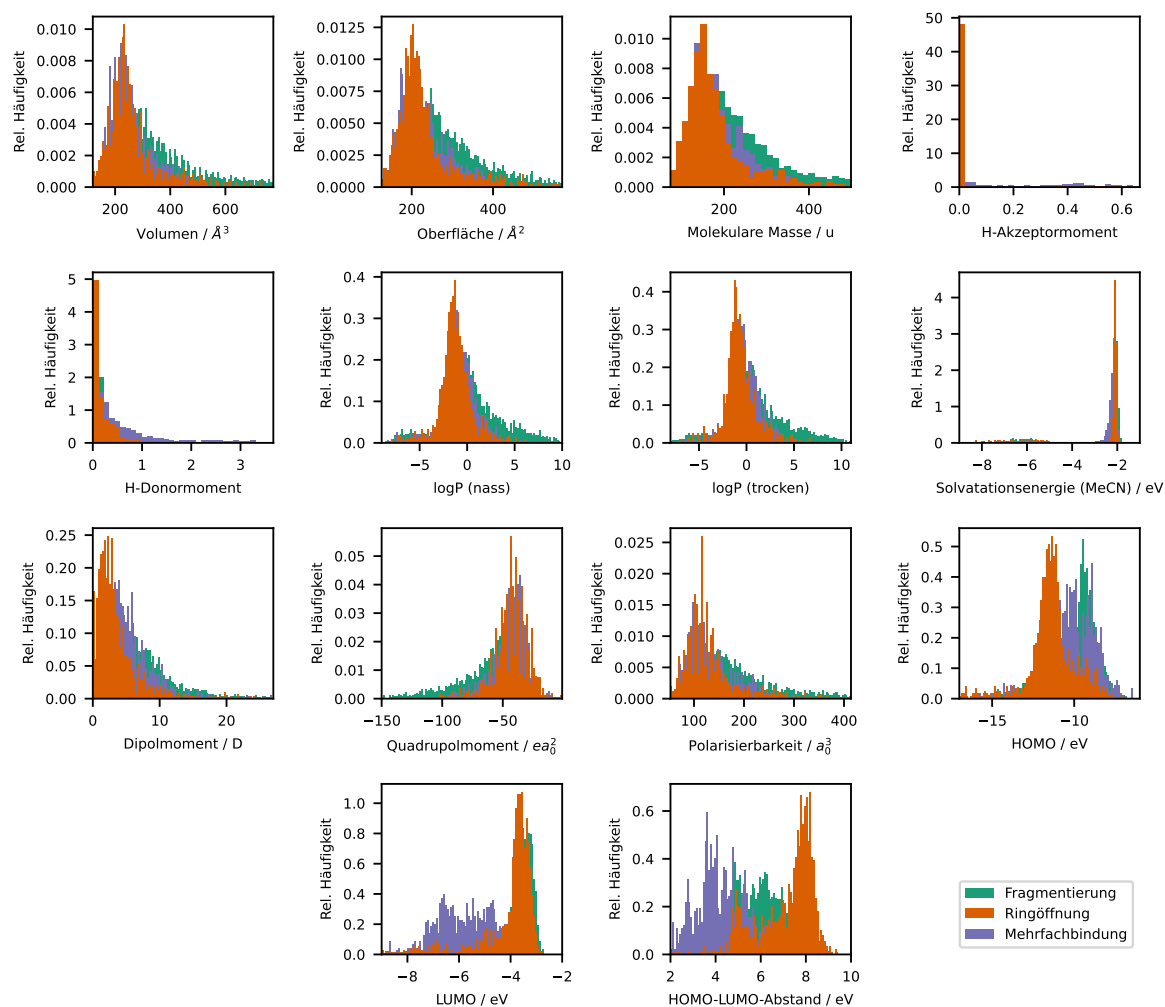
Neben der Betrachtung der Eigenschaften des gesamten Datensatzes ist auch von Interesse, ob es Unterschiede zwischen den drei Kategorien, die das Verhalten der QAKs bei Reduktion beschreiben, gibt. Gegebenenfalls könnten darüber weitere Zusammenhänge mit den strukturellen Verschiedenheiten gefunden werden. Die Verteilungen der Eigenschaften, nun aufgeteilt nach den Kategorien, sind in Abbildung 5.2 zu sehen.

Die Betrachtung der nach Kategorie getrennten Verteilungen zeigt, dass sich die meisten Eigenschaften nicht signifikant zwischen den drei Gruppen unterscheiden. Dies betrifft sämtliche Eigenschaften aus der Reihe der allgemeinen, für die Löslichkeit relevanten und elektrischen Eigenschaften. Auffällig ist jedoch, dass sich die elektronischen Eigenschaften je nach Kategorie systematisch unterscheiden. Aus diesem Grund ist eine genauere Betrachtung dieser Eigenschaften sinnvoll, welche im folgenden Abschnitt vorgenommen wird.

### 5.2. Details der elektronischen Eigenschaften

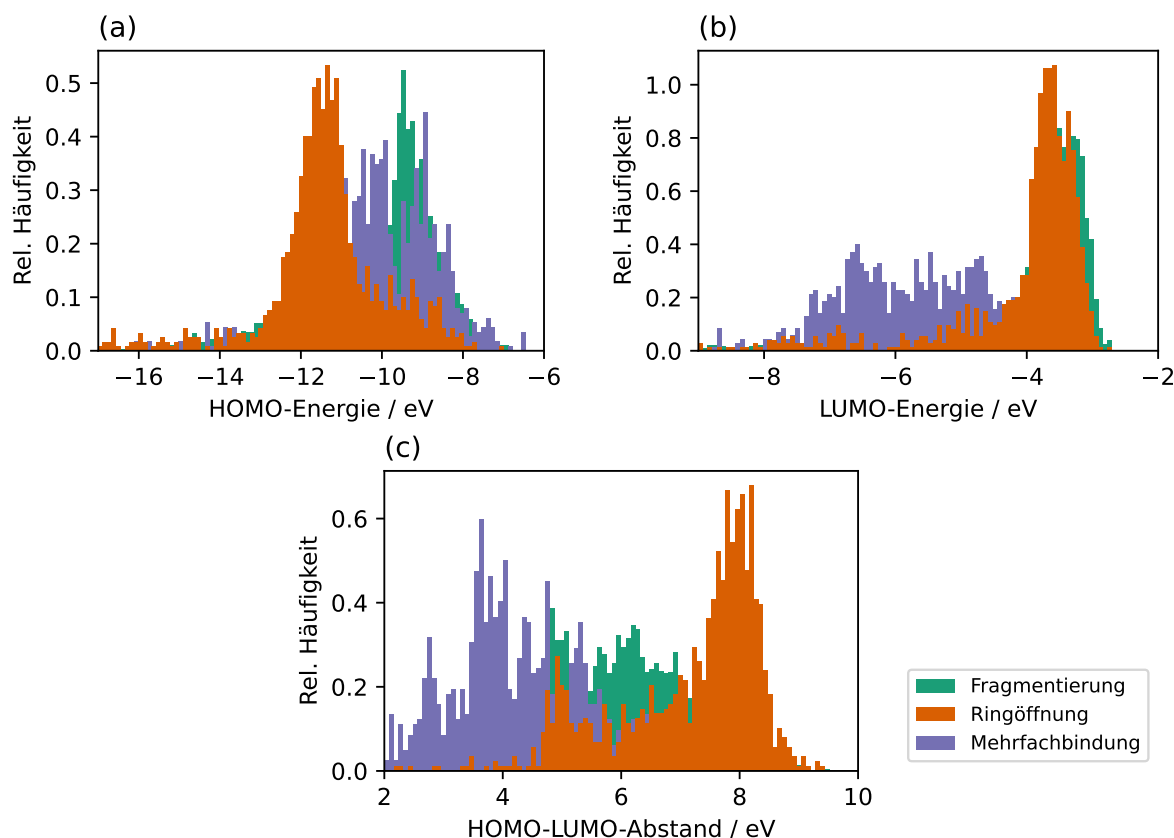
Zur besseren Erkennbarkeit der Verteilungsdetails sind in Abbildung 5.3 die HOMO- und LUMO-Energien sowie der HOMO-LUMO-Abstand aufgeteilt nach den drei Kategorien für das Verhalten bei Reduktion in vergrößerter Darstellung gezeigt.

Bei der HOMO-Energie ist zunächst auffällig, dass die QAKs, die einen Ring am Stickstoffzentrum besitzen, im Allgemeinen niedrigere Werte im Bereich von etwa  $-11,5$  eV aufweisen als die Kationen der anderen beiden Kategorien, die um einen Wert von  $-9,0$  eV liegen. Die QAKs mit Ringstruktur sind somit energetisch stabiler als die übrigen Kationen. Bei den LUMO-Energien liegen die fragmentierenden Kationen und diejenigen mit Ringöffnung mit einer schmalen Verteilung um den Wert  $-3,5$  eV herum, wohingegen die QAKs mit Mehrfachbindung über einen weiten Bereich zwischen  $-7,5$  eV und  $-4,5$  eV verteilt sind. Eine mögliche Erklärung hierfür liegt im Charakter der beteiligten MOs, was im folgenden Absatz näher erläutert wird. Die Trends der HOMO- und LUMO-Verteilungen setzen sich auch im



**Abbildung 5.2.:** Kategorisierte Verteilungen der berechneten Eigenschaften für die Leitsalze im Datensatz. Die Werte wurden für jede Eigenschaft in jeder Kategorie gleichmäßig in 100 Abschnitte (für die molekulare Masse in 30 Abschnitte) eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist.

## 5. Vergleich und Interpretation der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen

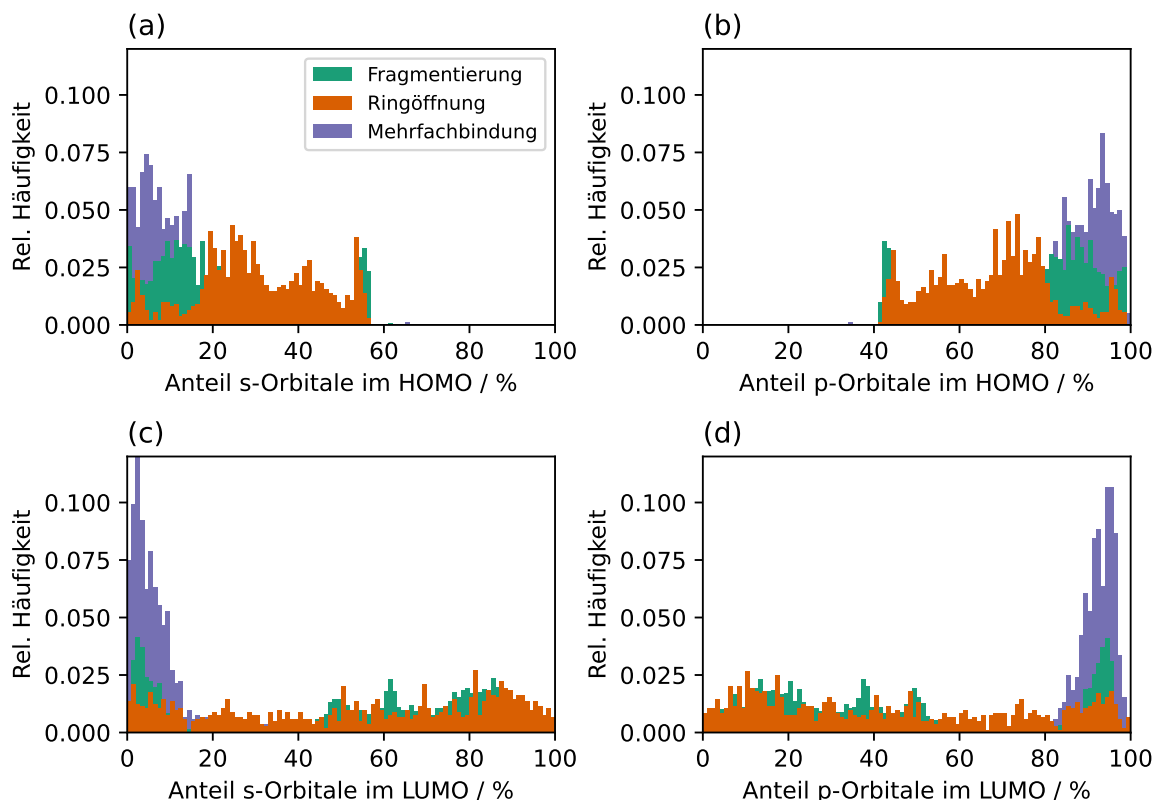


**Abbildung 5.3.:** Verteilungen der elektronischen Eigenschaften der QAKs aufgeteilt nach den drei Kategorien bezüglich deren Verhaltens bei Reduktion. Die Werte wurden für jede Eigenschaft und Kategorie gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist.

HOMO-LUMO-Abstand fort. Aufgrund ihrer niedrigeren HOMO-Energien bei gleichzeitig verhältnismäßig hohen LUMO-Energien zeigen die QAKs mit Ringstruktur tendenziell einen höheren energetischen Abstand zwischen den beiden Grenzorbitalen. Die Kationen mit Mehrfachbindung weisen vor allem wegen ihrer niedrigen LUMO-Energien hingegen geringere Differenzen auf. Aus chemischer Sicht sind die QAKs mit potenzieller Ringöffnung bei Reduktion somit am stabilsten gegenüber photochemisch induzierten Prozessen, während diejenigen mit Mehrfachbindung in dem Zusammenhang am reaktivsten sind.

Zur Überprüfung und Bewertung des Einflusses verschiedener AOs auf HOMO und LUMO der QAKs in den drei Kategorien wurde – wie in Abschnitt 3.5 beschrieben – die Zusammensetzung der Grenzorbitale aus s- und p-Orbitalen aus den quantenchemischen Rechnungen extrahiert. Die Verteilungen der Anteile an s- und p-Orbitalen in HOMO und LUMO sind, unterteilt nach den drei Kategorien bezüglich Reduktion, in Abbildung 5.4 dargestellt.

Auffällig ist in der Abbildung zunächst die Spiegelsymmetrie zwischen den Verteilungen der Anteile der s-Orbitale in (a) und (c) und den Anteilen der p-Orbitale, welche in (b) und (d) dargestellt sind. Diese Symmetrie ist zu erwarten, da die QAKs ausschließlich aus Hauptgruppenelementen bestehen, bei denen Orbitale mit höherer Nebenquantenzahl vernachlässigbar sind. Somit verteilt sich die Zusammensetzungen der MOs lediglich auf s- und p-Orbitale, wodurch ein kleinerer Anteil einer Orbitalart automatisch einen höheren



**Abbildung 5.4.:** Zusammensetzung des HOMO und LUMO der QAKs aus s- und p-Orbitalen, aufgeteilt nach den drei Kategorien bezüglich Reduktion. Die Verteilungen zeigen den Anteil, den der jeweilige Typ an Orbitalen an den Grenzorbitalen hat. Die Werte wurden jeweils gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist.

Anteil der zweiten Art zur Folge hat. Durch die im verwendeten Basissatz vorhandenen Polarisationsfunktionen werden zwar auch d-Orbitale in den Rechnungen genutzt, diese tragen jedoch nur in verschwindend geringem Maße zur MO-Zusammensetzung bei.

Aus der Verteilung des Anteils der s-Orbitale am HOMO in (a) ist zu erkennen, dass über alle QAKs hinweg der maximale Anteil bei etwas unter 60% liegt, was gleichbedeutend mit mindestens 40% p-Anteil ist. Die Kationen mit Ringöffnung oder Fragmentierung zeigen eine breite Verteilung von 0% bis etwa 60%, während die QAKs mit Mehrfachbindung alle einen niedrigen Anteil an s-Orbitalen im HOMO von maximal 20% besitzen. Der hohe p-Orbital-Anteil in den HOMOs der QAKs mit Mehrfachbindung ist plausibel, da die HOMOs hier in der Regel  $\pi$ -Orbitale sind. Diese liegen energetisch höher als vergleichbare  $\sigma$ -Orbitale und benötigen dabei mindestens p-Orbitale zur Bildung. Bei den anderen beiden Kategorien sind aufgrund der fehlenden Mehrfachbindungen lediglich MOs mit  $\sigma$ -Charakter vorhanden, die mithilfe von s- oder p-Orbitalen gebildet werden können, weshalb auch deren Verteilungen nachvollziehbar sind.

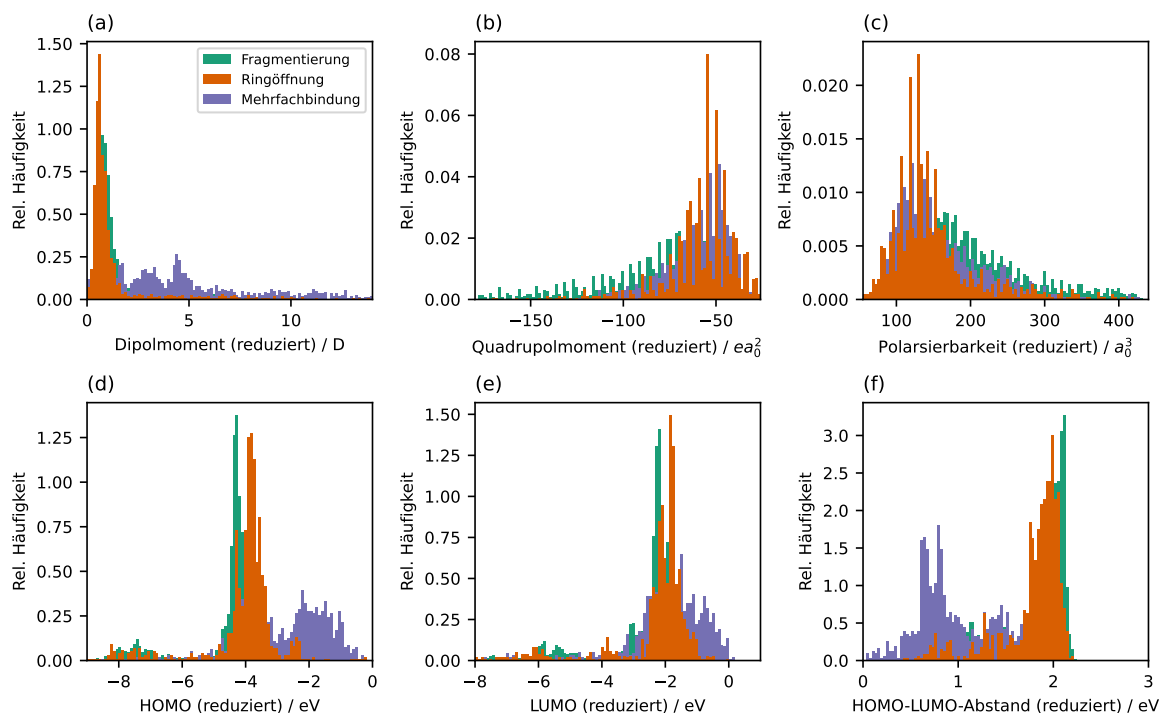
Die Zusammensetzungen der LUMOs zeigen im Vergleich zu denen der HOMOs noch deutlichere Unterschiede zwischen den Kategorien auf. Für die fragmentierenden Kationen und diejenigen mit Ring sind die Anteile recht gleichmäßig über den gesamten Bereich

verteilt. Somit gibt es sowohl Kationen, bei denen das LUMO nur aus s-Orbitalen besteht, als auch Kationen, bei denen umgekehrt nur p-Orbitale das LUMO bilden. Auch bei den LUMOs zeigen QAKs mit Mehrfachbindung hohe p-Anteile, was auf  $\pi^*$ -Orbitale als niedrigste unbesetzte Orbitale hindeutet. Da diese normalerweise bei tendenziell niedrigeren Energien liegen als vergleichbare  $\sigma^*$ -Orbitale,<sup>[234]</sup> die bei den QAKs der anderen beiden Kategorien das LUMO bilden, sind die niedrigeren LUMO-Energien bei den Kationen mit Mehrfachbindung einleuchtend.

### 5.3. Eigenschaftsänderungen bei Reduktion

Für eine tiefer gehende Analyse des Verhaltens der QAKs bei deren Reduktion werden zusätzlich zu den bereits zuvor erfolgten Untersuchungen auch die Änderungen einiger weiterer Eigenschaften zwischen der ursprünglichen und der reduzierten Struktur betrachtet. Wichtig erscheinen vor allem die elektrischen und elektronischen Eigenschaften. Bei diesen ist eine Änderung infolge der Elektronenaufnahme am wahrscheinlichsten, während sich die allgemeinen Eigenschaften wie die Molekülmasse kaum verändern dürften. Zunächst wird in Abbildung 5.5 der Fokus auf die Verteilungen der Eigenschaften der reduzierten QAKs gelegt, wobei auch hier wieder nach den Kategorien unterschieden wird.

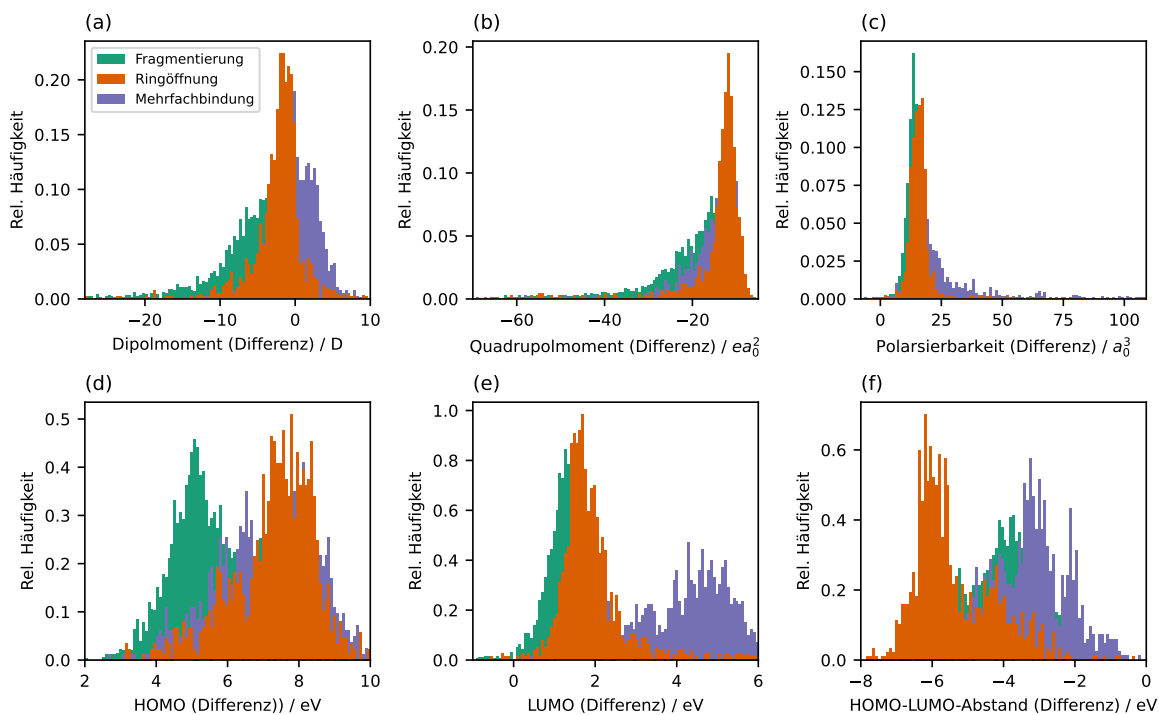
In (a) zeigt das Dipolmoment für die fragmentierenden und ringöffnenden Kationen eine enge Verteilung nahe 0 D, während die QAKs mit Mehrfachbindung über einen breiten Bereich



**Abbildung 5.5.:** Verteilungen der elektrischen und elektronischen Eigenschaften der reduzierten Kationen aufgeteilt nach den drei Kategorien bezüglich deren Verhaltens bei Reduktion. Die Werte wurden für jede Eigenschaft und Kategorie gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist.

verteilt sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die reduzierten QAKs mit Mehrfachbindung häufig als Zwitterionen mit mindestens einer positiven und einer negativen Ladung auftreten, was zu einem hohen Dipolmoment führt. Bei Quadrupolmoment und Polarisierbarkeit in (b) und (c) gibt es ähnlich wie bei den ursprünglichen Kationen keine Aufspaltung nach den Kategorien und sie zeigen weiterhin eine breite Verteilung der Werte. Bei den elektronischen Eigenschaften in (d) bis (f) ist wieder eine klare Trennung der Kationen aus den drei Kategorien zu sehen, wobei auch in diesem Fall die QAKs mit Mehrfachbindung vornehmlich in einem anderen Bereich liegen als die anderen beiden Kategorien.

Zur besseren Einordnung der Unterschiede zu den ursprünglichen Werten werden in Abbildung 5.6 die Verteilungen der Differenzen zwischen den ursprünglichen und den reduzierten Werten der elektrischen und elektronischen Eigenschaften dargestellt. Hier offenbart sich bei erneuter Betrachtung der elektrischen Eigenschaften, dass bei einem Großteil der QAKs die Dipolmomente in (a) bei der Reduktion sinken. Dies ist durch die niedrigere Ladung und die daraus resultierende gleichmäßigere Ladungsverteilung der reduzierten Kationen zu erklären. Bei den Kationen mit Mehrfachbindung findet teilweise auch eine Erhöhung des Dipolmoments statt, was auf die bereits erwähnte Bildung von Zwitterionen zurückzuführen ist, welche polarer sind als die ursprünglichen Kationen. Bei Quadrupolmoment und Polarisierbarkeit in (b) und (c) ist eine gleichmäßige Änderung der Werte über alle Kategorien hinweg zu beobachten, was bereits aus den Verteilungen der absoluten Werte bekannt war. Interessanter ist nun jedoch die Betrachtung der elektronischen Eigenschaften in (d) bis (f).



**Abbildung 5.6.:** Verteilungen der Differenz zwischen QAKs und reduzierten QAKs der elektrischen und elektronischen Eigenschaften aufgeteilt nach den drei Kategorien bezüglich deren Verhaltens bei Reduktion. Die Werte wurden für jede Eigenschaft und Kategorie gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist.

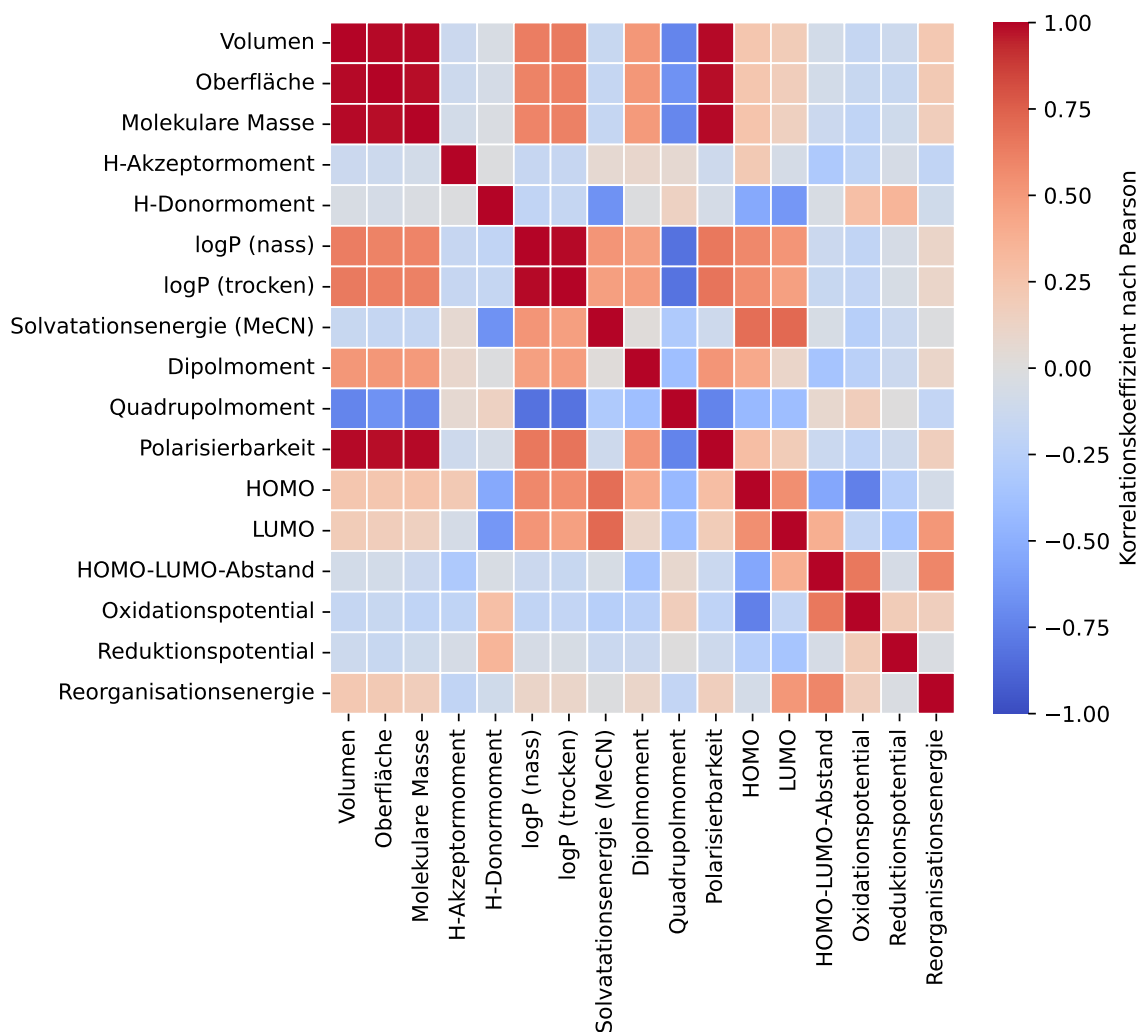
Allgemein steigen die Energien der HOMOs bei Reduktion an, was durch die zusätzliche Besetzung der ehemaligen LUMOs mit einem Elektron offensichtlich ist. Der Anstieg ist bei den fragmentierenden QAKs am geringsten. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei diesen durch die Aufspaltung in zwei Teile eine komplette Neuordnung der elektronischen Struktur stattfindet, die optimal auf das zusätzliche Elektron abgestimmt ist. Durch die Elektronenaufnahme entsteht ein offenschaliges System, in dem die Orbitale unterschiedlicher Spins auf verschiedenen Energieniveaus liegen. Somit werden auch die LUMOs der ursprünglichen Kationen bei Reduktion in je zwei Spinorbitale mit unterschiedlichen Energieniveaus aufgeteilt. Das energetisch niedrigere davon nimmt das zusätzliche Elektron auf und bildet folglich das HOMO des reduzierten QAK, während das andere das neue LUMO darstellt. Da die LUMOs der ursprünglichen und reduzierten Kationen dementsprechend stärker verwandt sind als die HOMOs, sind auch die Energiedifferenzen der LUMOs in (e) tendenziell kleiner als die der HOMOs in (d). Durch die Verringerung der Bindungsordnung bei der Reduktion der QAKs mit Mehrfachbindung gibt es die zuvor energetisch am niedrigsten liegenden virtuellen  $\pi^*$ -Orbitale nicht mehr. Dies führt zu einer stärkeren Erhöhung der LUMO-Energie als es bei den beiden anderen Kategorien der Fall ist. Da die HOMO-Energie bei Reduktion stärker ansteigt als die LUMO-Energie, verkleinert sich der HOMO-LUMO-Abstand entsprechend, wobei auch die Unterschiede zwischen den Kategorien aus den vorherigen Beobachtungen ableitbar sind. Das Verhalten der Eigenschaften bei Reduktion folgt somit logischen Gegebenheiten und liefert weitere Indizien für die Plausibilität der berechneten Strukturen und Eigenschaften.

#### 5.4. Korrelationen zwischen den Eigenschaften

Zur genaueren Untersuchung der Eigenschaftszusammenhänge werden im Folgenden deren Korrelationen analysiert. Abbildung 5.7 zeigt eine Matrix der nach Gleichung 5.1 berechneten Pearson-Korrelationskoeffizienten  $r_{x_i, x_j}$ <sup>[235]</sup> für alle Eigenschaftspaare. Die Korrelationskoeffizienten bewegen sich dabei im Bereich von  $-1$  bis  $1$ , wobei negative Werte für eine Antikorrelation zwischen den jeweiligen Eigenschaften stehen und positive Werte für eine Korrelation. Ein Wert von  $0$  bedeutet, dass keine Korrelation zwischen den Eigenschaften besteht.

$$r_{x_i, x_j} = \frac{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_{i,n} - \mu_i)(x_{j,n} - \mu_j)}{\sigma_i \sigma_j} \quad (5.1)$$

Aus der Matrix ist zu erkennen, dass die meisten der Eigenschaften nur schwach bis mäßig miteinander korrelieren. Zwei Eigenschaftsgruppen zeigen jedoch deutliche Korrelationen. Zum einen sind dies das Volumen, die Oberfläche und die molekulare Masse, zum anderen die beiden Verteilungskoeffizienten für ein Octanol/Wasser-Gemisch. Diese Zusammenhänge wurden bereits in Abschnitt 5.1 angesprochen und werden hier bestätigt. Bemerkenswert ist zudem, dass stabilitätsrelevante Eigenschaften wie Reduktionspotential und Reorganisationsenergie nur schwach mit den übrigen Eigenschaften korrelieren. Da diese wie in Kapitel 4 bereits diskutiert, entscheidend für die Eignung der QAKs als Leitsalzkationen sind, wird im Folgenden eine genauere Betrachtung der Zusammenhänge zwischen diesen beiden Eigenschaften und den anderen Eigenschaften vorgenommen.



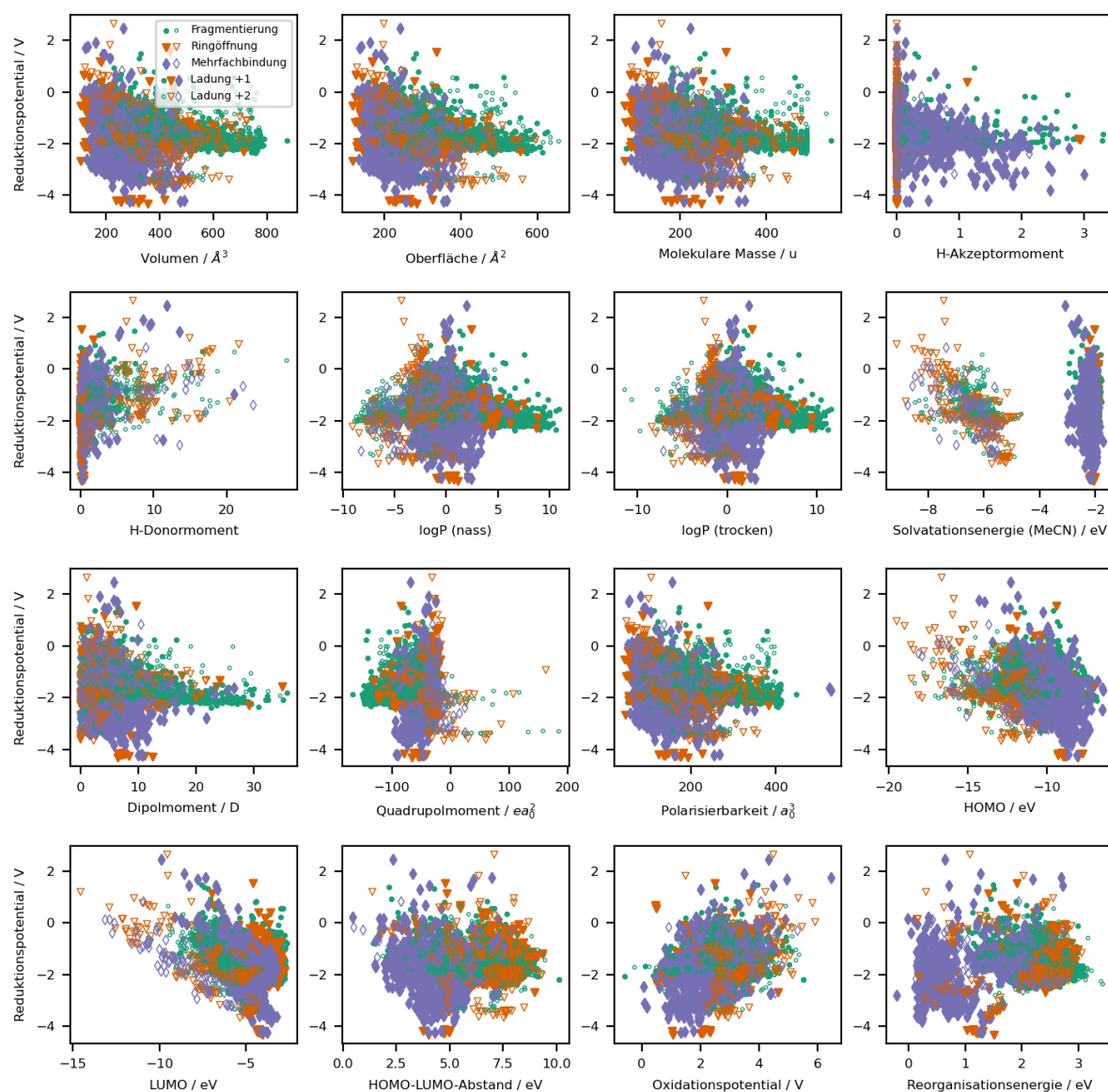
**Abbildung 5.7.:** Paarweise Korrelationen aller Eigenschaften der QAKs gemäß dem Pearson-Korrelationskoeffizienten. Die Werte sind in der Farbskala von  $-1$  (dunkelblau) bis  $1$  (dunkelrot) dargestellt. <sup>a</sup>

#### 5.4.1. Korrelationen mit dem Reduktionspotential

Abbildung 5.8 zeigt die Korrelationen zwischen dem Reduktionspotential und den übrigen berechneten Eigenschaften. Um etwaige Zusammenhänge in einzelnen Untergruppen der QAKs zu erkennen, erfolgt wieder eine Aufteilung nach den Kategorien sowie zusätzlich nach der Ladung der Kationen. Kationen mit Ladung  $+3$  und  $+4$  wurden aufgrund ihrer geringen Anzahl im Datensatz ausgeschlossen, da belastbare Korrelationen nicht zu erwarten sind.

Die meisten Korrelationsplots zeigen, dass das Reduktionspotential kaum mit anderen Eigenschaften zusammenhängt. Auffällig ist jedoch die Korrelation mit der Solvatationsenergie, welche zur Berechnung der Reduktionspotentiale genutzt wird und im Zuge des Abschnitts 4.2.4 bereits in Form der Differenz zwischen den Solvatationsenergien des eigentlichen und des reduzierten Zustands der Kationen diskutiert wurde. Daher überrascht der Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential und den Solvatationenergien, aufgeteilt

## 5. Vergleich und Interpretation der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 5.8.:** Korrelationen des Reduktionspotentials mit den anderen berechneten Eigenschaften der QAKs. Die Datenpunkte stehen für die einzelnen QAKs und sind entsprechend deren Einordnung in die drei Kategorien eingefärbt und mit einem Symbol versehen. Außerdem wird über die Füllung der Symbole zwischen den Ladungen der QAKs unterschieden.

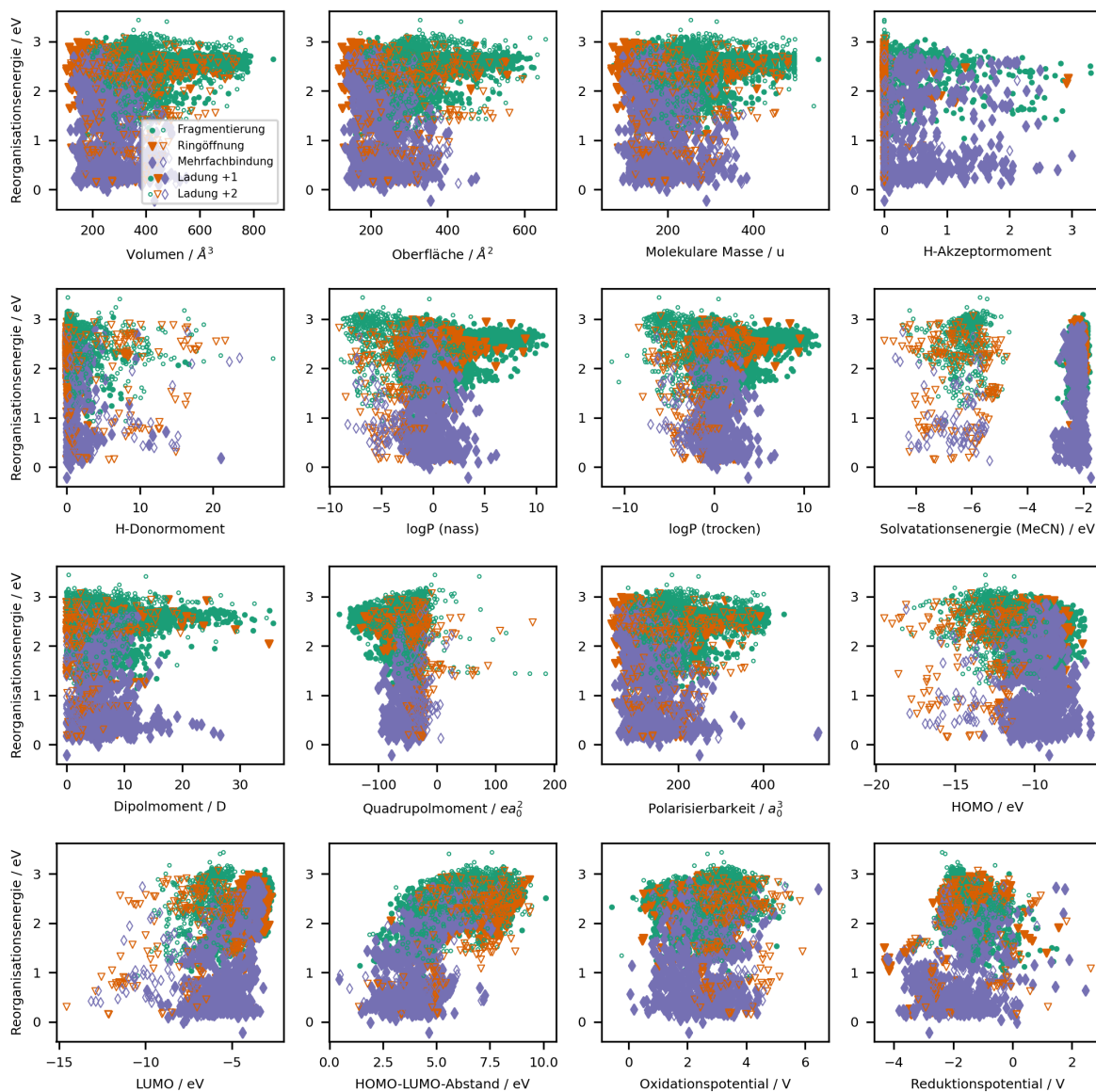
nach den Ladungen der QAKs, nicht. Betrachtet man jedoch alle Kationen gemeinsam, ergibt sich keine signifikante Korrelation, was der niedrige Korrelationskoeffizient in Abbildung 5.7 bereits andeutete. Ebenfalls auffällig ist der Zusammenhang mit den LUMO-Energien, der bereits in Abschnitt 4.2.4 ausführlich diskutiert wurde, wobei auch hier eine Korrelation lediglich bei einzelnen Untergruppen der QAKs ersichtlich ist, nicht jedoch bei allen Kationen. Insgesamt ist das Reduktionspotential über alle QAKs hinweg weitgehend unabhängig von den übrigen Eigenschaften.

#### 5.4.2. Korrelationen mit der Reorganisationsenergie

Abbildung 5.9 zeigt die Korrelationen zwischen der Reorganisationsenergie und den übrigen Eigenschaften mit einer Unterteilung nach den Kategorien und den Ladungen der Kationen. Die höher geladenen Kationen werden weiterhin nicht berücksichtigt.

Wiederum sind nur bei wenigen Eigenschaften schwache Zusammenhänge mit der Reorganisationsenergie erkennbar. Bei der Solvatationsenergie ist zwar eine Aufspaltung nach der Ladung in zwei Bereiche, von denen der linke die zweifach positiv geladenen Kationen und der rechte die einfach positiv geladenen Kationen beinhaltet, zu sehen, doch die Datenpunkte verteilen sich über den gesamten Wertebereich der Reorganisationsenergie hinweg. Damit stellt auch dies keine Korrelation dar. Einzig bei der LUMO-Energie ist für die zweifach positiv geladenen QAKs näherungsweise eine lineare Abhängigkeit entlang der Diagonalen des Plots zu erkennen, wobei die Werte dennoch recht weit um diese herum gestreut sind, was die Relevanz dieser Korrelation deutlich einschränkt. Insgesamt zeigt sich hier, dass auch die Reorganisationsenergie weitgehend unabhängig von den übrigen Eigenschaften ist und daher als eigenständige, für die Leitsalz-Eignung relevante Größe zu betrachten ist.

## 5. Vergleich und Interpretation der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 5.9.:** Korrelationen der Reorganisationsenergie mit den anderen berechneten Eigenschaften der QAKs. Die Datenpunkte stehen für die einzelnen QAKs und sind entsprechend deren Einordnung in die drei Kategorien eingefärbt und mit einem Symbol versehen. Außerdem wird über die Füllung der Symbole zwischen den Ladungen der QAKs unterschieden.

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes

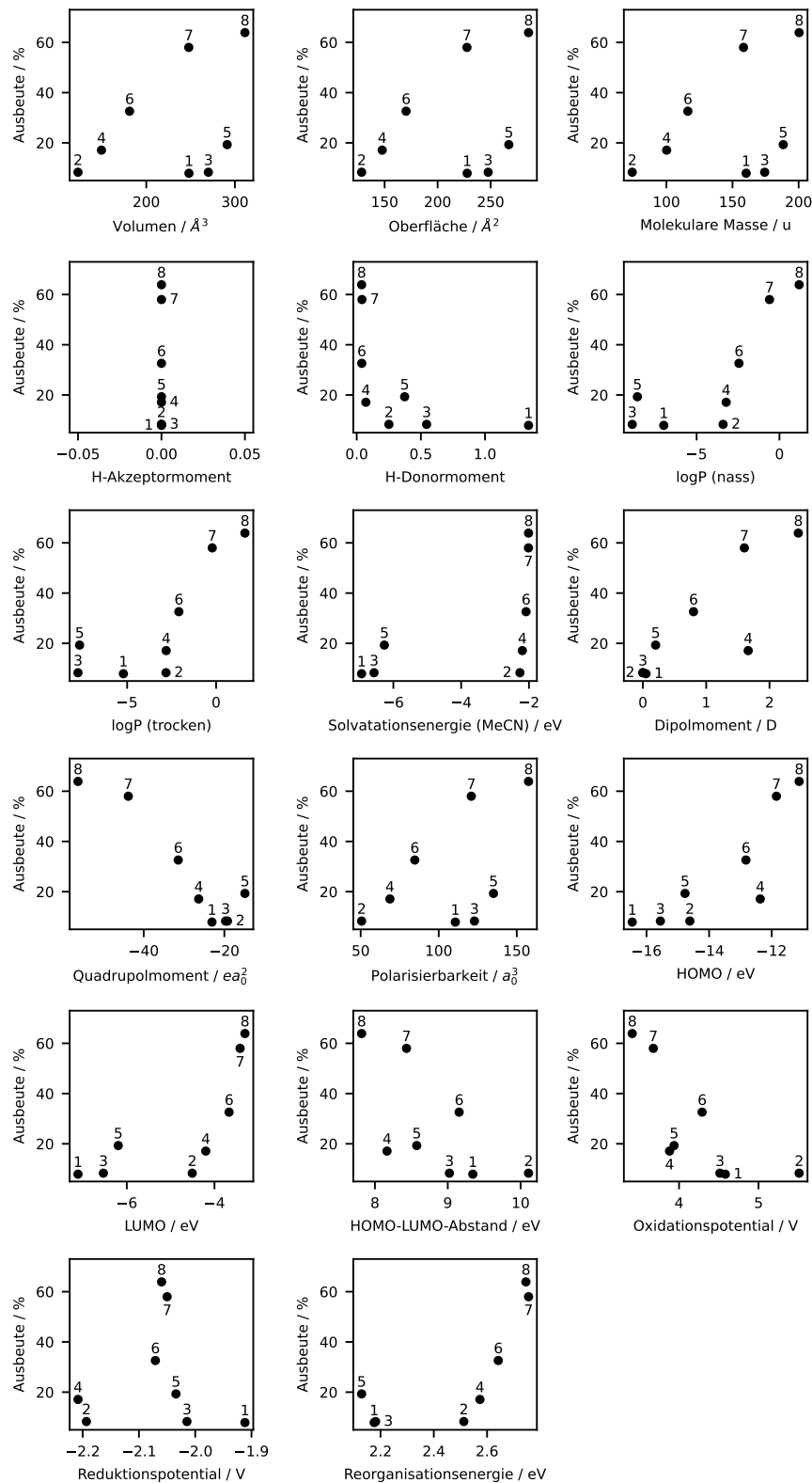
In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass neben der kinetischen und der thermodynamischen Stabilität der QAKs auch eine Vielzahl von weiteren Eigenschaften entscheidend dafür ist, inwieweit sich die Kationen zur Verwendung in Leitsalzen eignen. Nun stellt sich die Frage, ob und wie auf Basis der vorliegenden Daten eine fundierte Auswahl des optimalen QAKs getroffen werden kann. Dahingehend wird zunächst eine geeignete Bewertungsgröße benötigt, anhand derer die Qualität eines QAK als Leitsalzkation objektiv beurteilt und die im Rahmen gängiger experimenteller Optimierungsstrategien – wie der statistischen Versuchsplanung<sup>[45,46]</sup> – als Parameter eingesetzt werden kann. Hier werden wieder die drei Beispielstudien genutzt, deren Ausbeuten bei der Verwendung verschiedener QAKs im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Maß für die Eignung der QAKs als Leitsalzkationen dienen.

### 6.1. Zusammenhang zwischen Ausbeuten und Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen

Um eine Einschätzung zu ermöglichen, inwieweit die einzelnen Eigenschaften der QAKs als Gradmesser für deren Eignung als Leitsalzkationen dienen können, wird in Abbildung 6.1 die Korrelation der Ausbeute von Beispielreaktion (1) mit den verschiedenen Eigenschaften der dabei verwendeten QAKs dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen für Reaktion (2) und (3) sind im Anhang C.1.1 zu finden.

Aus den Plots für Reaktion (1) ist zu erkennen, dass es eine Reihe verschiedener Zusammenhänge zwischen den Ausbeuten und den Eigenschaften gibt. Bei einigen davon, wie beispielsweise der HOMO-Energie, ist eine klare Korrelation sichtbar, während das Quadrupolmoment eine Antikorrelation zeigt. Daneben gibt es auch einige Eigenschaften wie die logPs und das Oxidationspotential, die zumindest Ansätze einer Korrelation zeigen. Bei den anderen Eigenschaften, worunter zum Beispiel die Oberfläche der Kationen und das Reduktionspotential fallen, ist wiederum keine Korrelation vorhanden. Ähnliches ist auch für die Reaktionen (2) und (3) auszumachen. Bestätigt werden diese Beobachtungen durch die in Tabelle 6.1 aufgeführten Bestimmtheitsmaße  $R^2$ , die gemäß Abschnitt 2.4.3 aus linearen Regressionen mit den Ausbeuten als Zielgröße und jeweils einer einzelnen QAK-Eigenschaft als Feature für die drei Reaktionen berechnet wurden. Die Parameter der Regressionsgeraden sind in Anhang C.1.2 zu finden. So ergibt sich für Reaktion (1) etwa ein hohes Bestimmtheitsmaß von 0,87 für die Abhängigkeit der Ausbeute vom Quadrupolmoment, was auf einen gut beschreibbaren Zusammenhang hinweist. Für das Reduktionspotential wurde hingegen ein Wert von 0 ermittelt, was auf keinen Zusammenhang hindeutet und den Beobachtungen aus

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes



**Abbildung 6.1:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (1) mit den verschiedenen Eigenschaften der QAKs. Die Datenpunkte sind gemäß Tabelle 2.1 nummeriert. <sup>a</sup>

**Tabelle 6.1.:** Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionen für die Ausbeuten in Anhängigkeit von den verschiedenen Eigenschaften der QAKs. Für jede der Reaktionen (1), (2) und (3) separat wurden die Werte der einzelnen Eigenschaften der dabei genutzten QAKs als Feature für jeweils eine lineare Regression genutzt, bei der die erreichten Ausbeuten als Zielgröße dienten. Die Bestimmtheitsmaße der Regressionen wurden auf 2 Nachkommastellen gerundet und zusätzlich deren Mittelwert nach den Reaktionen getrennt gebildet.

Eigenschaft	$R^2$ für Reaktion		
	(1)	(2)	(3)
Volumen	0,17	0,05	0,09
Oberfläche	0,17	0,05	0,12
Molekulare Masse	0,17	0,15	0,09
H-Akzeptormoment	0,00	0,89	0,00
H-Donormoment	0,34	0,88	0,37
logP (nass)	0,65	0,14	0,40
logP (trocken)	0,64	0,18	0,26
Solvatationsenergie (MeCN)	0,35	0,11	0,30
Dipolmoment	0,71	0,00	0,18
Quadrupolmoment	0,87	0,05	0,35
Polarisierbarkeit	0,29	0,05	0,13
HOMO	0,72	0,49	0,87
LUMO	0,56	0,17	0,65
HOMO-LUMO-Abstand	0,44	0,56	0,29
Oxidationspotential	0,55	0,52	0,25
Reduktionspotential	0,00	0,89	0,45
Reorganisationsenergie	0,58	0,95	0,11
Mittelwert	0,42	0,36	0,29

Abbildung 6.1 entspricht. Wie in Tabelle 6.1 zu sehen ist, liegen die gemittelten Bestimmtheitsmaße für die Reaktionen bei 0,42, 0,36 und 0,29, was darauf hindeutet, dass die Eigenschaften der QAKs insgesamt nur einen mäßigen Einfluss auf die Ausbeuten haben.

Insgesamt zeigt sich, dass keine einzelne Eigenschaft als alleiniges Qualitätsmerkmal zur Bewertung der QAKs geeignet ist, vielmehr muss die Gesamtheit der Eigenschaften in die Analyse einbezogen werden.

## 6.2. Hauptkomponentenanalyse der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen

Um alle der insgesamt 17 verschiedenen Eigenschaften bei der Suche nach einem Qualitätsmerkmal der QAKs zu berücksichtigen, kommen mehrere Methoden infrage. Überwachtes Lernen wie bei der linearen Regression, die in Abschnitt 2.4.3 erläutert wird, wäre eine offensichtliche Wahl hierfür. Da die für die Beispielreaktionen vorliegenden Daten aber nur 7 oder 8 untersuchte QAKs umfassen, ist eine direkte Anwendung der Regression nicht möglich ohne aufgrund von Überanpassung Probleme mit dem Fit zu bekommen. Außerdem würden

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes

auf diese Weise alle 17 Eigenschaften jeweils eine eigene Dimension bei einer Nutzung in den Optimierungsstrategien bilden, welche separat optimiert werden müssten. Dies verursacht einerseits einen hohen Aufwand, andererseits wäre es nach der Feststellung der optimalen Eigenschaften auch schwierig, ein dazu passendes QAK zu finden.

Diesem Problem wird begegnet, indem eine Reduktion der Dimensionalität, also der Anzahl zu berücksichtigender Eigenschaften, vorgenommen wird. Um dabei keine relevanten Informationen über die QAKs zu verlieren, wird eine Methode benötigt, die die Eigenschaften in einer Weise zusammenfasst, dass die entstehenden Dimensionen möglichst viel der ursprünglichen Varianz enthalten. Dafür wurde die PCA genutzt, deren Funktionsweise in Abschnitt 2.4.2 erläutert wird. Als Features für diese dienen die gemäß Abschnitt 2.4.1 standardisierten Werte der berechneten Eigenschaften. Da manche Eigenschaften, wie in Abschnitt 5.4 diskutiert, miteinander stark korreliert sind und nach der Standardisierung quasi identische Werte aufweisen würden, was zu einer stärkeren Gewichtung dieser Eigenschaften in der PCA führen würde, wird jeweils nur ein Feature aus diesen beiden Gruppen genutzt. Zum einen ist dies die Größe der Oberfläche der Kationen; das Volumen und die molekulare Masse werden hingegen vernachlässigt. Zum anderen wird der  $\log P$ , der auf mit Wasser gesättigtes Octanol bezogen ist, mit einbezogen, während derjenige für trockenes Octanol nicht berücksichtigt wird. Somit werden in den folgenden Analysen nur die 14 verbliebenen Eigenschaften genutzt.

### 6.2.1. Bedeutung der Hauptkomponenten

Nach der Durchführung der PCA stellt sich zunächst die grundlegende Frage, wie viele der entstandenen PCs für das weitere Vorgehen relevant sind. Um dies einzuschätzen, sind in Abbildung 6.2 die Anteile an der Gesamtvarianz, welche durch jede PC erklärt wird, dargestellt.

Die Abbildung zeigt, dass PC1 mit etwa 34 % den größten Anteil der Varianz erklärt und einen deutlichen Abstand von rund 15 % zu den nachfolgenden PCs aufweist. Die nächsten

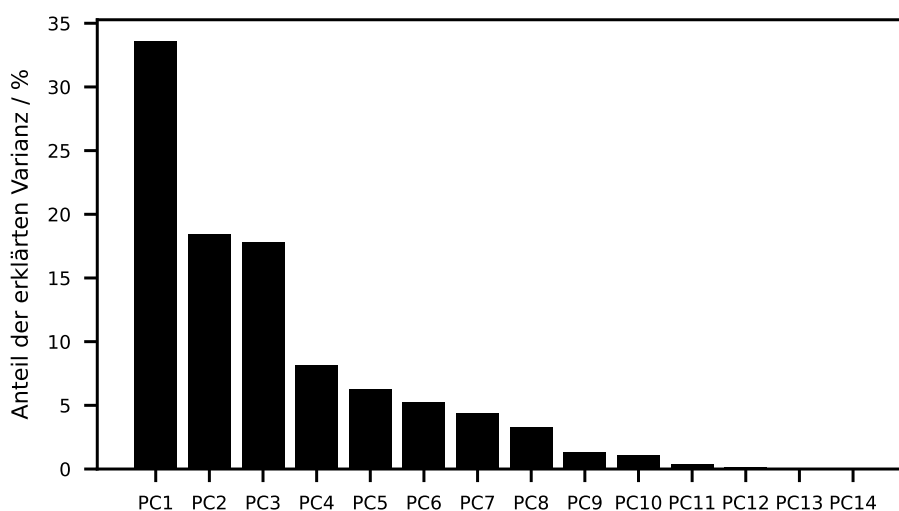


Abbildung 6.2.: Anteil der durch die einzelnen PCs erklärten Varianz an der Gesamtvarianz. <sup>a</sup>

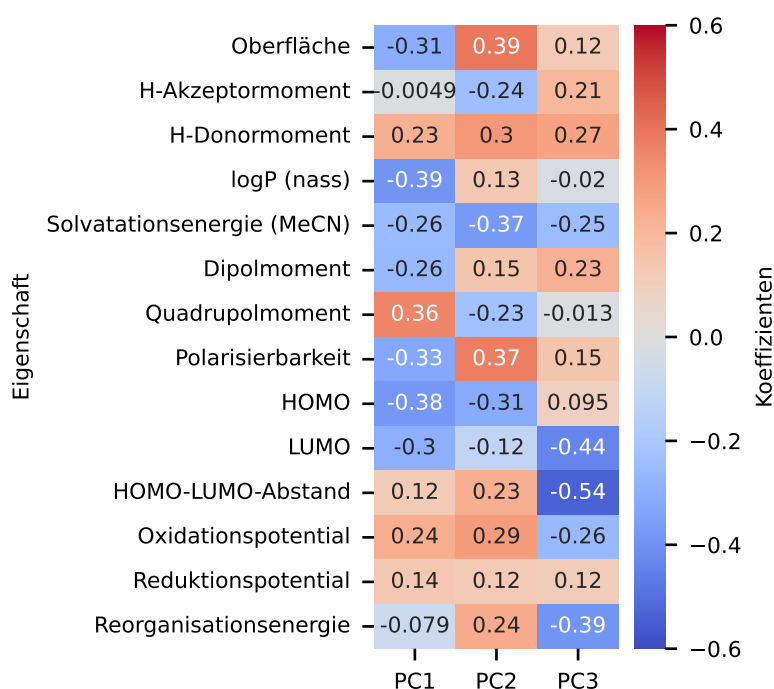
## 6.2. Hauptkomponentenanalyse der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen

beiden PCs repräsentieren jeweils etwa 18 % der Gesamtvarianz, anschließend gibt es einen größeren Abfall auf unter 10 % für die restlichen PCs. Ab PC12 sind die Anteile an der Varianz dann nur noch verschwindend gering. Die ersten drei PCs zusammen erklären also etwa 70 % der Gesamtvarianz und damit den Großteil der Informationen, die in den ursprünglich 17 Eigenschaften enthalten sind. Daher werden diese als die wichtigsten PCs betrachtet und für die weiteren Analysen genutzt.

Um einen Einblick zu gewinnen, wie die einzelnen Features in die PCs eingehen und somit deren Bedeutung in Bezug auf die Gesamtvarianz zu bewerten, werden in Abbildung 6.3 die Koeffizienten für die Linearkombinationen dargestellt. Diese beschreiben die Zusammensetzung der ersten drei PCs aus den Eigenschaften.

Die Beiträge der einzelnen Eigenschaften zu den PCs unterscheiden sich teils erheblich. So liefern der logP, die HOMO-Energie, das Quadrupolmoment und die Polarisierbarkeit die größten Beiträge zu PC1, während PC2 durch die Oberfläche und die Solvatationsenergie stark beeinflusst wird, wobei auch dort die Beiträge von Polarisierbarkeit und HOMO-Energie hoch sind. Bei PC3 wiederum spielen diese beiden keine wirkliche Rolle, vielmehr sind darin der HOMO-LUMO-Abstand, die LUMO-Energie, die Reorganisationsenergie und das H-Donormoment relevant. Insgesamt tragen alle betrachteten Eigenschaften in mindestens einer der drei Hauptkomponenten substantiell zur erklärten Varianz bei. Dies ist ein Hinweis darauf, dass keine Eigenschaft allein dominiert, sondern alle Eigenschaften für die Optimierung relevant sind.

Eine Veranschaulichung der Zahlenwerte wird durch die Auftragung der Werte der einzelnen



**Abbildung 6.3.:** Koeffizienten der Linearkombinationen der Eigenschaften für die ersten drei PCs. Die Koeffizienten sind entsprechend der Farbskala von blau (negativ) über weiß (null) bis rot (positiv) dargestellt. <sup>a</sup>

PCs aller QAKs gegen die verschiedenen Eigenschaften geboten, woraus die entsprechenden Korrelationen ersichtlich sind. Für PC1 ist dies in Abbildung 6.4 zu sehen, die Abbildungen für PC2 und PC3 sind in Anhang C.2.1 zu finden. Für die Kationen mit den Ladungen +1 und +2 sind anstatt der Punkte selbst die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten aufgetragen. Diese sind in den einzelnen Bereichen des durch PC1 und die jeweilige Eigenschaft aufgespannten Phasenraums als Konturplot dargestellt. Zu deren Berechnung wurde ein Gitter mit  $300 \times 300$  Punkten über das Koordinatensystem gelegt und mithilfe einer Gaußschen Kernel-Funktion die Dichte der QAKs in den einzelnen Bereichen berechnet, wobei die Scott-Regel für die Bandbreite der Kernel-Funktion genutzt wurde.<sup>[236]</sup>

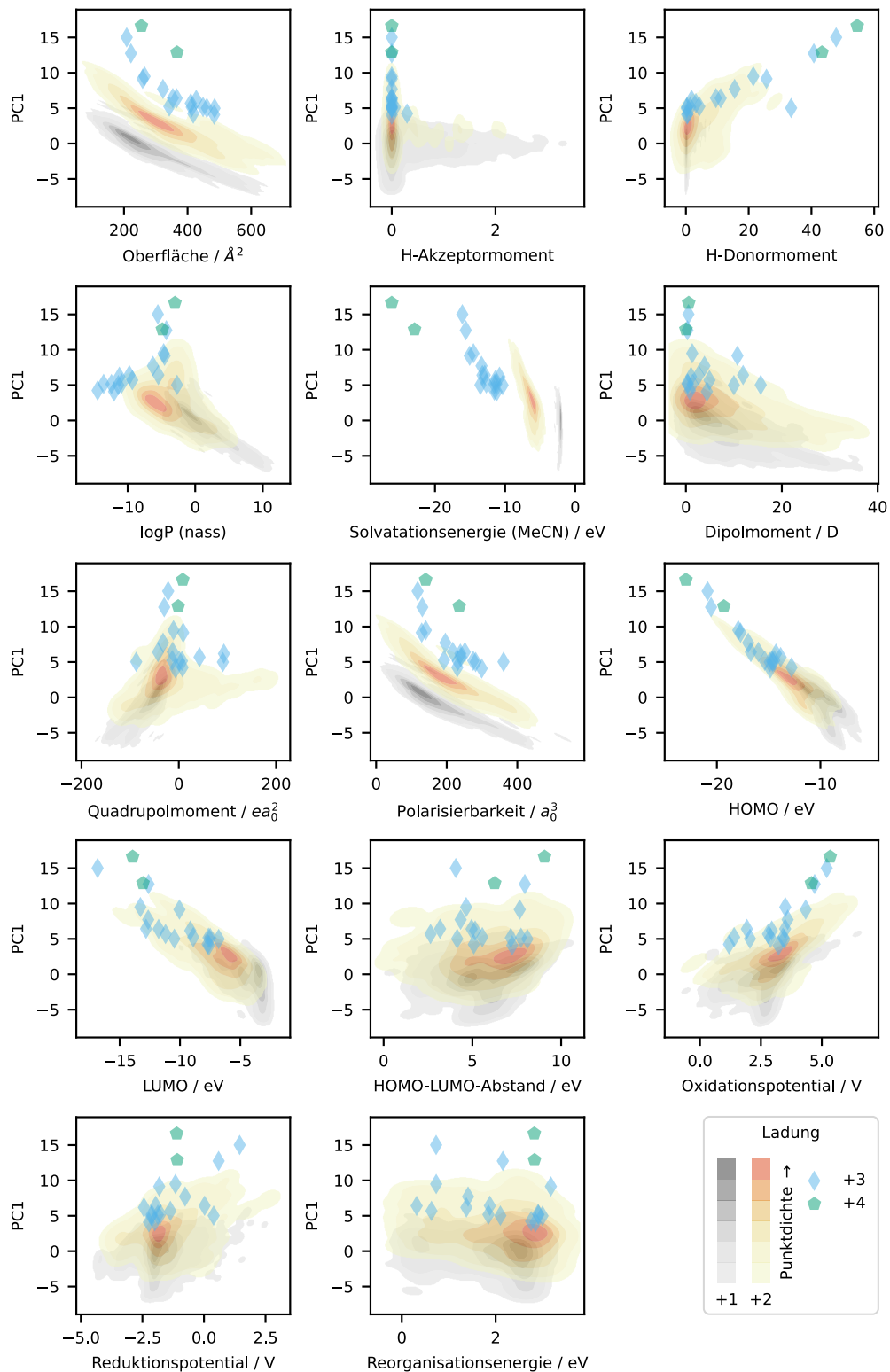
In Abbildung 6.4 ist zu erkennen, dass PC1 eine starke Korrelation mit vielen der Features aufweist. Besonders deutlich ist dies beim H-Donormoment, der Solvatationsenergie sowie der HOMO- und LUMO-Energie, wobei auch bei dem logP mit Ausnahme einiger Ausreißer eine Korrelation zu erkennen ist. Letztere drei gehören auch zu den Eigenschaften, die einen tendenziell stärkeren Einfluss auf PC1 haben, was sich hier widerspiegelt. Beim H-Akzeptormoment, dem HOMO-LUMO-Abstand, dem Reduktionspotential und der Reorganisationsenergie liegen die QAKs hingegen über die gesamte Fläche der Plots verteilt, folglich ist in keiner Weise eine Korrelation zu erkennen. Auch das ist über die Koeffizienten aus Abbildung 6.3 zu erklären, die für diese Features lediglich einen kleinen Beitrag zeigen.

### 6.2.2. Analyse der Feature-Wichtigkeit

Nach der Betrachtung der Koeffizienten und der damit verbundenen Einflüsse der Features auf die PCs folgt nun eine Analyse, wie wichtig die einzelnen Eigenschaften für die ersten drei PCs sind. Hierfür wurde eine PFI durchgeführt, wie sie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben ist. Als Metrik für die Bewertung der Änderungen bei der Permutation eines Features wurde dabei der Log-Likelihood-Score der PCA genutzt. Für die Bewertung der Wichtigkeit wurde jede Eigenschaft 1000-mal permutiert und die Mittelwerte und Standardabweichungen der jeweils erhaltenen Abweichungen der Metriken von der Metrik der ursprünglichen PCA berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 in aufsteigender Reihenfolge der Mittelwerte dargestellt.

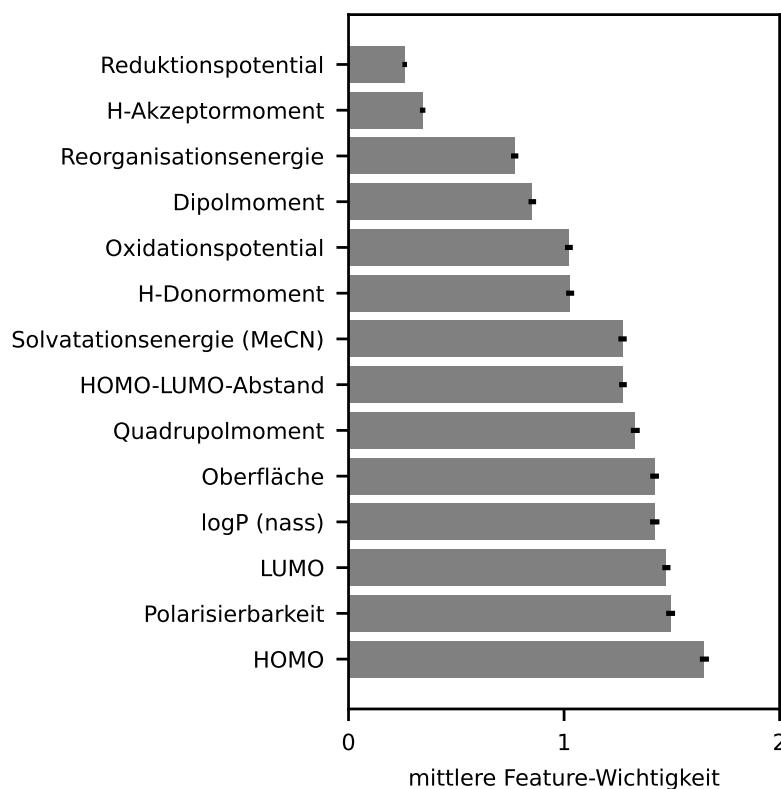
Die beiden Eigenschaften, die bei Permutation die geringsten Abweichungen verursachen, sind das Reduktionspotential und das H-Akzeptormoment. Ersteres wirkt im ersten Moment etwas überraschend, da zuvor dessen Relevanz für die Eignung der QAKs als Leitsalzkatonen als hoch eingeschätzt wurde. Im Vergleich zu der Verteilung des Reduktionspotentials in Abbildung 4.2 ergibt sich jedoch eine Erklärung hierfür. Denn die Mehrheit der Kationen liegt in einem recht schmalen Bereich um die typischen Reduktionspotentiale (siehe Diskussion in Abschnitt 4.2.1), außerhalb davon aber existiert dennoch eine recht geringe Anzahl von Kationen. Dadurch ist auch die standardisierte Verteilung schmal, was dafür sorgt, dass die Permutationen des Reduktionspotentials nur geringe Auswirkungen auf die PCA haben. Das H-Akzeptormoment beträgt für die meisten QAKs 0, weshalb dieses naturgemäß ebenfalls kaum Auswirkungen auf die PCA hat. Beide Eigenschaften tragen außerdem mit nur geringen Koeffizienten zu den ersten drei PCs bei. Unter den fünf wichtigsten Eigenschaften, welche bei Permutation die größten Abweichungen der Metrikerwerte verursachen und somit am wichtigsten für die PCA sind, sind alle Kategorien an Eigenschaften vertreten. Von den allgemeinen Eigenschaften ist dies die Oberfläche, von den Löslichkeitseigenschaften der

## 6.2. Hauptkomponentenanalyse der Eigenschaften der quartären Ammoniumkationen



**Abbildung 6.4.:** Korrelation von PC1 mit den einzelnen Eigenschaften. Für die QAKs mit Ladung +1 und +2 sind die Bereiche, in denen die zugehörigen Datenpunkte liegen, als Konturplot der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichte dargestellt. Die Farbskala gibt die Dichte an, wobei die eine dunklere Farbe für eine höhere Dichte steht. Die Punkte für die QAKs mit Ladung +3 und +4 sind aufgrund ihres geringen Anteils an den Datenpunkten direkt aufgetragen.

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes



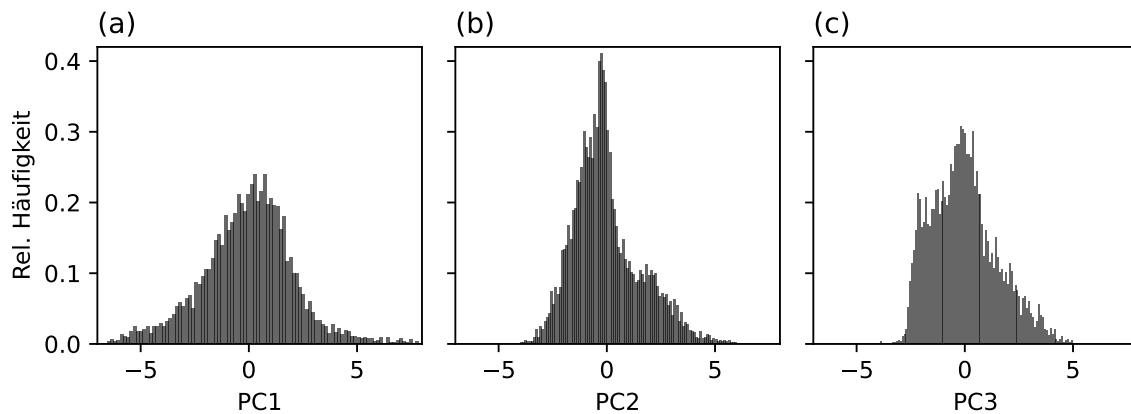
**Abbildung 6.5.:** Ergebnisse der PFI für die ersten drei PCs. Die Mittelwerte der Abweichungen der Metriken von der ursprünglichen PCA sind aufsteigend sortiert und als graue Balken dargestellt, die Standardabweichungen sind als schwarze Fehlerbalken eingezeichnet. <sup>a</sup>

Verteilungskoeffizient, von den elektrischen die Polarisierbarkeit und von den elektronischen Eigenschaften die HOMO- und LUMO-Energie. Dies passt mit den Koeffizienten der Linearkombinationen zusammen, da jede dieser fünf Eigenschaften signifikant in mindestens eine der ersten drei PCs eingeht. Da die Fehlerbalken aller Eigenschaften sehr klein sind im Verhältnis zur Größe der Mittelwerte, können die Reihenfolge der Wichtigkeit und die Werte als zuverlässig angesehen werden.

### 6.2.3. Lage der quartären Ammoniumkationen in den Hauptkomponenten

Um einen besseren Einblick in die drei wichtigsten PCs und die Lage der QAKs in diesen zu bekommen, sind in Abbildung 6.6 zunächst die Verteilungen der Werte aller Kationen für die ersten drei PCs zu sehen.

Die Verteilungen aller drei PCs ähneln im Grundsatz einer Normalverteilung, sind durch die Standardisierung um 0 zentriert und zeigen eine vergleichbare Streuung. Während PC1 eine nahezu ideale Glockenkurve darstellt, weisen PC2 und PC3 jeweils eine leichte Asymmetrie und ein spitz zulaufendes Maximum auf. PC3 besitzt zusätzlich noch eine Schulter in der Verteilung links vom Maximum. Insgesamt ähneln sich demzufolge die Verteilungen der QAKs in den PCs deutlich und weisen keine Auffälligkeiten auf, die auf eine ungleichmäßige Verteilung hindeuten.



**Abbildung 6.6.:** Verteilungen der QAKs auf den drei wichtigsten PCs. Die Werte wurden für jede PC gleichmäßig in 100 Abschnitte eingeteilt und für jeden der Abschnitte die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen, welche auf den Wert 1 normiert ist. In den über die Grenzen der Plots hinausgehenden Bereichen liegen weitere, vereinzelte QAKs, die nicht dargestellt sind.

Mehr Informationen über die Lage der QAKs in den PCs liefern die sogenannten PCA-Plots in Abbildung 6.7. Dabei sind die Werte der QAKs für PC 2 gegen PC 1 in (a) und für PC 3 gegen PC 1 in (b) dargestellt. Für die Kationen mit den Ladungen +1 und +2 sind erneut die Wahrscheinlichkeitsdichten als Konturplot aufgetragen.

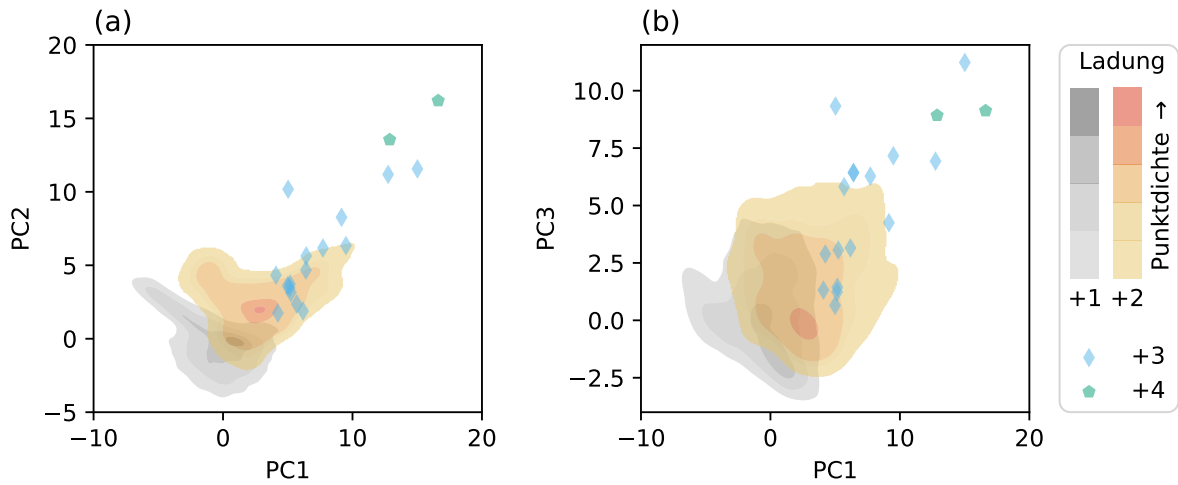
In den PCA-Plots zeigt sich deutlich eine Trennung zwischen den Kationen mit verschiedenen Ladungen. Sowohl in (a), als auch in (b) liegt der Bereich der QAKs mit Ladung +1 im unteren linken Bereich, also bei eher niedrigen Werten für alle drei PCs. Entlang der Diagonalen nimmt die Ladung dann zu, die QAKs mit Ladung +4 liegen demzufolge im oberen rechten Bereich bei tendenziell hohen Werten für PC1 bis PC3. Diese Trennung ist zunächst überraschend, da die Kationenladung nicht direkt als Eingangsgröße in die PCA einfließt. Allerdings findet sich diese indirekt in manchen Eigenschaften wieder, was in Abschnitt 5.1 bereits thematisiert wurde. Die Ladung leistet somit einen signifikanten Beitrag zur Charakterisierung der Kationen. In (a) ist bei den höher geladenen QAKs weiterhin zu erkennen, dass es eine gewisse Restkorrelation zwischen PC1 und PC2 gibt. Ursächlich hierfür ist vermutlich, dass bestimmte Eigenschaften dieser Kationen stärker miteinander korrelieren als im Gesamtdatensatz gemäß Abschnitt 5.4 beobachtet, was sich entsprechend in den PCs widerspiegelt.

#### 6.2.4. Zusammenhang zwischen Hauptkomponenten und experimentellen Daten

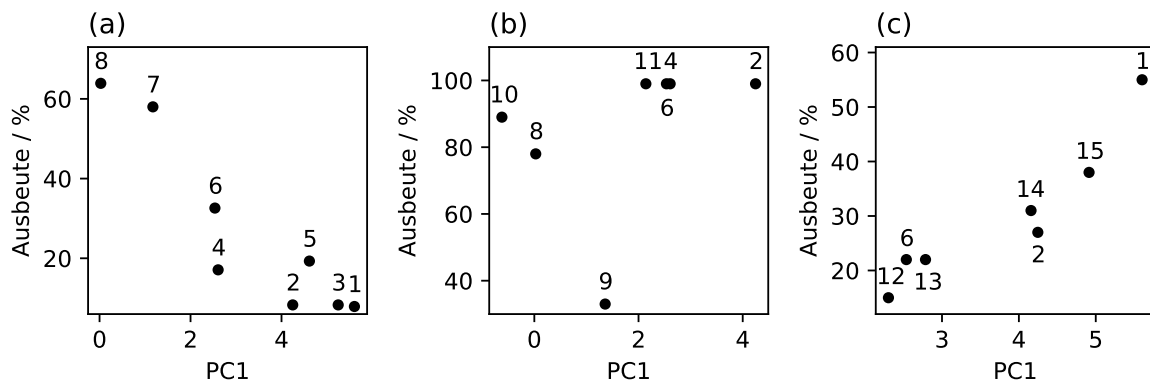
Um einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen den drei relevantesten PCs und den Ausbeuten der Beispielreaktionen als wichtigstes Prädikat für die Eignung der QAKs als Leitsalz kationen zu erlangen, sind in Abbildung 6.8 zunächst die Korrelationen der Ausbeuten der Reaktionen (1) bis (3) mit den Werten der QAKs für PC1 dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen für PC2 und PC3 sind im Anhang C.2.2 zu finden.

Teil (a) der Abbildung zeigt eine deutliche Korrelation zwischen der Ausbeute von Reaktion (1) und den PC1-Werten der untersuchten QAKs. Die Ausbeuten sinken mit zunehmenden Werten von PC1. Die Kationen, die die höchste Ausbeute ergeben, liegen somit im niedrigen

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes



**Abbildung 6.7.:** PCA-Plots für PC2 gegen PC1 (a) und PC3 gegen PC1 (b). Für die QAKs mit Ladung +1 und +2 sind die Bereiche, in denen die zugehörigen Datenpunkte liegen, als Konturplot der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichte dargestellt. Die Farbskala gibt die Dichte an, wobei die eine dunklere Farbe für eine höhere Dichte steht. Die Punkte für die QAKs mit Ladung +3 und +4 sind aufgrund ihres geringen Anteils an den Datenpunkten direkt aufgetragen.<sup>a</sup>



**Abbildung 6.8.:** Korrelation der Ausbeuten der Reaktionen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c) mit den Werten der QAKs für PC1. Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.<sup>a</sup>

Wertebereich von PC1. In (c) ist das Gegenteil der Fall: Die Ausbeuten der Reaktion (3) steigen mit zunehmenden Werten von PC1. Die besten Kationen liegen also im hohen Wertebereich. Auch in diesem Fall ist die Korrelation klar erkennbar. In Reaktion (2) ist die Situation jedoch eine andere: Es scheint keine Korrelation zwischen der Ausbeute und PC1 zu geben, vielmehr sinkt die Ausbeute zunächst mit steigenden Werten für PC1 bis knapp unter 2 deutlich ab, um kurz darauf wieder bei nahezu idealen Werten von 99% und höher zu liegen. Ins Auge fällt dabei vor allem QAK Nr. 9, das die mit Abstand geringste Ausbeute der Reaktion verursacht. QAK Nr. 9 fiel bereits in Abschnitt 4.4 durch seine Abweichungen bei Reduktionspotenzial und Reorganisationsenergie auf, wobei bereits auf dessen Besonderheit, dass dieses das einzige getestete QAK mit funktionellen Gruppen ist, eingegangen wurde. Diese grundsätzliche Verschiedenheit im Vergleich zu den anderen QAKs könnte auch hier einen nicht unerheblichen Einfluss haben. Lässt man QAK Nr. 9 also außer Acht, so ergibt sich direkt ein anderes Bild, nämlich dass die Ausbeute mit steigenden Werten für PC1 leicht ansteigt.

Um zu vergleichen, inwieweit die PCs die Ausbeuten besser beschreiben als die einzelnen Eigenschaften, wurden die Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionen der Ausbeuten mit den PCs als Features berechnet und mit denen der auf den Eigenschaften basierenden Regressionsmodelle verglichen. Für die Reaktionen (1) und (3) ergaben sich Werte von 0,85 respektive 0,86 für PC1, was deutlich besser ist als die durchschnittlichen Werte der Eigenschaften von 0,42 und 0,29 aus Tabelle 6.1. Die PCA bildet folglich keinen bloßen Durchschnitt der Eigenschaften, sondern integriert deren Einflüsse kumulativ, was eine stärkere Korrelation ermöglicht. Bei Berücksichtigung aller Datenpunkte in Reaktion (2) wird jedoch nur ein Wert von 0,13 für das Bestimmtheitsmaß ermittelt, was eine schlechtere Korrelation als bei den Eigenschaften darstellt, bei denen der mittlere Wert bei 0,36 liegt. Wird das QAK mit Hydroxygruppen wie zuvor diskutiert ausgeschlossen, verbessert sich die Korrelation deutlich, sodass ein Bestimmtheitsmaß von 0,62 erreicht wird, das im Vergleich zum entsprechenden über die Eigenschaften gemittelten Wert von 0,47 deutlich besser ist. Die vollständigen Ergebnisse der Regressionen sind im Anhang C.2.3 zu finden, zusammen mit den Details der Feature-Regressionen der Reaktion (2) ohne QAK Nr. 9. Als Fazit lässt sich festhalten, dass die PCs eine bessere Beschreibung der Ausbeuten liefern als die einzelnen Eigenschaften und somit besser geeignet sind, um die Qualität der QAKs in Bezug auf ihre Nutzbarkeit als Leitsalzkationen zu charakterisieren.

### 6.3. Lineare Regression für die Vorhersage der Ausbeuten

Nach der erfolgreichen Anwendung der PCA zur Eigenschaftsaggregation der QAKs und Reduktion auf wenige Dimensionen, ergibt sich im nächsten Schritt die zentrale Frage, wie sich diese Informationen zur Vorhersage der Reaktionsausbeuten nutzen lassen. Im Vergleich mit Abbildung 6.8 aus dem vorherigen Abschnitt ist dabei direkt ersichtlich, dass keine allgemeingültige Aussage zu jedem Kation getroffen werden kann, da die jeweils erzielte Ausbeute von der spezifischen Reaktion abhängt. So wird beispielsweise mit QAK Nr. 1 in Reaktion (1) die niedrigste Ausbeute unter allen getesteten Kationen erzielt, während es sich in Reaktion (3) als bestes QAK herausstellt. Somit ist es auf jeden Fall notwendig, für jede Reaktion über ein Testset an Daten wie diejenigen der drei Beispielstudien zu verfügen, anhand derer Modelle für die Vorhersage trainiert und validiert werden können.

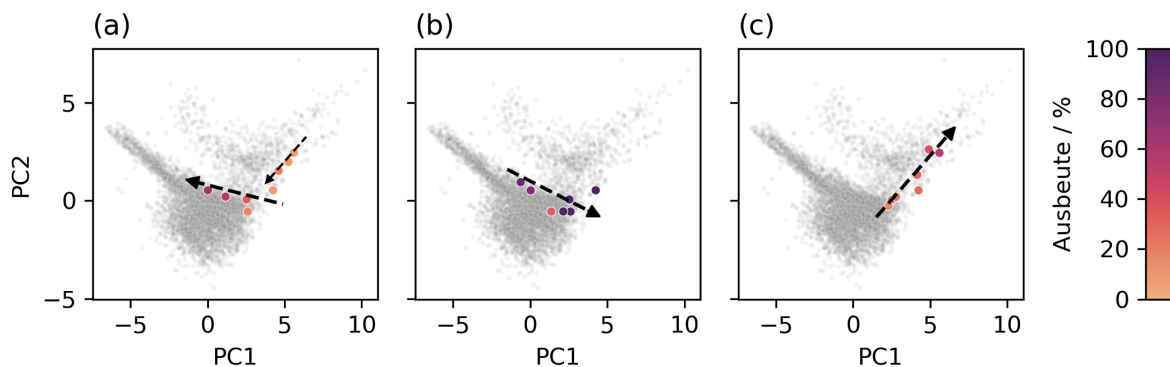
## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes

Nun soll eine Einschätzung erfolgen, welche Art von Modell dafür geeignet sein könnte, um die Ausbeuten für bisher in den drei Beispielreaktionen nicht verwendete QAKs vorherzusagen. Dazu sind in Abbildung 6.9 die PCA-Plots für PC1 und PC2 mit Hervorhebung der QAKs aus den Beispielreaktionen entsprechend der mit ihnen erzielten Ausbeuten dargestellt. Die dazugehörigen Abbildungen für PC1 und PC3 sind im Anhang C.3.1 zu finden.

In den Plots sind für die drei Reaktionen unterschiedliche Trends zu erkennen. Bei Reaktion (3) in Teil (c) der Abbildung steigen die Ausbeuten diagonal entlang PC1 und PC2 an, wobei die Steigerung recht linear wirkt. Wird bei Reaktion (2) in (b) der Punkt für das QAK mit Hydroxygruppen (rot) außen vor gelassen, dann liegen alle Kationen, die eine Ausbeute von mindestens 99 % ergeben, dicht beieinander etwa in der Mitte des Plots. Die beiden anderen QAKs mit etwas geringerer Ausbeute befinden sich hingegen links oben davon. Auch hier kann ein linearer Zusammenhang zwischen den Ausbeuten und den PCs vermutet werden. Bei Reaktion (1), in (a) dargestellt, ist die Situation etwas komplexer, da sich die einzelnen Punkte nicht auf einer Linie anordnen. Stattdessen sind prinzipiell zwei Trends zu erkennen. Zum einen sind dies 3 QAKs, die auf PC1 um den Wert 5 herum liegen und mit sinkenden Werten für PC2 leicht steigende Ausbeuten erzielen. Zum anderen gibt es 5 Kationen, die auf PC2 einen Wert von etwa 0 aufweisen und mit steigenden Werten für PC1 eine leicht sinkende Ausbeute haben. Da diese beiden Gruppen sich auch strukturell unterscheiden – die erste besteht aus zweifach positiv geladenen QAKs, die zweite aus Kationen mit Ladung +1 – ist zum einen eine getrennte Betrachtung interessant, nichtsdestotrotz stellt sich aber auch die Frage nach einem gemeinsamen Modell. Da die Ausbeuten entlang beider betrachteten PCs tendenziell linear ansteigen oder abfallen, könnte für Reaktion (1) ebenfalls die lineare Regression ein adäquates Modell darstellen.

Entsprechend den obigen Beobachtungen wurden für jede der drei Reaktionen lineare Regressionen nach Gleichung 2.114 für die Ausbeuten in Abhängigkeit der PCs durchgeführt. Da sich die Unterschiede in den Ausbeuten in allen Fällen offenbar entlang der ersten beiden PCs abspielen, wurden diese als Features für die Modelle genutzt, während PC3 vernachlässigt wurde. Die Ergebnisse der Regressionen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Die linearen Regressionsmodelle beschreiben im dreidimensionalen Raum aus PC1, PC2 und Ausbeute Ebenen, die in Abbildung 6.10 visualisiert sind. Demzufolge gibt es bei gegebener Reaktion für jede Position eines Datenpunktes auf PC1 und PC2 genau einen Wert für die



**Abbildung 6.9.:** PCA-Plot mit für alle QAKs mit PC1 und PC2. Die in den Reaktionen (1), (2) und (3) genutzten Kationen sind entsprechend ihrer Ausbeuten in (a), (b) und (c) eingefärbt, alle anderen QAKs sind grau dargestellt. <sup>a</sup>

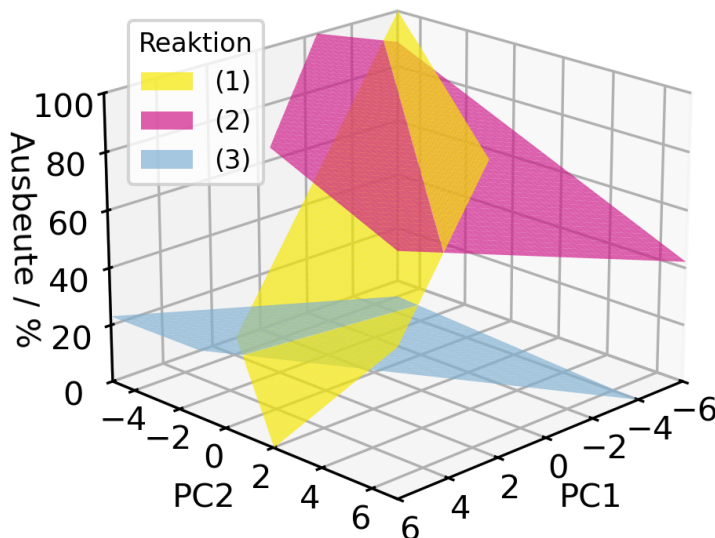
Ausbeute, der sich auf der entsprechenden Ebene befindet. Da Ausbeuten über 100 % oder unter 0 % unphysikalisch sind, werden solchen QAKs bei der Vorhersage die jeweiligen Grenzwerte zugewiesen.

Auf diese Weise wurden für alle QAKs aus dem Datensatz unter Nutzung der linearen Regressionen aus Tabelle 6.2 die Ausbeuten für die Reaktionen (1) bis (3) vorhergesagt. Die Ergebnisse sind im Rahmen eines PCA-Plots mit PC1 und PC2 in Abbildung 6.11 dargestellt, wobei die Ausbeuten farblich kodiert sind. Die entsprechende Abbildung für PC1 und PC3 ist in Anhang C.3.2 zu finden.

Für Reaktion (1) in Teil (a) der Abbildung ist zu erkennen, dass sich die experimentellen Ausbeuten gut in die vorhergesagten Werte einfügen, was aufgrund des hohen Bestimmtheitsmaßes der zugehörigen linearen Regression von 0,95 auch so zu erwarten war. Ein Großteil

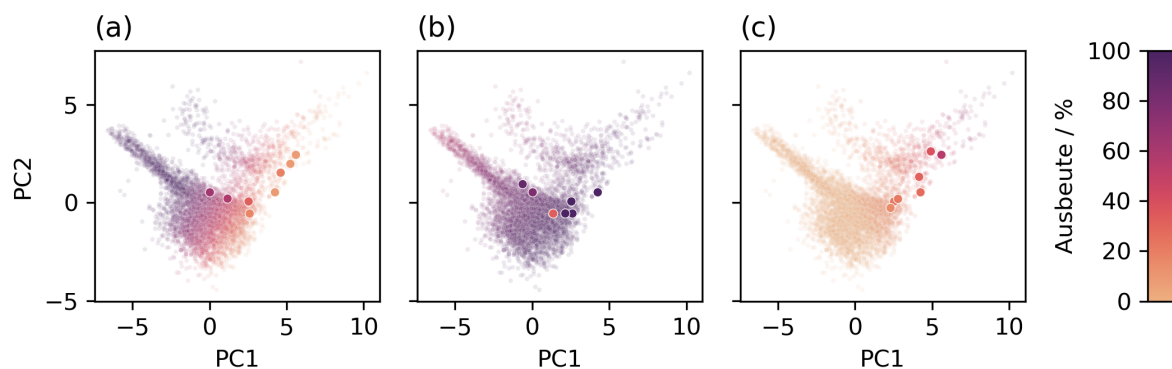
**Tabelle 6.2.:** Parameter für die linearen Regressionen der Ausbeuten der Reaktionen (1) bis (3) in Abhängigkeit von PC1 und PC2. Für Reaktion (1) wurden insgesamt drei Modelle erstellt, jeweils eines für die QAKs mit Ladung +1 und +2 sowie eines für alle Kationen zusammen. Bei Reaktion (2) und (3) wurde jeweils ein Modell für alle QAKs erstellt.

Reaktion	Ladung	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ (PC1) / %	$\beta_2$ (PC2) / %	$R^2$
(1)	+1	64,08	-14,11	11,35	0,95
	+2	149,32	-37,57	28,29	1,00
	Gesamt	64,67	-14,19	10,04	0,95
(2)		88,62	3,21	-3,89	0,68
(3)		1,32	6,63	3,59	0,88



**Abbildung 6.10.:** Ebenen der linearen Regressionen der Ausbeuten der Reaktionen (1) bis (3) in Abhängigkeit von PC1 und PC2. <sup>a</sup>

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes



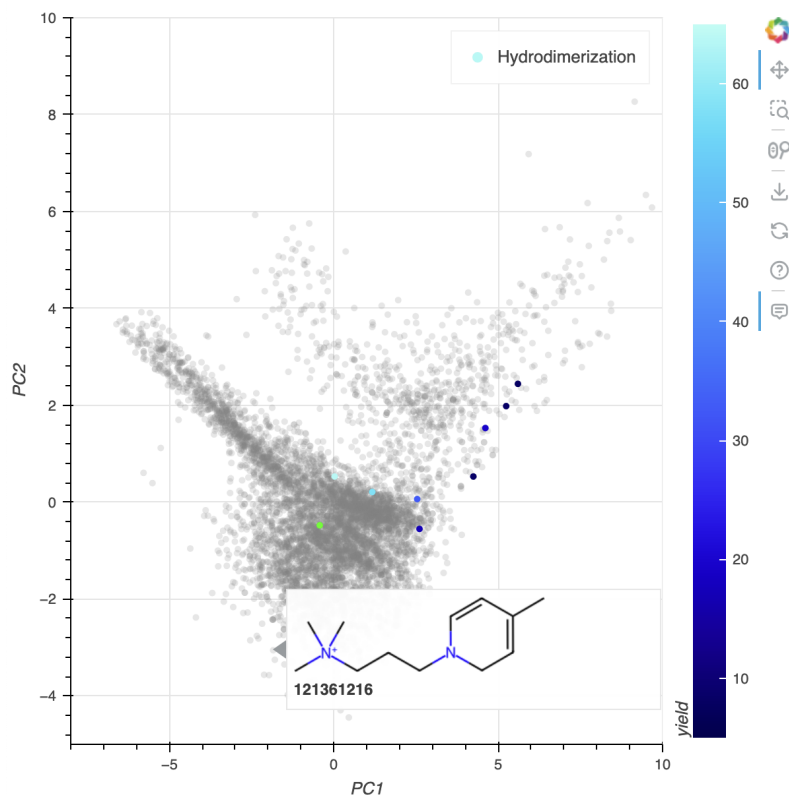
**Abbildung 6.11.:** PCA-Plots für PC1 und PC2 mit Hervorhebung der QAKs aus den Beispielreaktionen. Alle QAKs sind entsprechend der über lineare Regression vorhergesagten Ausbeuten für die jeweilige Reaktion (1), (2) und (3) in (a), (b) und (c) eingefärbt. Die Datenpunkte der in den Reaktionen genutzten Kationen sind etwas vergrößert dargestellt und haben eine ihrer realen Ausbeute entsprechende Farbe.  
a

der Kationen soll demzufolge eine hohe Ausbeute erzeugen, besonders betrifft dies die QAKs im linken oberen Teil des Plots. Eine niedrige Ausbeute ist hingegen nur für einen kleinen Teil der Kationen zu erwarten, worunter auch fünf der in der zugrundeliegenden Studie getesteten Kationen fallen. Bei Reaktion (2), in (b) dargestellt, fällt zunächst auf, dass einer der Punkte eine hohe Abweichung nach unten zur vorhergesagten Ausbeute aufweist. Da dieser zu dem bereits ausführlich diskutierten QAK Nr. 9 gehört, das bei der Regression vernachlässigt wurde, ist dies nicht weiter verwunderlich. Die restlichen QAKs liegen hingegen ziemlich treffend auf der vorhergesagten Ebene, trotz des nicht optimalen Bestimmtheitsmaßes von 0,68. Problematisch ist, dass vier der eingesetzten QAKs Ausbeuten an der oberen Grenze des physikalisch sinnvollen und experimentell erreichbaren Bereichs liefern. Das erschwert die Regression, da ein Teil der Punkte ebenso auch auf einem über die Grenze hinausgehenden Teil der Fläche liegen könnte. In Reaktion (3) in (c) ist die Situation ähnlich wie bei Reaktion (1). Die experimentellen Ausbeuten liegen nämlich auch hier recht genau auf der vorhergesagten Ebene. Das hohe Bestimmtheitsmaß von 0,88 spiegelt sich also auch in der Qualität der Vorhersage wider. Anders als bei Reaktion (1) ist in diesem Fall bei einem Großteil der QAKs eher mit geringen Ausbeuten zu rechnen. Nur für relativ wenige Kationen, die im oberen rechten Teil des PCA-Plots lokalisiert sind, ist eine hohe Ausbeute zu erwarten.

### 6.4. Tool zur Auswahl quartärer Ammoniumkationen aus der Hauptkomponentenanalyse

Ausgehend von den linearen Regressionen können nun also Punkte im PCA-Plot ausgewählt werden, deren zugehöriges QAK eine bestimmte Ausbeute in der jeweiligen Reaktion erzielen soll. Bis zu diesem Punkt gestaltet sich das Vorgehen jedoch noch umständlich, da die eindeutige Zuordnung eines QAK zu einem Punkt im PCA-Plot nicht direkt ersichtlich ist und erst durch das Zurückführen der PC-Werte auf die Moleküleigenschaften erfolgen kann. Zur Vereinfachung wurde daher ein Tool entwickelt, das die QAKs direkt im PCA-Plot anhand ihrer PubChem-CID sowie ihrer chemischen Struktur identifiziert. Ein Screenshot des Tools ist in Abbildung 6.12 zu sehen.

## QAC-PCA Viewer - QM-Model



**Abbildung 6.12.:** Tool zur Lokalisierung von QAKs in der PCA. Mit den Knöpfen unter dem Plot können die Kationen aus den Reaktionen (1) bis (3) hervorgehoben werden, die Ausbeuten werden dabei farblich kodiert. Ebenso können kommerziell erwerbliche QAKs markiert werden, sowie bestimmte Kationen anhand ihrer PubChem-CID gesucht werden, welche im Plot grün markiert werden. Mit dem Cursor kann durch Bewegen über den Plot die Struktur und die PubChem-CID eines QAK angezeigt werden. <sup>a</sup>

Das Tool wurde in HTML und JavaScript implementiert und kann daher direkt im Browser verwendet werden. Darin wird ein PCA-Plot mit PC1 und PC2 als Achsen dargestellt. Alle im Datensatz enthaltenen QAKs sind zunächst grau dargestellt. Beim Überfahren eines Punktes im PCA-Plot mit dem Mauszeiger werden die Struktur sowie die PubChem-CID des zugehörigen

QAK eingeblendet, was die Identifikation deutlich erleichtert. Im Screenshot ist dies am Beispiel des Trimethyl-[3-(4-methyl-2H-pyridin-1-yl)propyl]ammonium mit der PubChem-CID 121 361 216 zu sehen. Über die Buttons unter dem Plot können die Kationen, die in den drei Beispielreaktionen verwendet wurden, hervorgehoben werden, wobei diese gemäß der damit erreichten Ausbeute eingefärbt werden. Die zu den einzelnen Reaktionen zugehörige Farbskala wird dann am rechten Rand eingeblendet. Ebenfalls können alle kommerziell erhältlichen QAKs, die dann in Schwarz dargestellt werden, hervorgehoben werden. Die Informationen zur Verfügbarkeit der Kationen wurden aus der PubChem-Datenbank entnommen. Für jedes QAK wurden dabei alle in der Datenbank vorhandenen Salze gesucht, die dieses in Kombination mit einem beliebigen Anion enthalten. Aus der Datenbank wurden anschließend für all diese Salze die Informationen über die Verfügbarkeit in kommerziellen Quellen extrahiert. War ein direkter Link zu einem Handelsprodukt des jeweiligen Salzes verfügbar, wurde das zugehörige QAK als kommerziell erhältlich gekennzeichnet. Im Suchfeld ganz unten im Tool kann die PubChem-CID eines gesuchten QAK eingegeben werden. Sofern dieses im Datensatz enthalten ist, wird es dann im Plot grün markiert. Das Tool ermöglicht somit die direkte Identifikation von QAKs, die laut den linearen Regressionen eine hohe Ausbeute in einer der drei Reaktionen erwarten lassen, und unterstützt dadurch die gezielte Auswahl von Kationen für weiterführende Untersuchungen.

### 6.5. Chemoinformatische Modelle für die Vorhersage der Ausbeuten

Wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben, eignen sich neben quantenchemischen Methoden auch chemoinformatische Deskriptoren für die Beschreibung von Molekülen. Es stellt sich daher die Frage, ob über ähnliche Modelle, wie sie in Abschnitt 6.3 genutzt wurden, auch mit solchen Deskriptoren eine Vorhersage der Ausbeuten getroffen werden kann. Die dafür notwendigen Berechnungen sind im Allgemeinen wesentlich kostengünstiger als quantenchemische Rechnungen, können somit deutlich schneller durchgeführt und perspektivisch auch auf eine größere Anzahl von Molekülen angewendet werden.

#### 6.5.1. Zusammenstellung der chemoinformatischen Modelle

Ein zentrales Problem der chemoinformatischen Deskriptoren ist, dass die meisten allein auf der Topologie oder zum Teil auch der dreidimensionalen Struktur der Moleküle beruhen. Einige Deskriptoren wie die molekulare Masse oder die Anzahl bestimmter Bindungstypen lassen sich daraus eindeutig berechnen. Andere Deskriptoren wie der logP und die BCUT-Deskriptoren<sup>[237]</sup> nutzen Parametrisierungen, die auf experimentellen Daten beruhen. Problematisch ist hierbei, dass insbesondere biologisch interessante Moleküle berücksichtigt wurden,<sup>[238]</sup> weshalb die Anwendbarkeit der betroffenen Deskriptoren auf elektrochemische Fragestellungen fraglich ist. Weiterhin besteht bei einigen Deskriptoren wie dem Spatial Score<sup>[239]</sup> eine andere empirische Charakteristik. Bei diesen werden verschiedene direkt aus der Topologie ableitbare Deskriptoren so kombiniert, dass Unterschiede in zentralen biochemischen Aspekten wie der biologischen Aktivität zwischen verschiedenen Molekülen hervorgehoben werden. Auch bei diesen Deskriptoren bleibt offen, inwieweit sie für die Beschreibung der QAKs und deren im Rahmen der Elektrochemie relevanten Eigenschaften

geeignet sind. Eine erste Antwort auf diese Problematik liefert eine Studie, in der der Zusammenhang von über 200 Deskriptoren mit den Redoxpotentialen von Molekülen untersucht wurde. Dabei konnte nur bei sehr wenigen der Deskriptoren im Rahmen einer PFI ein signifikanter Einfluss auf die Redoxpotentiale festgestellt werden.<sup>[240]</sup> Um nun die Deskriptoren im Zusammenhang mit den elektrochemischen Eigenschaften der QAKs zu testen, wurden drei verschiedene Sets an Deskriptoren aus der RDKit-Software<sup>[178]</sup> zu je einem Modell für die Beschreibung der Kationen zusammengestellt. Eine Übersicht der Sets ist in Tabelle 6.3 zu finden, während eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Modelle im Anhang C.4.1 zu finden ist.

**Tabelle 6.3.:** Übersicht über die drei Sets an chemoinformatischen Deskriptoren, welche zur Modellierung der elektrochemischen Eigenschaften der QAKs genutzt wurden.

Modell	Anzahl Deskriptoren	Beschreibung
(1)	120	Alle Deskriptoren aus RDKit ohne Deskriptoren für Substrukturen
(2)	13	Biophysikalisch motivierte Deskriptoren
(3)	34	Strukturbasierte Deskriptoren ohne empirische Parameter

Die Auswahl der Deskriptoren-Sets erfolgte auf Grundlage gezielter konzeptioneller Überlegungen. Das erste Set (1) enthält im Grunde alle Deskriptoren, die in RDKit enthalten sind, sodass eine möglichst umfassende Beschreibung der Kationen gegeben ist. Ausgenommen davon sind nur die Deskriptoren, die das Vorhandensein von molekularen Substrukturen angeben, was insbesondere funktionelle Gruppen betrifft. Da diese bereits bei der Filterung des Datensatzes gemäß Abschnitt 3.1 berücksichtigt wurden, liefern sie an dieser Stelle keine signifikanten Unterschiede zwischen den QAKs mehr. Im zweiten Set (2) sind nur solche Deskriptoren enthalten, die im Zusammenhang mit biophysikalischen Untersuchungen genutzt werden,<sup>[241]</sup> wobei auch hier die Deskriptoren für Substrukturen ausgeschlossen wurden. Das dritte Set (3) hingegen besteht ausschließlich aus strukturbasierten Deskriptoren, die ohne Rückgriff auf empirische Parameter definiert sind. Die empirischen Werte sind im Allgemeinen auf biophysikalische und biochemische Anwendungen optimiert, weshalb diese keinen logischen Bezug zu den elektrochemischen Eigenschaften der QAKs haben. Allen drei Modellen ist gemein, dass jeweils nur ein Deskriptor aus Gruppen mit einem Korrelationskoeffizienten über 0,9 in das Modell aufgenommen wurde, um Redundanzen im Datensatz zu minimieren.

### 6.5.2. Hauptkomponentenanalyse der chemoinformatischen Modelle

Auf jedes der drei Sets an Deskriptoren wurde eine PCA angewendet, um die Anzahl der Dimensionen, die der Beschreibung der QAKs dienen, zu reduzieren. Um eine Vergleichbarkeit mit dem Quantenchemie(QC)-Modell zu gewährleisten, wurden weiterhin ausschließlich die ersten drei PCs für die weitere Betrachtung genutzt. Tabelle 6.4 zeigt, dass sich die Gesamtvarianz bei den chemoinformatischen Modellen deutlich schlechter auf nur wenige Hauptkomponenten konzentrieren lässt als beim QC-Modell. Modell (1) erreicht dabei von

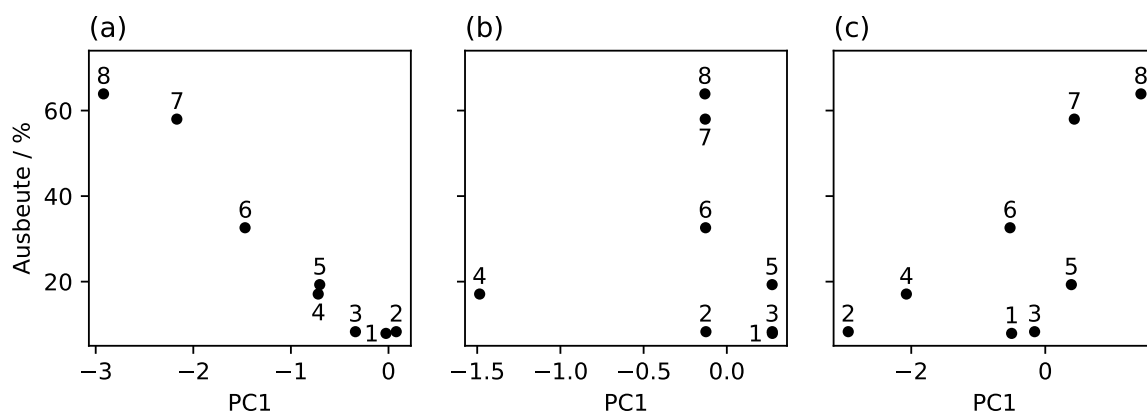
allen Modellen mit 34 % die niedrigste Gesamtvarianz über die ersten drei PCs hinweg. Die große Zahl enthaltener Deskriptoren verteilt die Varianz auf zahlreiche Dimensionen, was eine Reduktion auf nur drei PCs erschwert. Um wie beim QC-Modell eine Varianz von 70 % zu erreichen, müssten hier hingegen mindestens 14 PCs betrachtet werden. Für Modell (3), das deutlich weniger, dafür aber selektierte Deskriptoren enthält, ist die Varianz mit 44 % schon deutlich höher, jedoch weiterhin unter dem Niveau des QC-Modells. Das Erreichen der 70 %-Grenze wäre bei Nutzung von 10 PCs gegeben. Bei Modell (2) ist die Varianz mit 60 % die höchste der chemoinformatischen Modelle, reicht aber trotz einer niedrigeren Anzahl von Deskriptoren bzw. Eigenschaften nicht an die Varianz des QC-Modells heran. Dementsprechend sind in den zugehörigen Deskriptoren vermutlich größere Unterschiede zwischen den QAKs enthalten, welche sich weniger gut in eine geringe Zahl an Dimensionen zusammenfassen lassen. Um 70 % der Gesamtvarianz darzustellen, wären in diesem Modell 5 PCs notwendig. Zu beachten ist bei den chemoinformatischen Modellen, dass die getätigten Aussagen nur in Bezug auf die untersuchten QAKs gelten. In anderen Anwendungsfällen könnten sich die in den drei Modellen enthaltenen Deskriptoren durchaus besser komprimieren lassen, was aber nicht mit Sicherheit gesagt werden kann.

**Tabelle 6.4.:** Erklärte Varianzen in den ersten drei PCs aller PCA-Modelle. QC ist dabei das auf den quantenchemischen Eigenschaften beruhende Modell.

Modell	PC1 / %	PC2 / %	PC3 / %	Gesamt / %
QC	34	18	18	70
(1)	16	11	7	34
(2)	26	21	13	60
(3)	21	13	9	43

Als erster Indikator für die Eignung der Modelle als Qualitätsmerkmal der QAKs dient erneut die Korrelation der Ausbeuten der drei untersuchten Reaktionen mit den PCs. Beispielhaft ist daher in Abbildung 6.13 die Korrelation der Ausbeute von Reaktion (1) mit der ersten PC der drei chemoinformatischen Modelle dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen für PC2 und PC3, sowie die Reaktionen (2) und (3) sind in Anhang C.4.2 zu finden.

Es zeigt sich hier, dass Modell (1) den Verlauf der Ausbeuten in Reaktion (1) im Rahmen einer starken Antikorrelation sehr gut in PC1 widerspiegelt. Bei Modell (3) liegen zwar fünf der Datenpunkte ebenfalls auf einer Geraden, es gibt jedoch auch drei Punkte, die einigen Abstand davon haben, wodurch keine klare Korrelation zu erkennen ist. Modell (2) hingegen zeigt keinerlei Korrelation, vielmehr liegen vier QAKs mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten bei nahezu identischen Werten für PC1. Diese Beobachtungen zeigen sich auch in den Bestimmtheitsmaßen der linearen Regressionen zwischen der Ausbeute von Reaktion (1) und der jeweiligen PC1 der drei Modelle. So erreicht Modell (1) mit 0,965 ein sehr hohes Maß, welches auch das des QC-Modells von 0,86 übertrifft. Bei Modell (3) beträgt das Bestimmtheitsmaß noch 0,440 und liegt somit in der Nähe des in Abschnitt 6.1 für die Eigenschaften ermittelten mittleren Werts von 0,42. Somit enthält dieses im Schnitt nicht mehr Informationen als die einzelnen Eigenschaften. Modell (2) hingegen erreicht mit 0,003 ein sehr niedriges Bestimmtheitsmaß. Dies bestätigt, dass es keinerlei Zusammenhang zwischen den mit den getesteten QAKs erhaltenen Ausbeuten von Reaktion (1) und den entsprechenden



**Abbildung 6.13.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (1) mit PC1 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.<sup>a</sup>

PC1 -Werten gibt. Die vollständigen Ergebnisse der Regressionen für alle Reaktionen und PC1 bis PC3 sind in Anhang C.4.3 zu finden.

### 6.5.3. Vorhersage der Ausbeuten mit den chemoinformatischen Modellen

Zur Vorhersage der Ausbeuten, die mit anderen QAKs potentiell erzielt werden können, wurden erneut lineare Regressionen gemäß Gleichung 2.114 mit PC1 und PC2 als Feature durchgeführt. Für Reaktion (1) werden die Ergebnisse davon im Folgenden diskutiert, für die beiden anderen Reaktionen sind diese in Anhang C.4.4 ersichtlich. Die Parameter der Regressionen, basierend auf den 3 chemoinformatischen Modellen, für Reaktion (1) sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst, wobei zum Vergleich auch die entsprechenden Werte für das QC-Modell aufgeführt sind.

Für alle QAKs aus dem Datenset wurde über die linearen Regressionen, wie auch schon beim QC-Modell, die Ausbeute der hier betrachteten Reaktion (1) im Rahmen der chemoinformatischen Modelle (1) bis (3) vorhergesagt. Entsprechende PCA-Plots mit Hervorhebung der Ausbeuten sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

Modell (1) in Teil (a) der Abbildung zeigt im Gesamten eine Streuung der Datenpunkte der QAKs über einen großen Bereich hinweg, der verglichen mit dem quantenchemischen Modell

**Tabelle 6.5.:** Parameter für die linearen Regressionen der Ausbeuten von Reaktion (1) in Abhängigkeit von PC1 und PC2 der drei Modelle (1) bis (3). Das Modell QC ist das in Abschnitt 6.3 genutzte QC-Modell.

Modell	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ (PC1) / %	$\beta_2$ (PC2) / %	$R^2$
QC	64,67	-14,19	10,04	0,95
(1)	5,44	-20,76	-0,17	0,97
(2)	-54,38	-54,83	-52,81	0,70
(3)	-112,01	53,28	-57,01	0,84

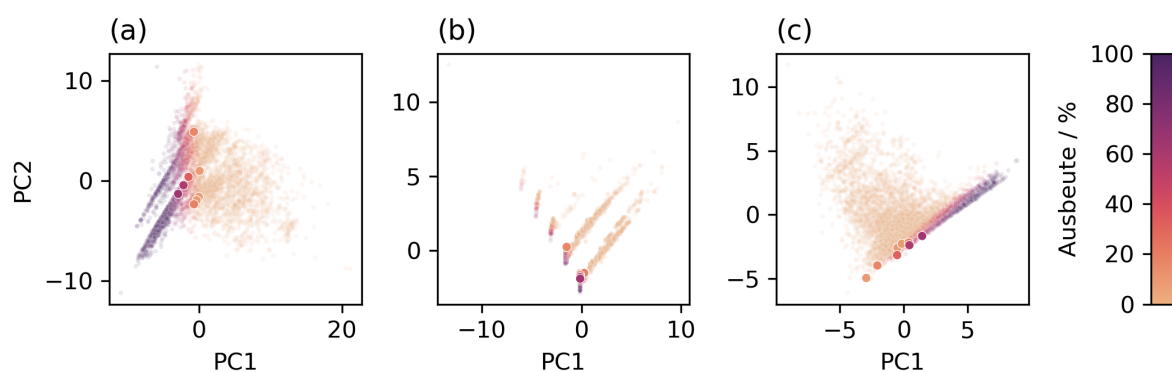
## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes

sowohl in PC1 als auch in PC2 nahezu doppelt so groß ist. Die Kationen, für die experimentelle Ergebnisse vorliegen, liegen dabei in PC1 recht eng um den Wert 0 gestreut, während sie in PC2 größere Unterschiede aufweisen. Die lineare Regression für die Ausbeuten wird von PC1 dominiert, PC2 hat nur einen geringen Einfluss, wie aus den Werten in Tabelle 6.5 hervorgeht. Zudem ist der Gradient in Richtung von PC1 sehr steil, was dazu führt, dass die vorhergesagten Ausbeuten für die meisten QAKs entweder 0 % oder 100 % betragen, während nur wenige Kationen Zwischenwerte aufweisen. Im Vergleich zu Abbildung 6.11 fällt auf, dass der Gradient im QC-Modell einen deutlich größeren Bereich abdeckt.

Bei Modell (2), welches in Teil (b) der Abbildung dargestellt ist, ist die Situation eine andere. Hier formen die Punkte der QAKs insgesamt fünf verschiedene streifenförmige Bereiche, sodass diese auf engstem Raum beieinander liegen. Die Punkte für die experimentell genutzten QAKs liegen zwar auf zwei dieser Streifen, innerhalb davon jedoch sehr dicht aufeinander. Die Gradienten der Ausbeute sind daher sowohl in PC1 - als auch in PC2-Richtung groß, weshalb bereits nuancierte Unterschiede in den PCs zu großen Unterschieden in den Ausbeuten führen. Dies erschwert zudem eine präzise Anpassung der linearen Regression an die Daten, was sich im vergleichsweise niedrigen Bestimmtheitsmaß von 0,70 widerspiegelt.

In Modell (3) in Teil (c) von Abbildung 6.14 sind die Datenpunkte in PC1 und PC2 in einem Bereich verteilt, der eine ähnliche Größe hat wie beim QC-Modell. Die Streuung der QAKs ist deutlich größer als bei Modell (2) und ähnlich zu Modell (1). Die experimentell eingesetzten Kationen liegen zwar näherungsweise auf einer Geraden, zeigen jedoch keine klare Sortierung entsprechend ihrer Ausbeuten. Auch in diesem Fall resultiert daraus ein steiler Gradient der Ausbeute in beide Richtungen, sodass, ähnlich wie bei den anderen chemoinformatischen Modellen, nur wenige QAKs eine Ausbeute abseits der beiden Extremwerte aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich demnach feststellen, dass sich über die Beschreibung der QAKs mit chemoinformatischen Deskriptoren ebenfalls lineare Modelle erstellen lassen, welche die experimentellen Daten aus den Beispielstudien gut beschreiben können. Jedoch erscheint die Qualität der Vorhersage im Vergleich zu dem QC-Modell aus Abschnitt 6.3 deutlich schlechter, da die chemoinformatischen Modelle eine starke Tendenz zu extremen Ausbeuten aufweisen.



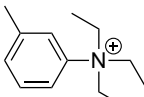
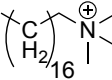
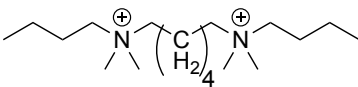
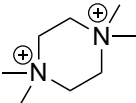
**Abbildung 6.14.:** PCA-Plots für PC1 und PC2 der drei chemoinformatischen Modelle mit Hervorhebung der QAKs aus Reaktion (1). Alle QAKs sind entsprechend der über lineare Regression vorhergesagten Ausbeuten im Rahmen des jeweiligen Modells (1), (2) und (3) in (a), (b) und (c) eingefärbt. Die Datenpunkte der in der Reaktion genutzten Kationen sind etwas vergrößert dargestellt und haben eine ihrer realen Ausbeute entsprechende Farbe. <sup>a</sup>

Diese werden nicht durch die experimentellen Daten gestützt. Ein detaillierter Vergleich der Vorhersagen erfolgt im nächsten Abschnitt anhand einiger zufällig ausgewählter QAKs.

## 6.6. Vergleich der vorhergesagten Ausbeuten

Die bisherigen Ausführungen legen nahe, dass die Ausbeutevorhersagen der verschiedenen Modelle deutlich voneinander abweichen. Um dies genauer zu untersuchen, wurden vier QAKs aus dem Datensatz ausgewählt, die möglichst weit auseinanderliegende Bereiche im PCA-Plot des QC-Modells abdecken. Diese dient hier als Referenz, da es auf der ursprünglichen Idee zur Beschreibung der QAKs mittels DFT-Berechnungen basiert. Nähere Informationen zu den ausgewählten Kationen sind in Tabelle 6.6 zu finden.

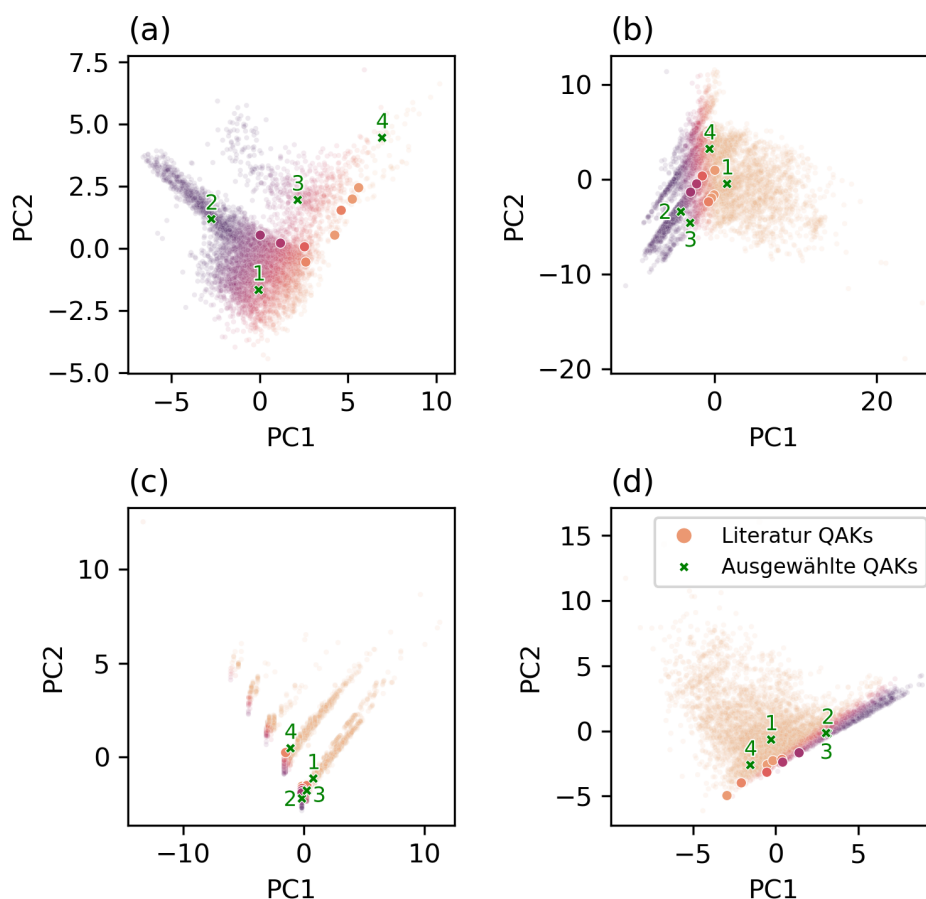
**Tabelle 6.6.:** QAKs, welche für den Vergleich der Vorhersagen der Ausbeuten ausgewählt wurden.

Nr.	Name des QAK	Struktur des QAK
1	Triethyl-(3-methylphenyl)ammonium	
2	Stearyltrimethylammonium	
3	$N^1, N^6$ -dibutyl- $N^1, N^1, N^6, N^6$ -tetramethylhexan-1,6-diammonium	
4	1,1,4,4-Tetramethylpiperazin-1,4-dium	

Aus Abbildung 6.15 ist die Lage der vier ausgewählten QAKs im Vergleich zu den in Reaktion (1) getesteten Kationen ersichtlich. Dort sind PCA-Plots aller vier aufgestellten Modelle mit PC1 und PC2 als Koordinaten aufgetragen. Während im QC-Modell in (a) direkt zu erkennen ist, dass die vier QAKs in verschiedenen Bereiche des Plots liegen und dabei alle in unterschiedliche Richtungen von den experimentell genutzten Kationen abweichen, ist dies bei den chemoinformatischen Modellen in (b) bis (d) nicht überall der Fall. Die Situation bei Modell (1) in (b) ist ziemlich vergleichbar mit dem QC-Modell. Die QAKs liegen in verschiedenen Bereichen des PCA-Plots, aber generell näher an den experimentell genutzten Kationen. Bei Modell (2) in (c) liegen drei der vier QAKs eng beieinander und auch zwischen den Kationen aus Reaktion (1), nur QAK Nr. 4 weicht davon ab. In Modell (3) in (d) hingegen liegen die QAKs wieder etwas weiter verstreut, jedoch nicht so deutlich wie im QC-Modell. Zudem befinden sich QAK Nr. 2 und Nr. 3 nahezu am selben Punkt im Plot. Bereits die Betrachtung der Plots macht somit markante Unterschiede zwischen den Vorhersagemodellen deutlich.

Ein genauerer Vergleich kann über die konkreten Werte für die vorhergesagten Ausbeuten von Reaktion (1) getroffen werden, die in Tabelle 6.7 aufgeführt sind.

## 6. Wahl des richtigen Leitsalzes



**Abbildung 6.15.:** PCA-Plots für PC1 und PC2 mit Hervorhebung der verglichenen QAKs. Diese sind mit grünen Kreuzen in den Plots markiert. Alle weiteren Datenpunkte sind analog zu Abbildung 6.11 und 6.14 gemäß ihrer vorhergesagten bzw. erzeugten Ausbeuten in Reaktion (1) eingefärbt. Teil (a) zeigt die Vorhersagen des QC-Modells, die Teile (b) bis (d) die der chemoinformatischen Modelle (1) bis (3).

Die geringsten Abweichungen zwischen den mit den verschiedenen Modellen vorhergesagten Ausbeuten zeigen sich bei QAK Nr. 4, mit Werten zwischen 0% und 17%, wobei gleich zwei der chemoinformatischen Modelle keinen Erhalt des Produkts vorhersagen, während das QC-Modell zumindest eine niedrige Ausbeute von 11% voraussagt. Bei den QAKs Nr. 2 und 3 sind die Unterschiede schon deutlicher: Die Vorhersagen der chemoinformatischen Modelle weichen um bis zu 34% von der des QC-Modells ab. Am auffälligsten ist jedoch QAK Nr. 1, für welches im QC-Modell eine Ausbeute von 49% prognostiziert wird, während alle drei chemoinformatischen Modelle eine Ausbeute von 0% vorhersagen. Demzufolge zeigt sich nicht nur ein quantitativer Unterschied zwischen den chemoinformatischen und dem QC-Modell, sondern auch ein qualitativer. Die chemoinformatischen Modelle sagen in diesem Fall eine vollständige Unterdrückung der Reaktion vorher, während das QC-Modell eine moderate Ausbeute voraussagt. Die beste Übereinstimmung mit dem QC-Modell liefert bei den hier betrachteten Ergebnissen noch Modell (1), das sich bereits bei der Diskussion der Abbildung 6.13 als das beste Modell herausgestellt hat.

Aus den Ergebnissen lässt sich also schließen, dass die chemoinformatischen Modelle zwar alle in der Lage sind, die experimentellen Daten aus den Beispielstudien zu beschreiben, die

**Tabelle 6.7.:** Vorhergesagte Ausbeuten für die vier ausgewählten QAKs in Reaktion (1) durch das QC-Modell und die drei chemoinformatischen Modelle (1) bis (3).

Nr.	QC / %	(1) / %	(2) / %	(3) / %
1	49	0	0	0
2	100	91	70	66
3	54	68	25	60
4	11	17	0	0

Vorhersagen aber deutliche Unterschiede untereinander und im Vergleich zum QC-Modell aufweisen. Diese Modelle stellen somit zwar durchaus Alternativen zu den quantenchemischen Methoden dar, sollten jedoch mit gewisser Vorsicht interpretiert werden, insbesondere, da zwischen den verwendeten Deskriptoren und den elektrochemischen Eigenschaften der QAKs kein direkter physikalischer Zusammenhang besteht. Dennoch bieten die Modelle einen Ausgangspunkt für weiterführende Analysen, um ein besseres Verständnis der elektrochemischen Eigenschaften der QAKs zu erlangen.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung verschiedener QAKs als Leitsalzkationen in der Elektrochemie untersucht. Dazu wurden zunächst über 6000 dieser Kationen, die als potentielle Leitsalzkationen infrage kommen, ausgewählt. Für diese wurden mittels quantenchemischer Methoden insgesamt 17 verschiedene Eigenschaften berechnet, die für die Elektrochemie von Bedeutung sind und in 4 Kategorien eingeteilt werden können: allgemeine Eigenschaften, für Löslichkeit relevante Eigenschaften, elektrische Eigenschaften und elektronische Eigenschaften. Die Werte der Eigenschaften aller QAKs wurden in einem Datensatz zusammengefasst, der es erlaubte, unterschiedliche Aspekte für deren Eignung als Leitsalzkationen zu betrachten.

Da Leitsalze in der Elektrochemie in der Regel nicht an einer Reaktion beteiligt sind, wurde zunächst die thermodynamische und kinetische Stabilität der QAKs im Rahmen von Redoxreaktionen untersucht. Dazu wurden deren Strukturen nach erfolgter Oxidation und Reduktion bestimmt und die zugehörigen Redoxpotentiale sowie Reorganisationsenergien berechnet. Diese Werte liegen alle in einem plausiblen Bereich. Die Betrachtung der Strukturen der reduzierten Spezies zeigte, dass es im Allgemeinen drei verschiedene Möglichkeiten gibt, wie sich die Kationen bei ihrer Reduktion verhalten: Ein Teil der QAKs fragmentiert in ein tertiäres Amin und ein Alkylradikal. Bei einem anderen Teil ist das Stickstoffzentrum Teil eines Rings, der sich unter Reaktion öffnet. Die restlichen Kationen enthalten eine Mehrfachbindung, an der die Reduktion erfolgt. Die Untersuchung der thermodynamischen Stabilität der Kationen in Form der Redoxpotentiale und des elektrochemischen Fensters ergab keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Gruppen. Aus den Korrelationen der Redoxpotentiale mit verwandten Eigenschaften wie beispielsweise dem Ionisationspotential und der Elektronenaffinität ergaben sich nur gering ausgeprägte oder unklare Zusammenhänge. Daher ist die aufwendige Berechnung der Potentiale auf jeden Fall notwendig, um belastbare Aussagen über die thermodynamische Stabilität der Kationen zu treffen. Für eine Bewertung der kinetischen Stabilität der QAKs wurden die Reorganisationsenergien betrachtet. Hier haben sich größere Unterschiede zwischen den Kationen mit Mehrfachbindung und denen der anderen beiden Kategorien gezeigt. Erstere haben sehr niedrige Reorganisationsenergien und sind damit kinetisch instabil, während die anderen beiden Gruppen deutlich höhere Reorganisationsenergien aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Kationen mit Mehrfachbindung in der Regel nicht für die Verwendung in Leitsalzen geeignet sind, was durch experimentelle Befunde untermauert wird.<sup>[151]</sup> Ein Vergleich der Huang-Rhys-Faktoren stützt die Eignung der Reorganisationsenergie als Kriterium für die kinetische Stabilität und erhöht die Aussagekraft der Ergebnisse. Mithilfe experimenteller Daten wurde darüber hinaus festgestellt, dass keine allgemeingültige Aussage über die grundsätzliche Eignung der QAKs als Leitsalzkationen in einer beliebigen Reaktion getroffen werden kann. Augenscheinlich sind je nach Reaktion die thermodynamische und kinetische Komponente der Stabilität unterschiedlich wichtig, sodass jede Reaktion einzeln betrachtet werden muss. Insgesamt geht aus den Analysen

aber hervor, dass die Reduktion des Reaktionssubstrates entweder thermodynamisch oder kinetisch bevorzugt sein muss gegenüber der Reduktion eines QAK. Nur dann gilt dieses als stabil und somit im Hinblick auf die Nutzung in Leitsalzen als geeignet.

Da die Reorganisationsenergie als Kriterium für die kinetische Stabilität der QAKs nur einen Teil der Gesamtkinetik darstellt, müssen für eine genauere Analyse tiefergehende Untersuchungen durchgeführt werden. Eine Möglichkeit hierfür ist der direkte Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion der QAKs mit denen der Reduktion der Reaktionssubstrate in Form der zugehörigen Elektronen-Transferraten. Deren Berechnung wurde im Rahmen der Marcus-Theorie bereits in Abschnitt 2.1.4 beschrieben. Auf diese Weise würde die vollständige Kinetik der jeweiligen Reduktion erfasst werden, was zuverlässigere Aussagen über die Eignung der QAKs als Leitsalz kationen ermöglichen würde. Gemäß den Gleichungen 2.2 und 2.3 werden für diese Analyse zusätzlich zur Reorganisationsenergie auch die Gibbs-Reaktionsenergie und die elektronische Kopplung benötigt. Während sich die Gibbs-Reaktionsenergie einfach aus den bereits berechneten Gibbs-Energien der beteiligten Spezies ableiten lässt, sind für die elektronische Kopplung weitere Berechnungen erforderlich. Im Wesentlichen sind dies die Bestimmung der Übergangszustände der Reaktionen und deren zugehörigen Energien. Da bei elektrochemischen Reaktionen einer der Reaktionspartner durch eine Elektrode ersetzt wird, muss zusätzlich deren elektronische Struktur in Form der Fermi-Energie und der Fermi-Verteilung berücksichtigt werden. Demzufolge kommt der Wahl des Elektrodenmaterials, das in den bisherigen Untersuchungen außen vor blieb, bei solchen Untersuchungen eine große Bedeutung zu.<sup>[242]</sup> Für eine Bewertung solcher weiterführenden Untersuchungen wäre es sinnvoll, über weitere experimentelle Daten zu den bereits untersuchten Reaktionen zu verfügen. In diesen sollte im Vergleich zu den bisher vorliegenden Daten lediglich das Elektrodenmaterial variiert werden, sodass die Aussagekraft der Reaktionsraten bei der Nutzung verschiedener Elektroden direkt überprüft werden kann.

Neben den direkt mit der Stabilität der QAKs verknüpften Eigenschaften wurden auch andere für die Elektrochemie relevante Eigenschaften untersucht. Die berechneten Werte für diese Eigenschaften wurden zunächst einer Plausibilitätsprüfung unterzogen, um die Qualität der Daten zu überprüfen. Die Größenordnungen der Werte erwiesen sich dabei im Vergleich zu experimentellen oder Literaturdaten als schlüssig. Bei den elektronischen Eigenschaften der Kationen zeigten sich Unterschiede zwischen den Werten der QAKs aus den drei verschiedenen Kategorien, die sich anhand des Charakters der Grenz-MOs erklären lassen. So gibt es bei den Kationen mit Mehrfachbindung  $\pi$ -Orbitale, die im bindenden Fall energetisch höher und als antibindende Orbitale energetisch niedriger als ihre  $\sigma$ -Pendants liegen. Dies erklärt zum einen die Unterschiede in den HOMO- und LUMO-Energien zu den anderen beiden Kategorien, als auch den deutlich geringeren HOMO-LUMO-Abstand und die daraus resultierende geringere Stabilität gegenüber elektronischer Anregungen. Weiterhin wurde analysiert, wie sich die Eigenschaften der Kationen bei Reduktion ändern, wobei insbesondere die Unterschiede zwischen den drei Kategorien der QAKs betrachtet wurden. Im Falle des Dipolmoments ist größtenteils eine Verringerung des Wertes bei einer Reduktion zu beobachten, was mit den niedrigeren Ladungen der reduzierten QAKs konsistent ist. Bei den Energien der Grenzorbitale treten größere Unterschiede zwischen den drei Kategorien auf, die aus den unterschiedlich großen Veränderungen der elektronischen Strukturen bei der Besetzung eines zuvor unbesetzten MO im Rahmen einer Reduktion resultieren. Für alle Eigenschaften wurden außerdem die paarweisen Korrelationen betrachtet, um die

Beziehungen zwischen den Eigenschaften zu erkunden und Redundanzen zu identifizieren. Für zwei Gruppen von Eigenschaften – zum einen das Volumen, die Oberfläche und die molekulare Masse, welche alle die Molekülgröße beschreiben, zum anderen die beiden logPs mit trockenem bzw. nassem Octanol – wurden starke Korrelationen gefunden. Eine ausführlichere Analyse wurde in diesem Rahmen für das Reduktionspotential und die Reorganisationsenergie als wichtigste Parameter für die Stabilität der QAKs durchgeführt. Dabei wurden keine ausgeprägten Korrelationen mit anderen Eigenschaften gefunden, was die Wichtigkeit dieser beiden Größen erneut unterstreicht.

Um mithilfe der berechneten Eigenschaften und statistischen Methoden das voraussichtlich am besten geeignete QAK für den Einsatz als Leitsalz kation zu finden, musste zunächst ein Qualitätsmerkmal für die QAKs definiert werden. Hierfür wurde die mit dem jeweiligen Kation erzielte Ausbeute einer Reaktion gewählt. Auf Basis der berechneten Eigenschaften der QAKs wurde nun ein geeigneter Parameter gesucht, der den Verlauf der Ausbeuten widerspiegelt und somit die Qualität beschreibt. Zunächst wurde dafür eine PCA auf den Datensatz aller untersuchten QAKs angewendet. Unter Nutzung von drei PCs konnten über 75 % der Varianz des Datensatzes beibehalten werden, was für die weiteren Analysen als ausreichend angesehen wurde. Die Dimensionalität des Datensatzes konnte somit ohne allzu großen Informationsverlust reduziert werden. Im Rahmen der PCA wurde festgestellt, dass fast alle Eigenschaften für die Bildung der PCs von Bedeutung sind, was die Relevanz der für die Untersuchung ausgewählten Eigenschaften bestätigt. Die erste PC zeigt deutlich erkennbare Korrelationen mit den Ausbeuten von drei ausgewählten Beispielreaktionen, die in der Literatur untersucht wurden.<sup>[31,33,63]</sup> Daher ist eine grundsätzliche Eignung der PCs als Qualitätsmerkmal der QAKs für deren Nutzung in Leitsalzen gegeben. Für jede der Reaktionen wurde zusätzlich eine lineare Regression basierend auf den ersten beiden PCs durchgeführt, die grundsätzlich gut an die experimentellen Daten angepasst werden konnte und eine Vorhersage der Ausbeuten für die experimentell nicht genutzten Kationen ermöglicht. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass keine einheitliche Regressionsfunktion für alle Reaktionen existiert, sondern für jede Reaktion ein eigenes Modell benötigt wird. Um eine Verknüpfung der Datenpunkte der PCA mit den zugehörigen QAKs vorzunehmen und dadurch das zugehörige Kation zu einem Punkt in den PCA-Plots zu ermitteln, wurde ein HTML-basiertes Tool entwickelt. Mit diesem können die Struktur und die PubChem-CID des jeweiligen Kations direkt im Plot angezeigt werden. Zur besseren Orientierung können auch die in den drei experimentellen Studien genutzten Kationen entsprechend ihrer Ausbeute farblich hervorgehoben werden. Für dieses Tool bestehen noch Möglichkeiten zur zukünftigen Verbesserung. Eine sinnvolle Ergänzung wäre zum Beispiel, dass die vorhergesagten Ausbeuten für die QAKs in den Plots dargestellt werden, was die Auswahl von Kationen für die jeweilige Reaktion erleichtern würde. Darüber hinaus könnte die Möglichkeit geschaffen werden, experimentelle Daten zu Ausbeuten direkt einzulesen, sodass die Beschränkung auf die drei beispielhaft untersuchten Reaktionen aufgehoben wird und das Tool eine breitere Anwendung findet.

Die quantenchemische Berechnung der Eigenschaften der QAKs war aufgrund der Vielzahl an untersuchten Kationen mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Daher stellte sich die Frage, ob die Bestimmung eines Qualitätsmerkmals und Vorhersage der Ausbeuten in ähnlicher Weise auch mit einfacheren Methoden möglich ist. Dazu wurden insgesamt drei weitere Modelle entwickelt, die auf verschiedenen chemoinformatischen Deskriptoren, für deren Berechnung ein geringerer Aufwand erforderlich ist, basieren. Das Vorgehen bei der

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Entwicklung dieser Modelle entsprach dem des QC-Modells. So wurden ebenfalls zunächst eine PCA und anschließend lineare Regressionen mithilfe der PCs und der Ausbeuten der Beispielreaktionen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die chemoinformatischen Modelle im Allgemeinen schlechter als das QC-Modell auf die experimentellen Daten angepasst werden konnten. Da die zu den experimentellen Daten gehörenden QAKs auf den ersten beiden PCs dieser Modelle eng beieinander liegen, ergaben sich steile Gradienten für die vorhergesagten Ausbeuten. Dies führt bei vielen QAKs zu unrealistischen Vorhersagen – meist 0% oder 100% Ausbeute –, die nicht mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Ein Vergleich der Vorhersagen für vier zufällig ausgewählte Kationen bestätigt diesen Trend und zeigt somit, dass die chemoinformatischen Modelle mit einer gewissen Vorsicht zu behandeln sind.

Die vorgestellten Ergebnisse und die entwickelten Modelle bieten eine solide Grundlage, auf der die Wahl eines geeigneten QAK für die Nutzung in Leitsalzen erfolgen kann, lassen aber auch Raum für Verbesserungen und weiterführende Untersuchungen. Bislang basieren die Aussagen zur Eignung der Modelle für die Vorhersage der Ausbeuten auf drei verschiedenen Reaktionen, für die zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit geeignete experimentelle Daten vorlagen. Selbstverständlich gibt es in der organischen Elektrochemie noch viele weitere Reduktionen, die von einer Optimierung des Leitsalzes profitieren könnten. Da die drei berücksichtigten Reaktionen nicht als repräsentativ für all diese Reaktionen angesehen werden können, ist es sinnvoll, die Anwendbarkeit der Modelle auf weitere Reaktionen zu überprüfen. Hierzu sollten weitere experimentelle Studien durchgeführt werden, in denen für möglichst repräsentativ ausgewählte elektrochemische Reduktionen verschiedene QAKs im Leitsalz getestet werden und die jeweilige Ausbeute ermittelt wird. Die Einbeziehung dieser Daten in die Modelle würde – im Falle einer guten Anpassung – deren Belastbarkeit signifikant erhöhen. Sollten sich die experimentellen Daten unzureichend durch lineare Regressionen beschreiben lassen, müsste überprüft werden, ob andere Regressionstechniken, wie zum Beispiel polynomiale Regressionen, bessere Ergebnisse liefern. Dabei sollten im Sinne einer einheitlichen Vorgehensweise auch die bereits untersuchten Reaktionen erneut betrachtet werden.

Darüber hinaus wäre es wünschenswert, ein generelles Modell zur Vorhersage der Ausbeuten für eine beliebige Reduktion im Bereich der organischen Elektrochemie zu entwickeln, ohne dass für eine solche Vorhersage zunächst experimentelle Daten vorliegen müssen. Ein möglicher Ansatz bestünde darin, Klassifikationsparameter zu identifizieren, die eine Gruppierung elektrochemischer Reaktionen erlauben. Unter Nutzung dieser Parameter und der experimentellen Daten zu repräsentativ ausgewählten Reduktionen könnte es realisierbar sein, mithilfe fortgeschrittener Techniken aus dem Bereich des maschinellen Lernens – wie beispielsweise künstlichen neuronalen Netzen<sup>[243]</sup> – ein allgemein verwendbares Modell zu entwickeln. Diesem müssten dann lediglich die zu definierenden Parameter der durchzuführenden Reaktion übergeben werden, um eine Vorhersage der Ausbeute zu erhalten.

# A. Anhang: Rechentechnische Details

## A.1. Konformerensuche und Geometrieoptimierung

### A.1.1. Konvergenzkriterien der Vorooptimierung

Als Konvergenzkriterium für die SCF-Zyklen wurde in xTB eine maximale Energieänderung von  $1 \cdot 10^{-8} E_h$  festgelegt, die Geometrieoptimierung wurde beendet, wenn sich die Energie zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schritten um weniger als  $5 \cdot 10^{-8} E_h$  und der Gradient der Energie um weniger als  $5 \cdot 10^{-5} E_h a_0^{-1}$  änderte.

### A.1.2. Konvergenzkriterien und Parameter der Geometrieoptimierung

Die Geometrieoptimierungen wurden alle mit Orca durchgeführt. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde die RI-Methode, wie sie in Orca implementiert ist,<sup>[244]</sup> mit einer geeigneten Hilfsbasis<sup>[245]</sup> genutzt. Die Integration des Austausch-Korrelations-Potentials erfolgte mit dem DEFGRID2-Gitter.<sup>[246]</sup> Als Konvergenzkriterium für die SCF-Zyklen wurde eine maximale Energieänderung von  $1 \cdot 10^{-8} E_h$  und eine maximale Dichteänderung von  $1 \cdot 10^{-7}$  au festgelegt, für die Geometrieoptimierung betrug der Schwellenwert für die Energieänderung  $5 \cdot 10^{-6} E_h$ , für den Gradienten der Energie  $1 \cdot 10^{-4} E_h a_0^{-1}$  und für die Änderung der Koordinaten  $2 \cdot 10^{-3} a_0$ . Da bei einigen Kationen Probleme bei der Konvergenz des SCF-Verfahrens auftraten, wurde standardmäßig das in Orca implementierte Keyword *SlowConv* genutzt, welches für die Berechnung der Kohn-Sham-Matrix zunächst eine Dämpfung mit dem Faktor 0,85 aktiviert, wodurch nach einem Schritt im SCF-Verfahren die Konstruktion der neuen Matrix zu 85 % aus der vorherigen und nur zu 15 % aus der neu berechneten Matrix erfolgt. Während zu Beginn des SCF-Verfahrens zur Beschleunigung der Konvergenz zunächst die direkte Inversion des iterativen Subraums (DIIS)<sup>[247,248]</sup> genutzt wurde, wurde gegen Ende der Iterationen das SCF-Verfahren zweiter Ordnung (SOSCF)<sup>[249]</sup> aktiviert, welches ein näherungsweise quadratisch konvergentes Verfahren ist. Die Steuerung aller genannten Konvergenz-beschleunigenden Methoden erfolgte durch Orca automatisch nach internen Regeln. Im Falle einer nicht erfolgreichen Konvergenz der SCF-Prozedur wurde ein erneuter Anlauf mit dem Keyword *VerySlowConv* unternommen, welches die Dämpfung auf einen Wert von 0,92 erhöht und bei anhaltenden Problemen mit der Konvergenz das SCF-Verfahren mit durch Vertrauensbereiche erweiterter Hessematrix (TRAH)<sup>[250-252]</sup> startet.

## A.2. Berechnung der Eigenschaften

### A.2.1. Parameter der Berechnungen der elektronischen und elektrischen Eigenschaften

Die Berechnungen der elektronischen und elektrischen Eigenschaften wurden ebenfalls mit Orca durchgeführt. Die grundsätzlichen Einstellungen für das SCF-Verfahren entsprechen denen der Geometrieoptimierung, jedoch wurde nun das standardmäßige Verfahren von Orca zum Erreichen der Konvergenz genutzt, bei welchem die Dämpfung zu Beginn auf einen Faktor von 0,70 festgelegt ist, bevor sie später abgeschaltet wird.

### A.2.2. Konvergenzkriterien und Parameter der Berechnungen der allgemeinen und Lösungsspezifischen Eigenschaften

Die hier erwähnten Berechnungen wurden mit Turbomole durchgeführt. Zur Verringerung des Rechenaufwands wurde die RI-Näherung zum einen für die Coulomb-Integrale<sup>[253,254]</sup> genutzt, die weitreichenden Wechselwirkungen wurden dabei über eine Multipol-Näherung noch weiter beschleunigt (MARI-J),<sup>[255]</sup> zum anderen aber auch für die Austausch-Integrale,<sup>[256]</sup> wobei die Hilfsbasis def2-TZVP<sup>[245]</sup> verwendet wurde. Die Integration der Austausch-Korrelations-Potentiale erfolgte mit dem m4-Gitter.<sup>[254]</sup> Das SCF-Verfahren wurde über DIIS beschleunigt und mit einem Konvergenzkriterium von  $1 \cdot 10^{-6} E_h$  für die Energie durchgeführt. Zur Vermeidung von Problemen bei der Konvergenz des SCF-Verfahrens wurde eine Dämpfung genutzt, wobei die Wichtung der alten Kohn-Sham-Matrix im Verhältnis zur neuen automatisch durch Turbomole im Bereich zwischen 0,70 (entspricht einem Anteil von 41 %) und 0,05 (entspricht einem Anteil von 5 %) mit einer Schrittgröße von 0,05 variiert wurde. In schwierigen Fällen wurden die Grenzen für die Dämpfung auf 1,50 und 0,50 festgelegt. Für die Konstruktion der Kavität in der COSMO-Rechnung wurden eine unendliche Dielektrizitätskonstante für die Umgebung gewählt und tabellierte, optimierte Radien<sup>[123]</sup> für jedes Atom des Kations genutzt, um die Oberfläche als radienbasierte Isofläche zu definieren.

## A.3. Berechnungen für die reduzierten und oxidierten Kationen

Die genutzten Programme sowie die Parameter für die verschiedenen Berechnungen an den reduzierten und oxidierten Kationen entsprechen jeweils den bei den QAKs selbst verwendeten. Da bei einigen Turbomole-Rechnungen aufgrund der offenschaligen Systeme des reduzierten und oxidierten Kations Probleme beim SCF-Verfahren auftraten, wurden in solchen Fällen die Parameter für die Grenzen für die Variation der Dämpfung auf 2,00 und 0,10 festgelegt und zusätzlich die Orbitalenergien der geschlossenschaligen MOs um den Wert  $0,4 E_h$  abgesenkt, um die Konvergenz zu verbessern.

## B. Anhang: Analyse der Stabilität der Kationen

### B.1. Eigenschaften der Lösungsmittel

Tabelle B.1.: Reduktionspotentiale und Reorganisationsenergien der untersuchten Lösungsmittel

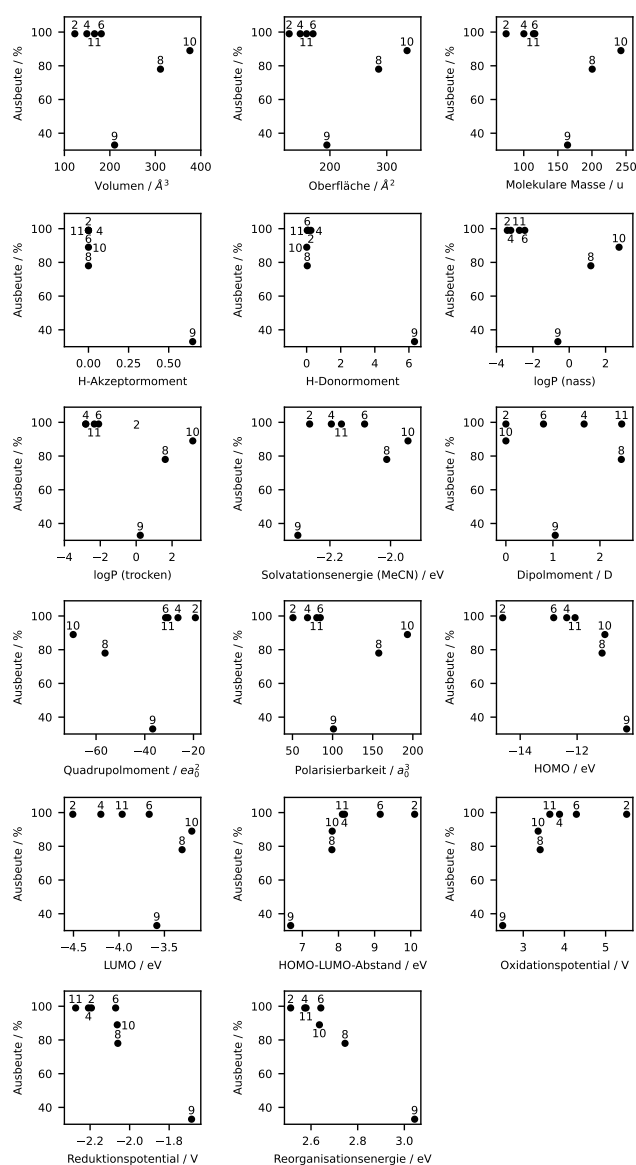
Lösungsmittel	$E_{\text{red}}^{\circ} / \text{V}$	$\lambda_{\text{i}} / \text{eV}$	$\lambda_{\text{o}} / \text{eV}$	$\lambda / \text{eV}$
Aceton	-3,21	0,65	1,36	2,01
Acetonitril	-3,55	1,05	1,51	2,55
Dichlormethan	-1,91	2,27	1,38	3,65
Dimethylacetamid	-3,80	1,10	1,20	3,30
Dimethylsulfoxid	-2,94	1,91	1,30	3,21
Ethanol	4,54	3,02	1,46	4,48
Hexafluorisopropanol	-1,99	3,32	1,15	4,47
Methanol	-3,80	2,55	1,65	4,20
Propylencarbonat	-3,43	1,58	1,23	2,80
Tetrahydrofuran	-3,30	2,44	1,29	3,74



# C. Anhang: Wahl des richtigen Leitsalzes

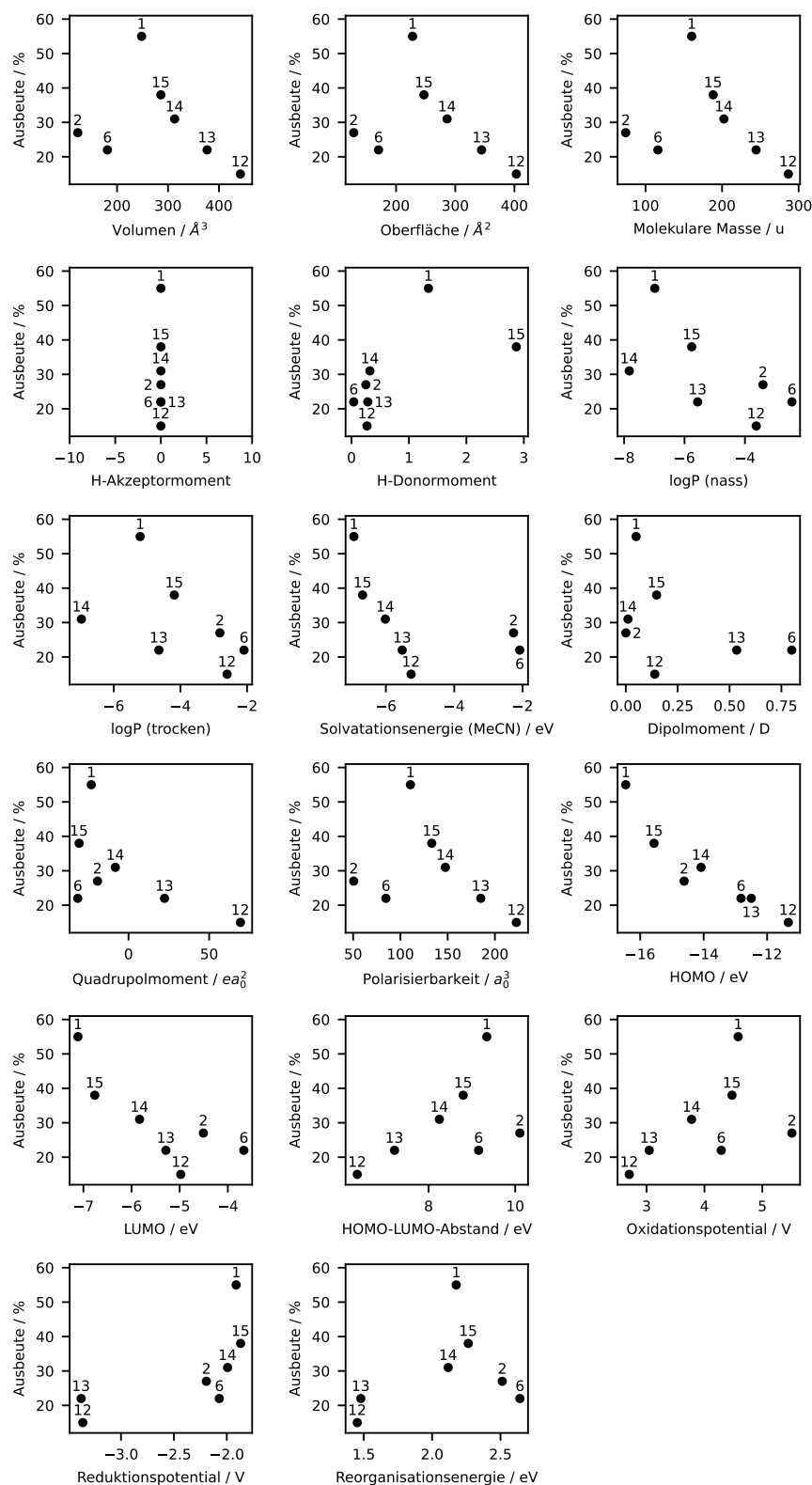
## C.1. Zusammenhang zwischen Eigenschaften der QAKs und den Ausbeuten

### C.1.1. Korrelation der Ausbeuten mit den Eigenschaften der QAKs



**Abbildung C.1.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (2) mit den verschiedenen Eigenschaften der QAKs. Die Datenpunkte sind gemäß Tabelle 2.2 nummeriert.

### C. Anhang: Wahl des richtigen Leitsalzes



**Abbildung C.2.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (3) mit den verschiedenen Eigenschaften der QAKs. Die Datenpunkte sind gemäß Tabelle 2.3 nummeriert.

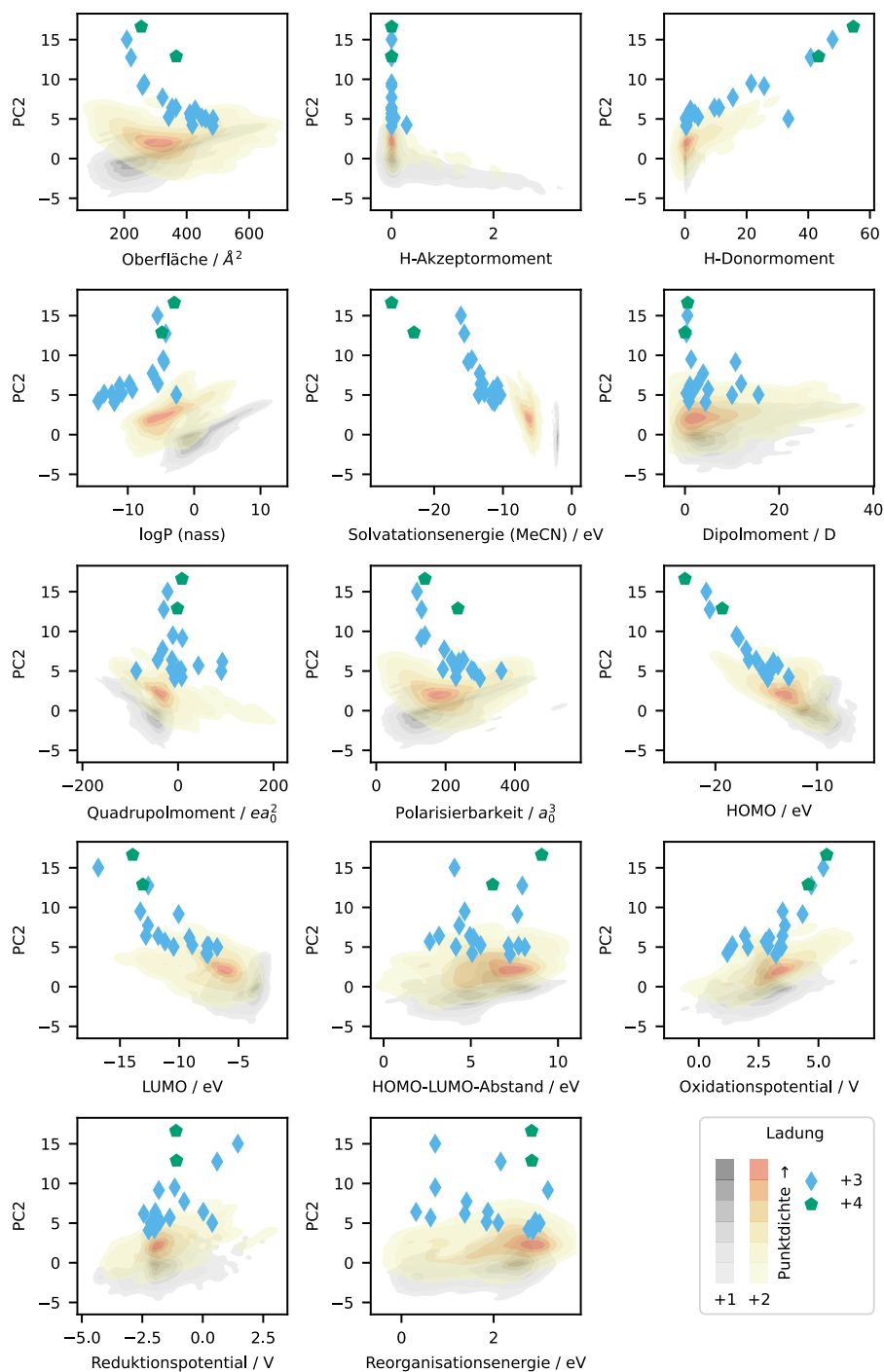
## C.1.2. Details der linearen Regression zwischen Ausbeuten und Eigenschaften

**Tabelle C.1.:** Parameter der linearen Fits zwischen den Ausbeuten und den Eigenschaften der QAKs für die Reaktionen (1) bis (3). Die Einheit der Parameter  $\beta_1$  ergeben sich unter Berücksichtigung der Einheit der jeweiligen Eigenschaft.

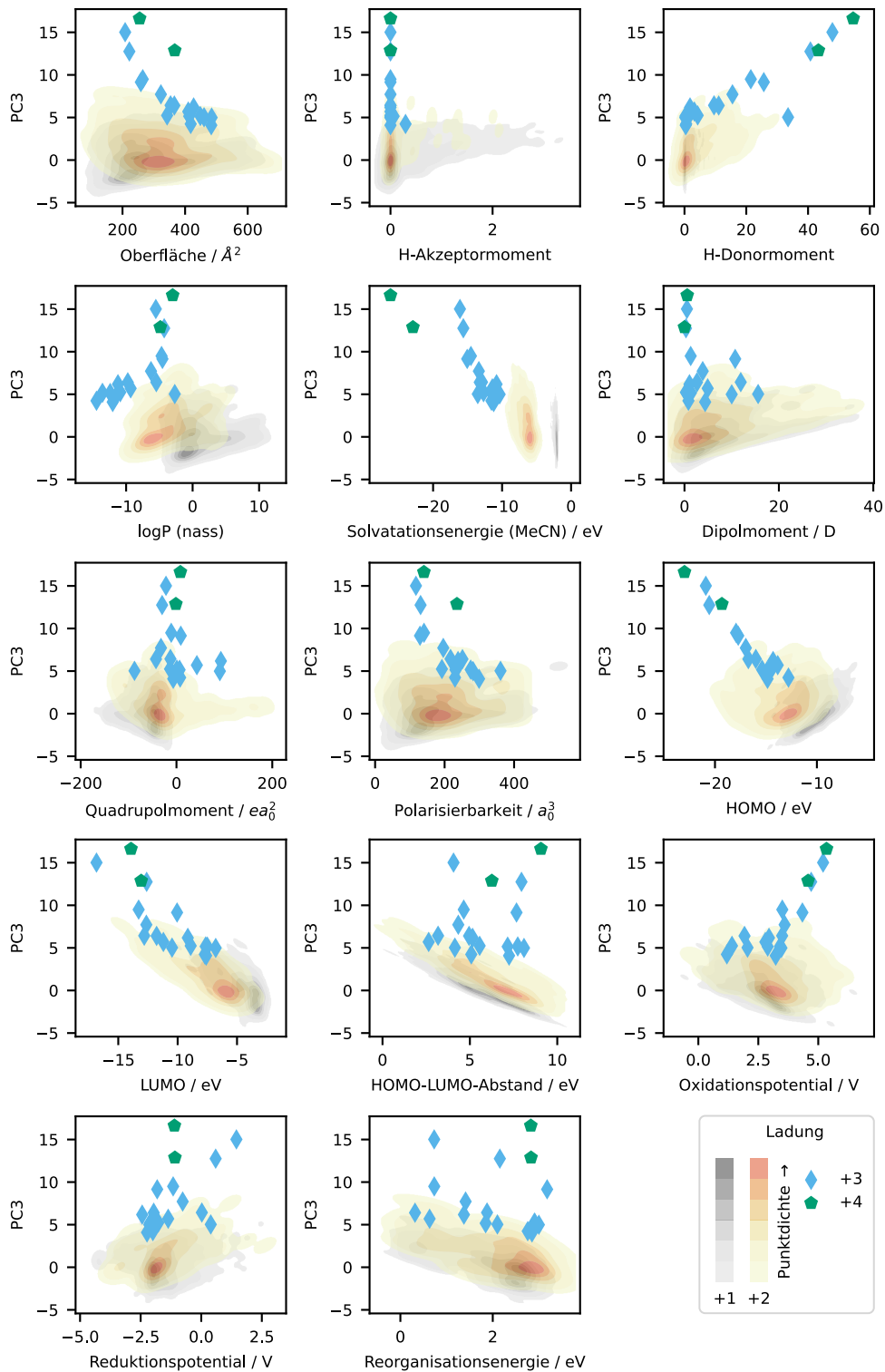
Eigenschaft	Reaktion (1)		Reaktion (2)		Reaktion (3)	
	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ / %/Einh.	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ / %/Einh.	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ / %/Einh.
Volumen ( $\text{\AA}^3$ )	-6,78	0,14	96,42	-0,06	38,29	-0,04
Oberfläche ( $\text{\AA}^2$ )	-10,36	0,16	97,19	-0,07	40,14	-0,05
Molekulare Masse (u)	-5,69	0,21	106,20	-0,16	37,61	-0,05
H-Akzeptormoment	24,73	0,00	92,43	-93,68	66,50	-193,52
H-Donormoment	35,06	-29,40	93,16	-9,68	21,46	7,93
logP (nass)	44,44	4,92	78,67	-3,75	6,67	-4,20
logP (trocken)	42,40	5,41	80,14	-4,35	12,07	-3,91
Solvatationsenergie (MeCN) (eV)	46,17	5,74	213,04	60,96	10,07	-3,61
Dipolmoment (D)	7,20	20,01	83,71	-0,62	32,36	-18,28
Quadrupolmoment ( $e a_0^{-2}$ )	-18,53	-1,50	94,12	0,29	27,41	-0,21
Polarisierbarkeit ( $a_0^3$ )	-11,61	0,34	94,48	-0,11	38,79	-0,08
HOMO (eV)	161,32	10,02	-59,23	-11,86	-66,78	-6,83
LUMO (eV)	78,60	11,16	4,38	-20,89	-19,31	-8,70
HOMO-LUMO-Abstand (eV)	206,54	-20,54	-55,01	16,61	-18,91	5,49
Oxidationspotential (V)	132,99	-25,48	10,90	18,80	-0,42	6,91
Reduktionspotential (V)	35,66	5,30	-164,17	-119,25	59,21	13,20
Reorganisationsenergie (eV)	-137,22	65,53	441,16	-133,56	7,84	9,48

## C.2. Informationen zum quantenchemischen PCA-Modell

### C.2.1. Korrelation von PC2 und PC3 mit den Eigenschaften der QAKs

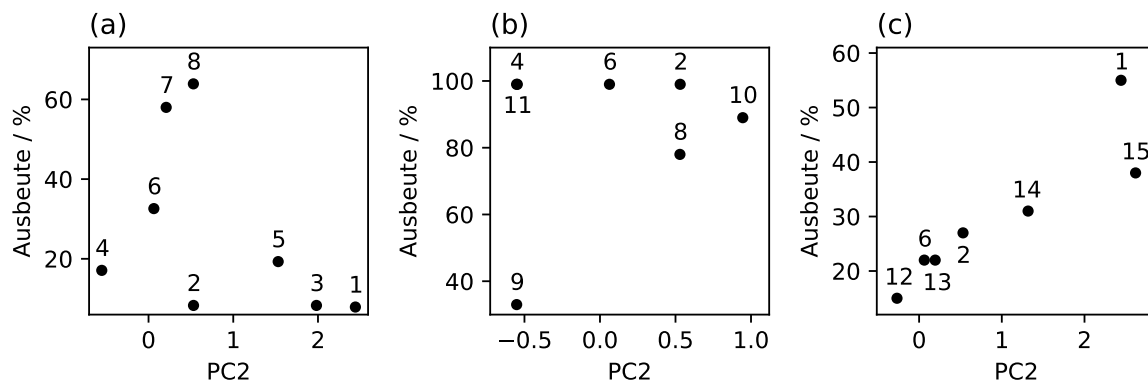


**Abbildung C.3.:** Korrelation von PC2 mit den einzelnen Eigenschaften. Für die QAKs mit Ladung +1 und +2 sind die Bereiche, in denen die zugehörigen Datenpunkte liegen, als Konturplot deren Wahrscheinlichkeitsdichte dargestellt. Die Farbskala gibt die Dichte an, wobei die eine dunklere Farbe für eine höhere Dichte steht. Die Punkte für die QAKs mit Ladung +3 und +4 sind aufgrund ihres geringen Anteils an den Datenpunkten direkt aufgetragen.

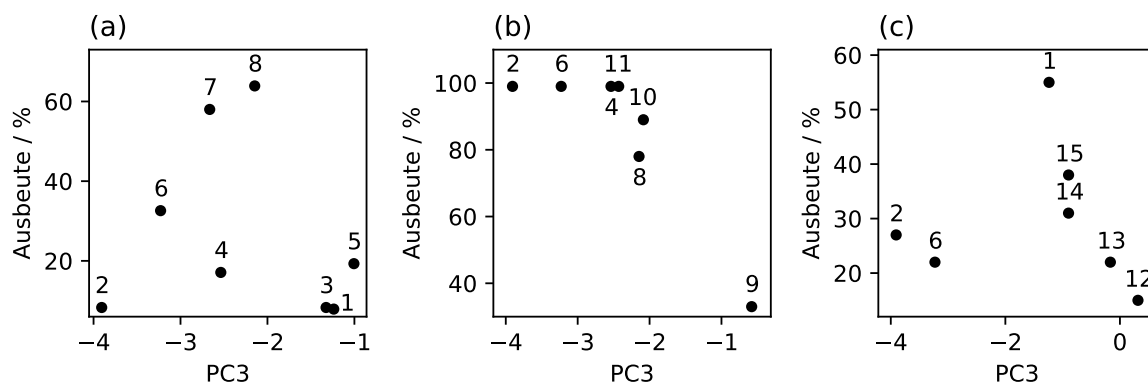


**Abbildung C.4.:** Korrelation von PC3 mit den einzelnen Eigenschaften. Für die QAKs mit Ladung +1 und +2 sind die Bereiche, in denen die zugehörigen Datenpunkte liegen, als Konturplot deren Wahrscheinlichkeitsdichte dargestellt. Die Farbskala gibt die Dichte an, wobei die eine dunklere Farbe für eine höhere Dichte steht. Die Punkte für die QAKs mit Ladung +3 und +4 sind aufgrund ihres geringen Anteils an den Datenpunkten direkt aufgetragen.

### C.2.2. Korrelation der Ausbeuten mit PC2 und PC3



**Abbildung C.5.:** Korrelation der Ausbeuten der Reaktionen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c) mit den Werten der QAKs für PC2. Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



**Abbildung C.6.:** Korrelation der Ausbeuten der Reaktionen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c) mit den Werten der QAKs für PC3. Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.

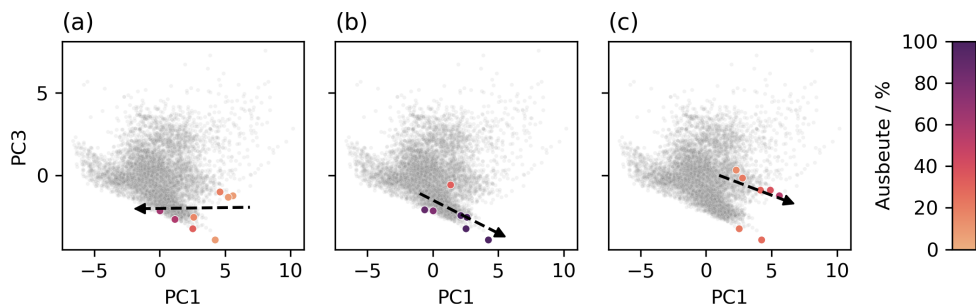
## C.2.3. Details der linearen Regression zwischen Ausbeuten und den einzelnen PCs

**Tabelle C.2.:** Parameter der linearen Fits zwischen den Ausbeuten und PC1 bis PC3 für die Reaktionen (1) bis (3).

Reaktion	PC	$\beta_0$	$\beta_1$	$R^2$
(1)	PC1	60,93	-10,44	0,85
(1)	PC2	35,15	-9,77	0,20
(1)	PC3	18,72	-3,64	0,03
(2)	PC1	75,95	5,23	0,13
(2)	PC2	84,59	9,23	0,06
(2)	PC3	36,38	-20,18	0,74
(2) ohne QAK Nr. 9	PC1	86,89	3,81	0,62
(2) ohne QAK Nr. 9	PC2	95,15	-8,16	0,33
(2) ohne QAK Nr. 9	PC3	73,86	-7,34	0,36
(3)	PC1	-6,69	9,67	0,86
(3)	PC2	19,88	10,27	0,82
(3)	PC3	29,53	-0,33	0,00

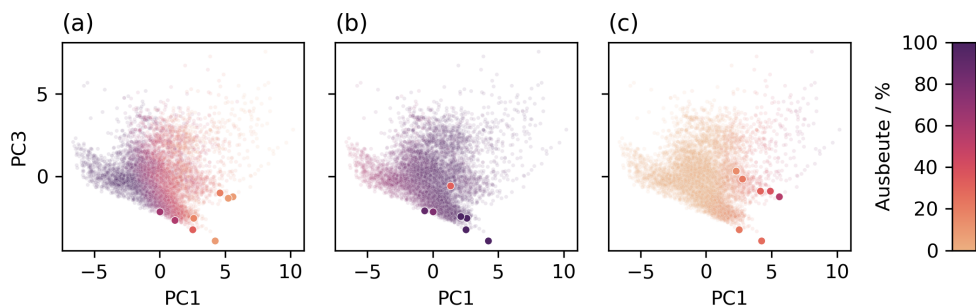
### C.3. Informationen zum QC-Modell zur Vorhersage der Ausbeuten

#### C.3.1. Trends der experimentellen Ausbeuten im PCA-Plot mit PC1 und PC3



**Abbildung C.7.:** PCA-Plot mit für alle QAKs mit PC1 und PC3. Die in den Reaktionen (1), (2) und (3) genutzten Kationen sind entsprechend ihrer Ausbeuten in (a), (b) und (c) eingefärbt, alle anderen QAKs sind grau dargestellt.

#### C.3.2. Vorhergesagte Ausbeuten im PCA-Plot mit PC1 und PC3



**Abbildung C.8.:** PCA-Plots für PC1 und PC3 mit Hervorhebung der QAKs aus den Beispielreaktionen. Alle QAKs sind entsprechend der über lineare Regression vorhergesagten Ausbeuten für die jeweilige Reaktion (1), (2) und (3) in (a), (b) und (c) eingefärbt. Die Datenpunkte der in den Reaktionen genutzten Kationen sind etwas vergrößert dargestellt und haben eine ihrer realen Ausbeute entsprechende Farbe.

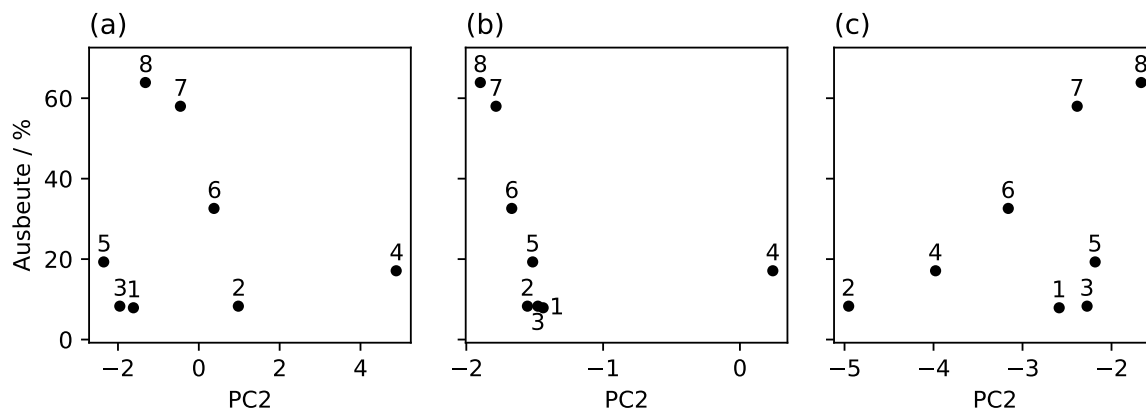
## C.4. Informationen zu den chemoinformatischen Modellen

### C.4.1. Deskriptoren der einzelnen Modelle

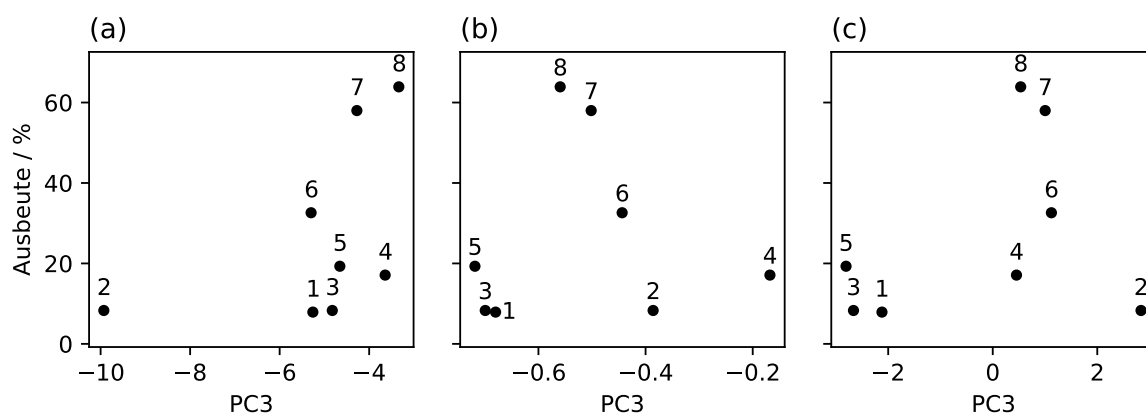
**Tabelle C.3.:** Übersicht über die verwendeten Deskriptoren aus dem RDKit-Programmpaket<sup>[178]</sup> in den drei chemoinformatischen Modellen

Modell	Deskriptoren
(1)	MaxAbsEStateIndex, <sup>[257]</sup> MinAbsEStateIndex, qed, <sup>[258]</sup> SPS, <sup>[239]</sup> MolWt, NumRadicalElectrons, MaxPartialCharge, MinPartialCharge, MaxAbsPartialCharge, FpDensityMorgan1, <sup>[259]</sup> FpDensityMorgan3, BCUT2D_MWHI, <sup>[260]</sup> BCUT2D_MWLOW, BCUT2D_CHGHI, BCUT2D_CHGLO, BCUT2D_LOGPHI, BCUT2D_LOGPLOW, BCUT2D_MRHI, BCUT2D_MRLOW, AvgIpc, <sup>[261]</sup> BalabanJ, <sup>[262]</sup> BertzCT, <sup>[263]</sup> Chi3n, <sup>[264]</sup> HallKierAlpha, <sup>[264]</sup> Ipc, <sup>[261]</sup> Kappa3, <sup>[264]</sup> PEOE_VSA1, <sup>[265]</sup> PEOE_VSA10, PEOE_VSA11, PEOE_VSA12, PEOE_VSA13, PEOE_VSA14, PEOE_VSA2, PEOE_VSA3, PEOE_VSA4, PEOE_VSA5, PEOE_VSA6, PEOE_VSA7, PEOE_VSA8, PEOE_VSA9, SMR_VSA1, <sup>[265]</sup> SMR_VSA10, SMR_VSA2, SMR_VSA3, SMR_VSA4, SMR_VSA5, SMR_VSA6, SMR_VSA7, SMR_VSA8, SMR_VSA9, SlogP_VSA1, <sup>[265]</sup> SlogP_VSA10, SlogP_VSA11, SlogP_VSA12, SlogP_VSA3, SlogP_VSA4, SlogP_VSA7, SlogP_VSA8, SlogP_VSA9, TPSA, <sup>[266]</sup> EState_VSA1, <sup>[267]</sup> EState_VSA10, EState_VSA11, EState_VSA2, EState_VSA3, EState_VSA4, EState_VSA5, EState_VSA6, EState_VSA7, EState_VSA8, EState_VSA9, VSA_EState1, <sup>[267]</sup> VSA_EState2, VSA_EState3, VSA_EState4, VSA_EState5, VSA_EState6, VSA_EState8, VSA_EState9, FractionCSP3, <sup>[268]</sup> NHOHCount, NOCount, NumAliphaticCarbocycles, NumAliphaticHeterocycles, NumAliphaticRings, NumAromaticHeterocycles, NumAromaticRings, NumHAcceptors, NumHDonors, NumRotatableBonds, RingCount, f, <sup>[269]</sup> cl, br, i, p, an, cn, ao, co, adb, ctv, atv, aqv, cdv, cqv, r3, r4, r5, r6, r7, r8, r9, PMI1, PMI2, NPR1, <sup>[238]</sup> NPR2, InertialShapeFactor, <sup>[270]</sup> SphericityIndex, PBF <sup>[271]</sup>
(2)	NumValenceElectrons, NumRadicalElectrons, NumAliphaticCarbocycles, NumAliphaticHeterocycles, NumAliphaticRings, NumAromaticCarbocycles, NumAromaticHeterocycles, NumHAcceptors, NumHDonors, NumHeteroatoms, TPSA, FractionCSP3, RingCount
(3)	MaxEStateIndex, MinEStateIndex, MolWt, NumRadicalElectrons, MaxPartialCharge, MinPartialCharge, FpDensityMorgan3, AvgIpc, BalabanJ, BertzCT, HallKierAlpha, PEOE_VSA1, PEOE_VSA10, PEOE_VSA11, PEOE_VSA12, PEOE_VSA13, PEOE_VSA14, PEOE_VSA2, PEOE_VSA3, PEOE_VSA4, PEOE_VSA5, PEOE_VSA6, PEOE_VSA7, PEOE_VSA8, PEOE_VSA9, NumHAcceptors, NumHDonors, PMI1, PMI2, NPR1, NPR2, InertialShapeFactor, SphericityIndex, PBF

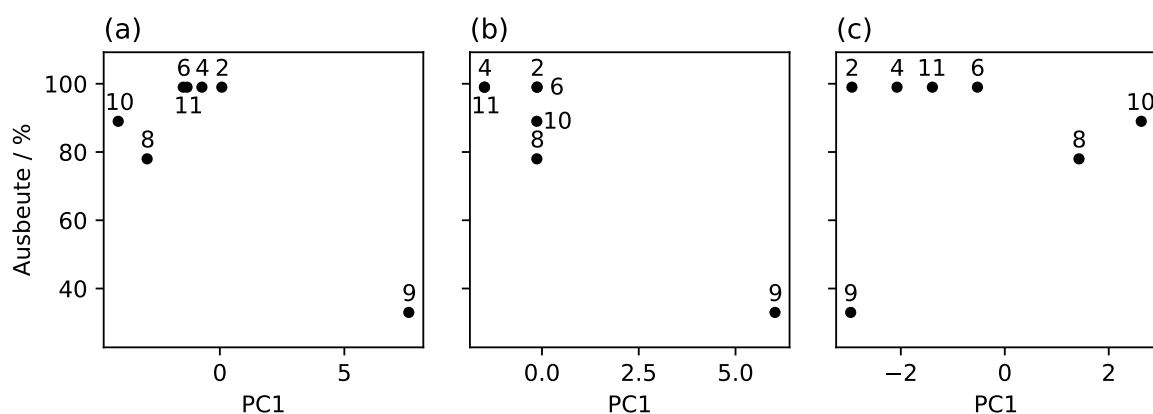
### C.4.2. Korrelation der Ausbeuten mit den PCs



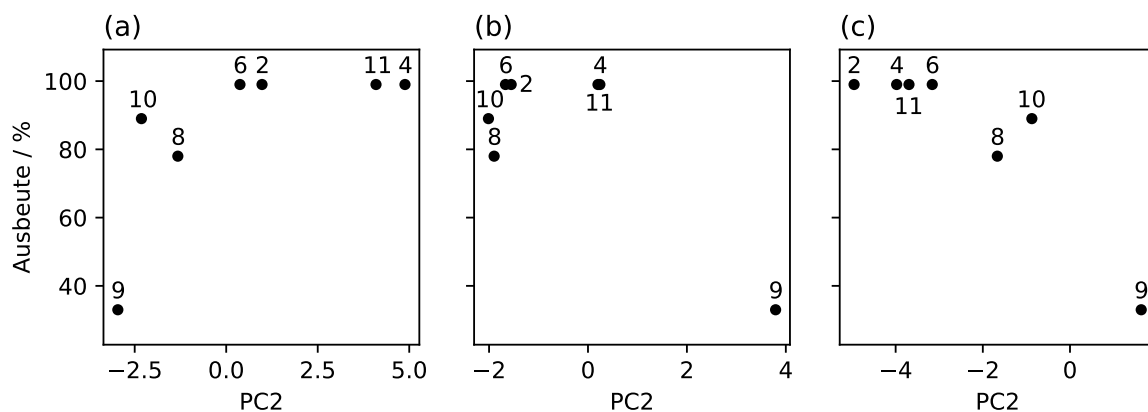
**Abbildung C.9.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (1) mit PC2 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



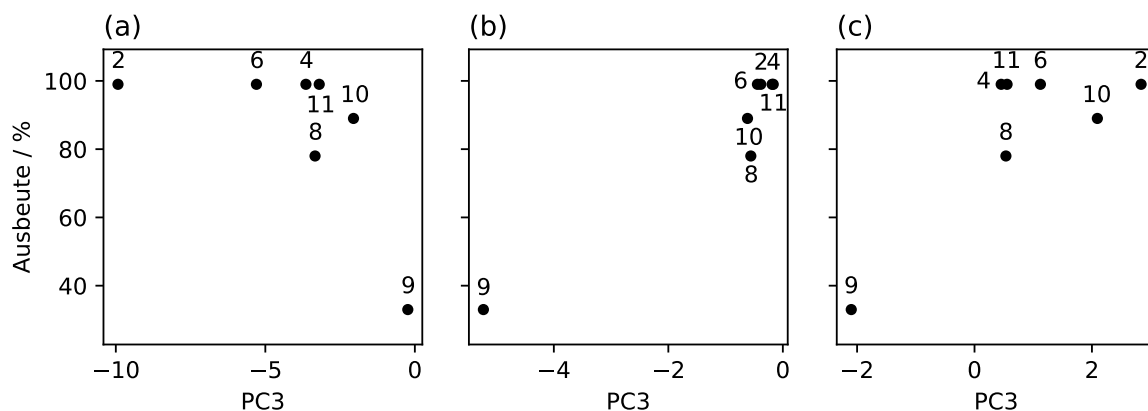
**Abbildung C.10.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (1) mit PC3 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



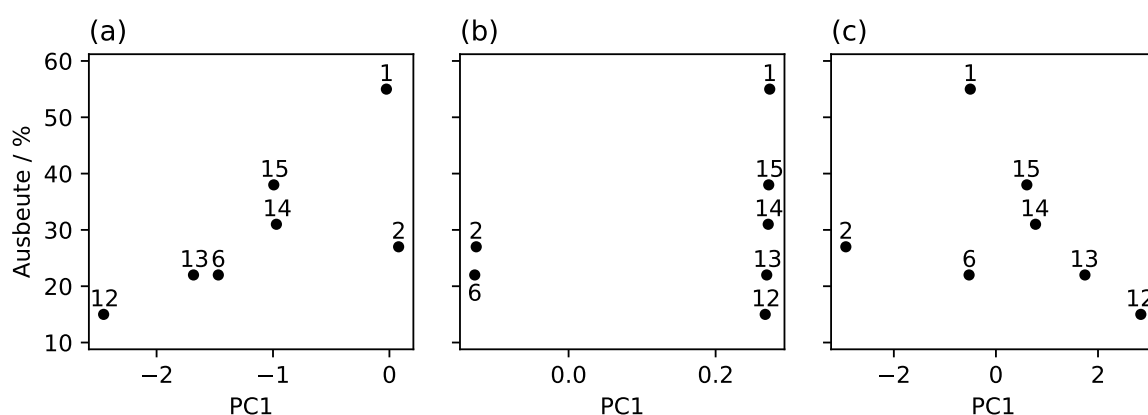
**Abbildung C.11.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (2) mit PC1 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



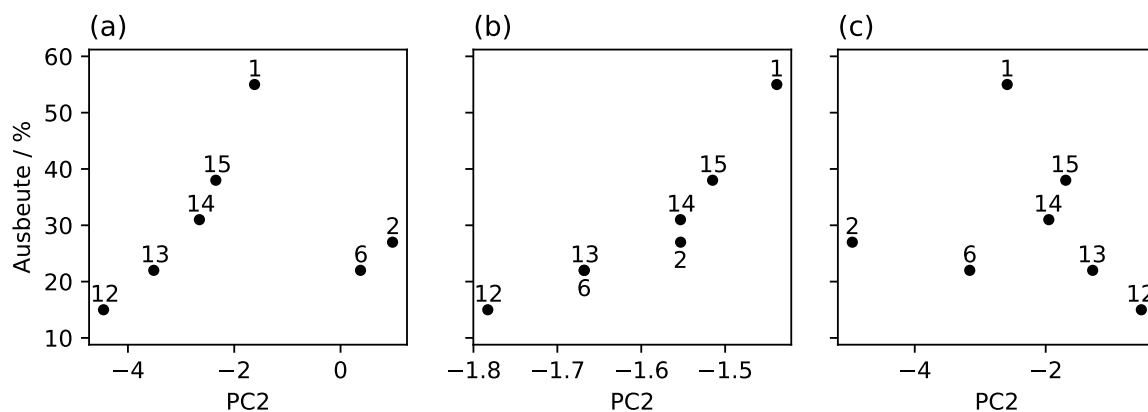
**Abbildung C.12.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (2) mit PC2 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



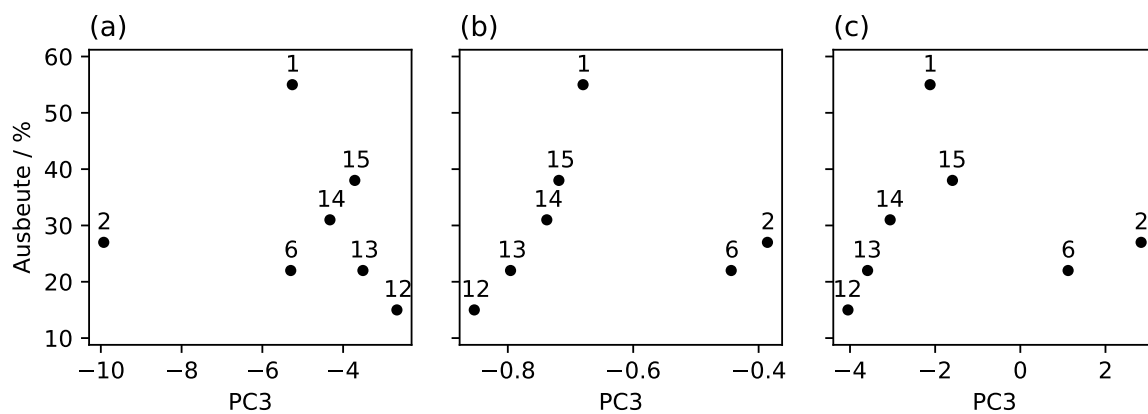
**Abbildung C.13.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (2) mit PC3 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



**Abbildung C.14.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (3) mit PC1 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



**Abbildung C.15.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (3) mit PC2 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.



**Abbildung C.16.:** Korrelation der Ausbeuten von Reaktion (3) mit PC3 aus den chemoinformatischen Modellen (1) in (a), (2) in (b) und (3) in (c). Die Nummerierung der Datenpunkte entspricht den laufenden Nummern aus den Tabellen 2.1 bis 2.3.

## C.4.3. Details der linearen Regression zwischen Ausbeuten und den einzelnen PCs

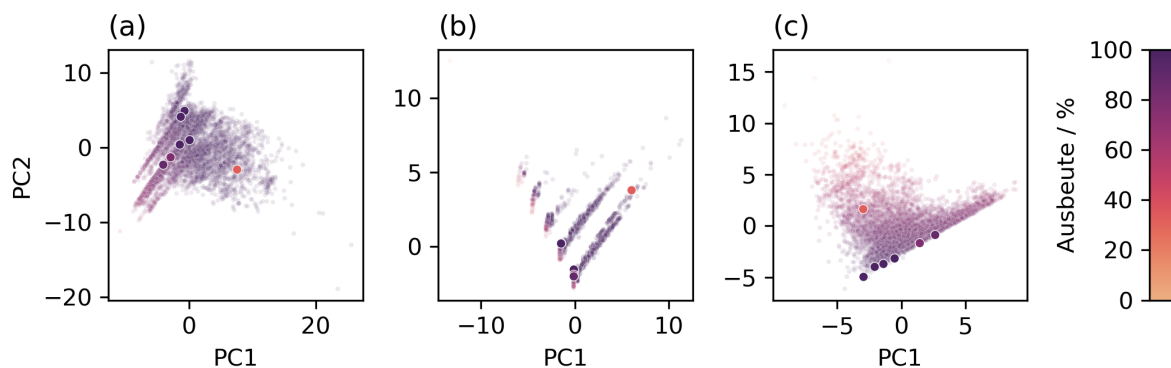
**Tabelle C.4.:** Parameter der linearen Fits zwischen den Ausbeuten und den einzelnen PCs für die Reaktionen (1) bis (3) in den chemoinformatischen Modellen (1) bis (3).

Reaktion	PC	Modell	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ / %	$R^2$
(1)	PC1	(1)	5,43	-20,79	0,96
(1)	PC1	(2)	26,60	-2,18	0,00
(1)	PC1	(3)	32,17	10,63	0,44
(1)	PC2	(1)	26,73	-1,09	0,01
(1)	PC2	(2)	8,71	-13,14	0,15
(1)	PC2	(3)	57,17	10,43	0,25
(1)	PC3	(1)	54,80	5,41	0,24
(1)	PC3	(2)	30,06	6,03	0,00
(1)	PC3	(3)	27,69	3,72	0,12
(2)	PC1	(1)	83,08	-5,09	0,63
(2)	PC1	(2)	88,39	-9,00	0,91
(2)	PC1	(3)	86,89	2,09	0,03
(2)	PC2	(1)	82,28	5,36	0,45
(2)	PC2	(2)	81,50	-8,82	0,57
(2)	PC2	(3)	61,97	-9,72	0,81
(2)	PC3	(1)	65,53	-4,96	0,39
(2)	PC3	(2)	98,97	12,75	0,93
(2)	PC3	(3)	75,31	12,52	0,64
(3)	PC1	(1)	41,50	10,71	0,53
(3)	PC1	(2)	26,85	20,02	0,09
(3)	PC1	(3)	30,70	-2,44	0,12
(3)	PC2	(1)	32,19	1,16	0,03
(3)	PC2	(2)	198,08	105,25	0,85
(3)	PC2	(3)	25,98	-1,74	0,04
(3)	PC3	(1)	26,35	-0,74	0,02
(3)	PC3	(2)	31,37	2,07	0,00
(3)	PC3	(3)	30,12	0,08	0,00

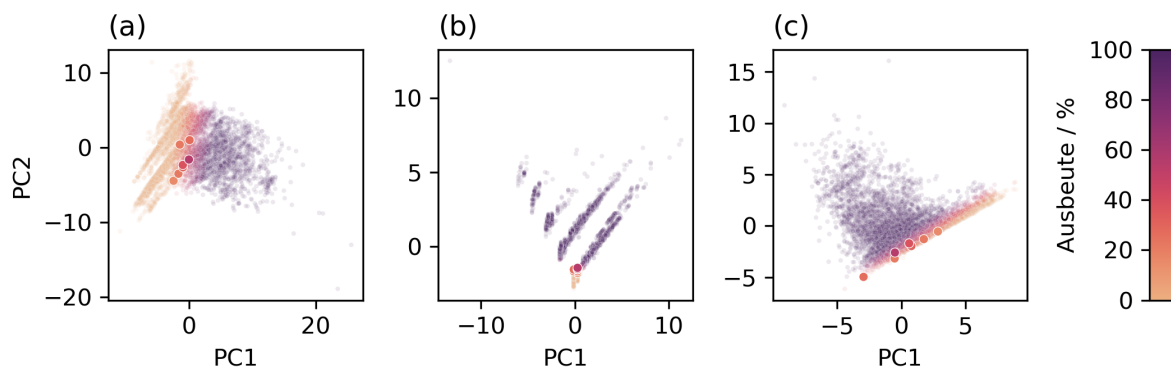
#### C.4.4. Vorhergesagte Ausbeuten im PCA-Plot für Reaktion (2) und (3)

**Tabelle C.5.:** Parameter für die linearen Regressionen der Ausbeuten von Reaktion (2) und (3) in Abhängigkeit von PC1 und PC2 der drei Modelle (1) bis (3). Das Modell QC ist das in Abschnitt 6.3 genutzte quantenchemische Modell.

Reaktion	Modell	$\beta_0$ / %	$\beta_1$ (PC1) / %	$\beta_2$ (PC2) / %	$R^2$
(2)	QC	88,62	3,21	-3,89	0,68
(2)	(1)	97,70	2,86	0,99	0,58
(2)	(2)	159,02	45,57	34,70	0,65
(2)	(3)	78,60	0,47	-5,06	0,59
(3)	QC	1,32	6,63	3,59	0,88
(3)	(1)	40,28	16,17	-3,75	0,71
(3)	(2)	192,31	14,45	103,06	0,89
(3)	(3)	146,79	-37,60	45,92	0,85



**Abbildung C.17.:** PCA-Plots für PC1 und PC2 der drei chemoinformatischen Modelle mit Hervorhebung der QAKs aus Reaktion (2). Alle QAKs sind entsprechend der über lineare Regression vorhergesagten Ausbeuten im Rahmen des jeweiligen Modells (1), (2) und (3) in (a), (b) und (c) eingefärbt. Die Datenpunkte der in der Reaktion genutzten Kationen sind etwas vergrößert dargestellt und haben eine ihrer realen Ausbeute entsprechende Farbe.



**Abbildung C.18.:** PCA-Plots für PC1 und PC2 der drei chemoinformatischen Modelle mit Hervorhebung der QAKs aus Reaktion (3). Alle QAKs sind entsprechend der über lineare Regression vorhergesagten Ausbeuten im Rahmen des jeweiligen Modells (1), (2) und (3) in (a), (b) und (c) eingefärbt. Die Datenpunkte der in der Reaktion genutzten Kationen sind etwas vergrößert dargestellt und haben eine ihrer realen Ausbeute entsprechende Farbe.



# Literatur

- [1] M. Poliakoff, P. Licence, *Nature* **2007**, *450*, 810–812.
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **2000**, 135 S.
- [3] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [4] A. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*, 2. Aufl., CRC Press, Hoboken, **2010**, 587 S.
- [5] J. H. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1–8.
- [6] R. Noyori, *Chem. Commun.* **2005**, 1807–1811.
- [7] D. J. C. Constable, P. J. Dunn, J. D. Hayler, G. R. Humphrey, J. L. Leazer, Jr., R. J. Linderman, K. Lorenz, J. Manley, B. A. Pearlman, A. Wells, A. Zaks, T. Y. Zhang, *Green Chem.* **2007**, *9*, 411–420.
- [8] B. A. Frontana-Uribe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099–2119.
- [9] A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619.
- [10] D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12386–12400.
- [11] M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4149–4155.
- [12] M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319.
- [13] S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018–6041.
- [14] S. B. Beil, D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14750–14759.
- [15] D. M. Heard, A. J. J. Lennox, *Angew Chem Int Ed* **2020**, *59*, 18866–18884.
- [16] C. Kingston, M. D. Palkowitz, Y. Takahira, J. C. Vantourout, B. K. Peters, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 72–83.
- [17] T. Wirtanen, T. Prenzel, J.-P. Tessonnier, S. R. Waldvogel, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 10241–10270.
- [18] W. Schmickler, *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24*, 2175–2176.
- [19] B. B. Damaskin, O. A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1317–1334.
- [20] R. Parsons, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 813–826.
- [21] C.-P. Hsu, L. Hammarström, M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **2022**, *157*, 20401.
- [22] R. Kurchin, V. Viswanathan, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 134706.
- [23] E. Santos, W. Schmickler, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 10581–10598.

- [24] S. Ghosh, A. V. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 2917–2925.
- [25] J. Mack, D. Fulmer, S. Stofel, N. Santos, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1041–1043.
- [26] E. Sato, M. Fujii, K. Mitsudo, S. Suga, *ChemElectroChem* **2024**, *11*, e202300499.
- [27] S. Wu, J. Huang, L. Kang, Y. Zhang, K. Yuan, *Org. Lett.* **2024**, *26*, 763–768.
- [28] H. Zhou, R. Fan, J. Yang, X. Sun, X. Liu, X.-C. Wang, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 14536–14543.
- [29] A. K. Buckley, M. Lee, T. Cheng, R. V. Kazantsev, D. M. Larson, W. A. Goddard Iii, F. D. Toste, F. M. Toma, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7355–7364.
- [30] G. A. Tsirlina, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 1833–1845.
- [31] J. Kulisch, M. Nieger, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5564–5567.
- [32] F. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 379–388.
- [33] C. Edinger, V. Grimaudo, P. Broekmann, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1018–1022.
- [34] F. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 760–781.
- [35] G. Gritzner, *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 757–762.
- [36] W. A. Arnold, A. Blum, J. Branyan, T. A. Bruton, C. C. Carignan, G. Cortopassi, S. Datta, J. DeWitt, A.-C. Doherty, R. U. Halden, H. Harari, E. M. Hartmann, T. C. Hrubec, S. Iyer, C. F. Kwiatkowski, J. LaPier, D. Li, L. Li, J. G. Muñiz Ortiz, A. Salamova, T. Schettler, R. P. Seguin, A. Soehl, R. Sutton, L. Xu, G. Zheng, *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57*, 7645–7665.
- [37] F. Bureš, *Top. Curr. Chem.* **2019**, *377*, 14.
- [38] G. H. Lane, *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 513–528.
- [39] J. D. Littlehailes, B. J. Woodhall, *Discuss. Faraday Soc.* **1968**, *45*, 187–192.
- [40] M. P. S. Mousavi, S. Kashefolgheta, A. Stein, P. Bühlmann, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, H74–H80.
- [41] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2684–2688.
- [42] G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1325–1332.
- [43] H. O. House, E. Feng, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2371–2375.
- [44] D. Frey, K. C. Neyerlin, M. A. Modestino, *React. Chem. Eng.* **2023**, *8*, 323–331.
- [45] C. R. Hicks, *Fundamental Concepts in the Design of Experiments*, 2. Aufl., Holt, Rinehart and Winston, New York, **1973**, 349 S.
- [46] R. Lee, *Chem. Ing. Tech.* **2019**, *91*, 191–200.
- [47] M. Dörr, M. M. Hielscher, J. Proppe, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 2621–2629.
- [48] H. Chen, E. Kätelhön, R. G. Compton, *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, *38*, 101214.
- [49] T. Fuchigami, S. Inagi, M. Atobe, *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices*, Wiley, Chichester, **2015**, 226 S.

- [50] D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2. Aufl., Springer, Dordrecht, **1993**, 672 S.
- [51] *Organic Electrochemistry: Revised and Expanded*, 5. Aufl., (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, **2015**, 1712 S.
- [52] T. Teetz, *Experimentelle Elektrochemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**, 304 S.
- [53] H. Baumgärtel, *Electrochemistry: A Guide for Newcomers*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2019**, 230 S.
- [54] L. G. Gombos, J. Nikl, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2024**, *11*, e202300730.
- [55] K. Jackowska, P. Krysiński, *Applied Electrochemistry*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2020**, 280 S.
- [56] H. Helmholtz, *Ann. Phys.* **1879**, *243*, 337–382.
- [57] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457–468.
- [58] D. L. Chapman, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25*, 475–481.
- [59] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508–516.
- [60] D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441–501.
- [61] P. N. Pintauro, J. R. Bontha, *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 799–804.
- [62] A. K. Buckley, T. Cheng, M. H. Oh, G. M. Su, J. Garrison, S. W. Utan, C. Zhu, F. D. Toste, W. A. Goddard, F. M. Toma, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9034–9042.
- [63] F. Mast, M. M. Hielscher, T. Wirtanen, M. Erichsen, J. Gauss, G. Diezemann, S. R. Waldvogel, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 15119–15129.
- [64] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
- [65] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599–610.
- [66] C.-P. Hsu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 21630–21641.
- [67] J. Grimshaw, *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2000**, 401 S.
- [68] M. C. Henstridge, E. Laborda, N. V. Rees, R. G. Compton, *Electrochim. Acta* **2012**, *84*, 12–20.
- [69] J. F. Coetzee, J. J. Campion, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2513–2517.
- [70] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2001**, 833 S.
- [71] C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, *251*, 919–922.
- [72] N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 962–972.
- [73] Y. Zeng, R. B. Smith, P. Bai, M. Z. Bazant, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *735*, 77–83.
- [74] R. E. Bangle, J. Schneider, D. T. Conroy, B. M. Aramburu-Trošelj, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14940–14946.
- [75] A. Klamt, *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2005**, 234 S.

- [76] J. Sangster, *Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry*, Wiley, Chichester, New York, **1997**, 170 S.
- [77] M. M. Miller, S. P. Wasik, G.-L. Huang, W.-Y. Shiu, D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 522–529.
- [78] D. Mackay, A. K. D. Celsie, J. M. Parnis, *Environ. Rev.* **2016**, *24*, 101–113.
- [79] A. Zangwill, *Modern Electrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, **2013**, 977 S.
- [80] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 5. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2006**, 530 S.
- [81] Y. L. Knunyants, N. S. Vyazankin, *Russ Chem Bull* **1957**, *6*, 253–256.
- [82] M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 215–222.
- [83] M. C. Schopohl, C. Siering, O. Kataeva, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2620–2623.
- [84] C. Edinger, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 5144–5148.
- [85] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1. republizierte Aufl., Dover Publications, Mineola, **1996**, 466 S.
- [86] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, Chichester, Hoboken, Oxford, **2017**, 638 S.
- [87] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [88] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley, Weinheim, **2001**, 293 S.
- [89] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [90] L. H. Thomas, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542–548.
- [91] E. Fermi, *Z. Physik* **1928**, *48*, 73–79.
- [92] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2004**, 596 S.
- [93] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [94] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [95] J. Klimeš, A. Michaelides, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.
- [96] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [97] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [98] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [99] A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *36*, 599–609.
- [100] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [101] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657–2664.
- [102] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [103] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939–947.

- [104] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [105] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [106] J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 64104.
- [107] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554–8560.
- [108] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [109] M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205735.
- [110] W. C. Davidon, *SIAM J. Optim.* **1991**, *1*, 1–17.
- [111] *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, (Hrsg.: K. P. Lawley), Wiley, Chichester, **1987**, 556 S.
- [112] *Modern Electronic Structure Theory*, (Hrsg.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapur, **1995**, 721 S.
- [113] F. Eckert, P. Pulay, H.-J. Werner, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1473–1483.
- [114] *Encyclopedia of Computational Chemistry*, (Hrsg.: P. v. R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1998**, 3429 S.
- [115] A. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2013**, 340 S.
- [116] L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Waltham, San Diego, **2014**, 1037 S.
- [117] H. Hellmann in *Hans Hellmann: Einführung in die Quantenchemie: Mit biografischen Notizen von Hans Hellmann jr.* (Hrsg.: D. Andrae), Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**, S. 19–376.
- [118] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340–343.
- [119] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, **1962**, 641 S.
- [120] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [121] J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9312–9320.
- [122] J. M. Herbert, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1519.
- [123] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [124] A. Klamt, F. Eckert, *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *172*, 43–72.
- [125] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [126] F. Eckert, A. Klamt, *AIChE J.* **2002**, *48*, 369–385.
- [127] *Reference Manual – BIOVIA COSMOtherm 2020*, Vélizy-Villacoublay: Dassault Systèmes, **2019**.
- [128] Y. Fu, L. Liu, H.-Z. Yu, Y.-M. Wang, Q.-X. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7227–7234.
- [129] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [130] S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 2847–2862.

- [131] A. Laio, M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 12562–12566.
- [132] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [133] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **2021**, *11*, e1493.
- [134] P. Pracht, S. Grimme, C. Bannwarth, F. Bohle, S. Ehlert, G. Feldmann, J. Gorges, M. Müller, T. Neudecker, C. Plett, S. Spicher, P. Steinbach, P. A. Wesolowski, F. Zeller, *J. Chem. Phys.* **2024**, *160*, 114110.
- [135] S. Grimme, C. Bannwarth, S. Dohm, A. Hansen, J. Pisarek, P. Pracht, J. Seibert, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14763–14769.
- [136] H. Neugebauer, F. Bohle, M. Bursch, A. Hansen, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 7166–7176.
- [137] E. Hruska, A. Gale, F. Liu, *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 1096–1108.
- [138] S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955–966.
- [139] L. Yan, Y. Lu, X. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5529–5536.
- [140] T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, M. Okumura, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2974–2980.
- [141] H. Kobayashi, T. Miura, Y. Shimodaira, A. Kudo, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1176–1177.
- [142] D. G. Truhlar, C. J. Cramer, A. Lewis, J. A. Bumpus, *J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 596–604.
- [143] J. Wang, S. Yang, Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *739*, 136948.
- [144] M. Isegawa, F. Neese, D. A. Pantazis, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 2272–2284.
- [145] *A Dictionary of Earth Sciences*, 3. Aufl., (Hrsg.: M. Allaby), Oxford University Press, Oxford, **2008**, 654 S.
- [146] Y.-H. Tian, G. S. Goff, W. H. Runde, E. R. Batista, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11943–11952.
- [147] H. Maeshima, H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, I. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, G7–G14.
- [148] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, G.-J. Witkamp, *Green Chem.* **2006**, *8*, 241–245.
- [149] S. Ghosh, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1–5.
- [150] A. M. Limaye, W. Ding, A. P. Willard, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 114706.
- [151] F. Mast, M. M. Hielscher, E. Plut, J. Gauss, G. Diezemann, S. R. Waldvogel, *J. Phys. Chem. B* **2025**, *129*, 6241–6252.
- [152] K. Huang, A. Rhys, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *204*, 406–423.
- [153] M. Bixon, J. Jortner in *Advances in Chemical Physics*, Bd. 106, (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, New York, **1999**, S. 35–202.
- [154] M. S. Barclay, J. S. Huff, R. D. Pensack, P. H. Davis, W. B. Knowlton, B. Yurke, J. C. Dean, P. C. Arpin, D. B. Turner, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 5413–5423.
- [155] S. Ghosh, S. Horvath, A. V. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 2091–2102.
- [156] T. Engel, *J. Chem. Inf. Model.* **2006**, *46*, 2267–2277.
- [157] D. Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1988**, *28*, 31–36.

- [158] D. Weininger, A. Weininger, J. L. Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1989**, *29*, 97–101.
- [159] D. Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, *30*, 237–243.
- [160] CAS Registry, <https://www.cas.org/cas-data/cas-registry> (besucht am 07.01.2025).
- [161] K. Hübner, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 284–285.
- [162] S. Kim, J. Chen, T. Cheng, A. Gindulyte, J. He, S. He, Q. Li, B. A. Shoemaker, P. A. Thiessen, B. Yu, L. Zaslavsky, J. Zhang, E. E. Bolton, *Nucleic Acids Res.* **2023**, *51*, D1373–D1380.
- [163] A. Varnek, I. I. Baskin, *Mol. Inf.* **2011**, *30*, 20–32.
- [164] A. R. Leach, V. J. Gillet, *An Introduction to Chemoinformatics*, Springer, Dordrecht, **2007**, 255 S.
- [165] S. I. Kampezidou, A. Tikayat Ray, A. P. Bhat, O. J. Pinon Fischer, D. N. Mavris, *Eng* **2024**, *5*, 384–416.
- [166] A. Subasi, *Practical Machine Learning for Data Analysis Using Python*, Academic Press, London, San Diego, Cambridge, Kidlington, **2020**, 519 S.
- [167] T. J. Hastie, R. Tibshirani, J. H. Friedman, *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction*, 2. Aufl., Springer, New York, **2009**, 745 S.
- [168] I. T. Jolliffe, J. Cadima, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2016**, *374*, 20150202.
- [169] R. Bro, A. K. Smilde, *Anal. Methods* **2014**, *6*, 2812–2831.
- [170] C. M. Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learning*, Springer, New York, **2006**, 738 S.
- [171] T. M. Hope in *Machine Learning*, (Hrsg.: A. Mechelli, S. Vieira), Academic Press, London, San Diego, Cambridge, Kidlington, **2020**, S. 67–81.
- [172] D. Maulud, A. M. Abdulazeez, *JASTT* **2020**, *1*, 140–147.
- [173] D. Chicco, M. J. Warrens, G. Jurman, *PeerJ Comput. Sci.* **2021**, *7*, e623.
- [174] A. Fisher, C. Rudin, F. Dominici, *J. Mach. Learn. Res.* **2019**, *20*, 1–81.
- [175] P. Wei, Z. Lu, J. Song, *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **2015**, *142*, 399–432.
- [176] L. Breiman, *Mach. Learn.* **2001**, *45*, 5–32.
- [177] PubChem, Statistics, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/docs/statistics> (besucht am 10.01.2025).
- [178] RDKit: Open-source Cheminformatics, <https://www.rdkit.org> (besucht am 14.03.2024).
- [179] G. Landrum, P. Tosco, B. Kelley, Ric, D. Cosgrove, Sriniker, R. Vianello, Gedeck, NadineSchneider, G. Jones, E. Kawashima, D. N, A. Dalke, B. Cole, M. Swain, S. Turk, A. Savelev, A. Vaucher, M. Wójcikowski, I. Take, V. F. Scalfani, D. Probst, K. Ujihara, G. Godin, A. Pahl, R. Walker, J. Lehtivarjo, F. Berenger, Strets123, Jasondbiggs, *Rdkit/Rdkit: Release\_2023.09.5*, Zenodo, **2024**.
- [180] Open Babel, Version 3.1.1, <http://openbabel.org/> (besucht am 10.01.2025).
- [181] N. M. O’Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison, *J. Cheminform.* **2011**, *3*, 33.

- [182] M. Erichsen, „Molekulardynamische und quantenchemische untersuchung zur geometrischen und elektronischen struktur von tetraalkylammonium-salzen“, Masterarbeit, Mainz, **2023**.
- [183] F. Neese, *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **2012**, 2, 73–78.
- [184] F. Neese, *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **2018**, 8, e1327.
- [185] F. Neese, F. Wennmo, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
- [186] F. Neese, *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* **2022**, 12, e1606.
- [187] D. Bykov, T. Petrenko, R. Izsák, S. Kossmann, U. Becker, E. Valeev, F. Neese, *Mol. Phys.* **2015**, 113, 1961–1977.
- [188] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1945**, 672 S.
- [189] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9955–9964.
- [190] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2187–2193.
- [191] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [192] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. Van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, J. M. Yu, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 184107.
- [193] M. Von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1746–1757.
- [194] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [195] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 134105.
- [196] DassaultSystemes, *BIOVIA COSMOtherm: The Leading COSMO-RS Application in Solvation Chemistry*, **2021**.
- [197] A. Jain, S. P. Ong, W. Chen, B. Medasani, X. Qu, M. Kocher, M. Brafman, G. Petretto, G.-M. Rignanese, G. Hautier, D. Gunter, K. A. Persson, *Concurrency Computat.: Pract. Exper.* **2015**, 27, 5037–5059.
- [198] MOGON II-Cluster | High Performance Computing, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, [https://hpc.uni-mainz.de/high-performance-computing/systeme/#MOGON\\_II-Cluster](https://hpc.uni-mainz.de/high-performance-computing/systeme/#MOGON_II-Cluster) (besucht am 17. 01. 2025).
- [199] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, T. E. Oliphant, *Nature* **2020**, 585, 357–362.
- [200] W. McKinney in *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, (Hrsg.: S. van der Walt, J. Millman), Austin, **2010**, S. 56–61.
- [201] The pandas development team, *Pandas-Dev/Pandas: Pandas, Version v2.2.3*, Zenodo, **2024**.

- [202] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, *Nat. Methods* **2020**, *17*, 261–272.
- [203] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, É. Duchesnay, *J. Mach. Learn. Res.* **2011**, *12*, 2825–2830.
- [204] M. Waskom, *JOSS* **2021**, *6*, 3021.
- [205] J. D. Hunter, *Comput. Sci. Eng.* **2007**, *9*, 90–95.
- [206] The Matplotlib Development Team, *Matplotlib: Visualization with Python*, Version v3.10.0, Zenodo, **2024**.
- [207] Bokeh Development Team, *Bokeh: Python Library for Interactive Visualization*, **2024**.
- [208] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [209] C. M. Lang, K. Kim, L. Guerra, P. A. Kohl, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19454–19462.
- [210] M. Finkelstein, R. C. Petersen, S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2361–2364.
- [211] J. S. Mayell, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 421–425.
- [212] A. Mielke, „Separationszeiten Fragmentierter Ammoniumsalze“, Modulbericht, Mainz, **2023**.
- [213] N. De Vos, C. Maton, C. V. Stevens, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1258–1270.
- [214] M. R. Ellenberger, D. A. Dixon, W. E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5377–5382.
- [215] L. Wojnárovits, E. Takács, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 41552–41575.
- [216] A. Manivel, D. Velayutham, M. Noel, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *655*, 79–86.
- [217] E. Nouri-Nigjeh, M. P. De Vries, A. P. Bruins, R. Bischoff, H. P. Permentier, *Electrochem. Commun.* **2012**, *21*, 54–57.
- [218] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [219] R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3414–3420.
- [220] D. P. Chong, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1760–1772.
- [221] O. Gritsenko, E. J. Baerends, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 1383–1391.
- [222] G. Zhang, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1554–1561.
- [223] R. E. Bangle, J. Schneider, E. J. Piechota, L. Troian-Gautier, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 674–679.
- [224] A. Stoppa, A. Nazet, R. Buchner, A. Thoman, M. Walther, *J. Mol. Liq.* **2015**, *212*, 963–968.
- [225] H. Saboorian-Jooybari, Z. Chen, *Results Phys.* **2019**, *15*, 102501.
- [226] S. Chaudhuri, S. Hedström, D. D. Méndez-Hernández, H. P. Hendrickson, K. A. Jung, J. Ho, V. S. Batista, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 6000–6009.
- [227] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.

- [228] W. N. Moulton, *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 522–523.
- [229] K. Bauge, J. W. Smith, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4244–4249.
- [230] M. Schwarze, K. S. Schellhammer, K. Ortstein, J. Benduhn, C. Gaul, A. Hinderhofer, L. Perdigón Toro, R. Scholz, J. Kublitski, S. Roland, M. Lau, C. Poelking, D. Andrienko, G. Cuniberti, F. Schreiber, D. Neher, K. Vandewal, F. Ortmann, K. Leo, *Nat Commun* **2019**, *10*, 2466.
- [231] L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643–10652.
- [232] M. Pernarowski, L. G. Chatten, *J. Am. Pharm. Assoc.* **1958**, *47*, 211–214.
- [233] H. Shaki, *PCCC* **2017**, *10*, 163–172.
- [234] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8. Aufl., W. H. Freeman and Company, New York, **2006**, 1072 S.
- [235] K. Pearson, *Proc. R. Soc. London* **1895**, *58*, 240–242.
- [236] D. W. Scott, *Multivariate Density Estimation: Theory, Practice, and Visualization*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2015**, 350 S.
- [237] D. T. Stanton, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1999**, *39*, 11–20.
- [238] W. H. B. Sauer, M. K. Schwarz, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 987–1003.
- [239] A. Krzyzanowski, A. Pahl, M. Grigalunas, H. Waldmann, *J. Med. Chem.* **2023**, *66*, 12739–12750.
- [240] S. Ghule, S. R. Dash, S. Bagchi, K. Joshi, K. Vanka, *ACS Omega* **2022**, *7*, 11742–11755.
- [241] A. Tandon, A. Santura, H. Waldmann, A. Pahl, P. Czodrowski, *RSC Med. Chem.* **2024**, *15*, 2677–2691.
- [242] G. Likhtenshtein, *Solar Energy Conversion: Chemical Aspects*, 1. Aufl., Wiley, Weinheim, **2012**, 273 S.
- [243] K. P. Murphy, *Machine Learning: A Probabilistic Perspective*, MIT Press, Cambridge, **2012**, 1067 S.
- [244] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740–1747.
- [245] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [246] B. Helmich-Paris, B. de Souza, F. Neese, R. Izsák, *J. Chem. Phys.* **2021**, *155*, 104109.
- [247] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 393–398.
- [248] P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 556–560.
- [249] F. Neese, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 93–98.
- [250] G. B. Bacskay, *Chem. Phys.* **1981**, *61*, 385–404.
- [251] P. Sałek, S. Høst, L. Thøgersen, P. Jørgensen, P. Manninen, J. Olsen, B. Jansík, S. Reine, F. Pawłowski, E. Tellgren, T. Helgaker, S. Coriani, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 114110.
- [252] I.-M. Høyvik, B. Jansik, P. Jørgensen, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3137–3146.
- [253] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [254] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acta* **1997**, *97*, 119–124.

- [255] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [256] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.
- [257] L. H. Hall, B. Mohny, L. B. Kier, *Quant. Struct.-Act. Relat.* **1991**, *10*, 43–51.
- [258] G. R. Bickerton, G. V. Paolini, J. Besnard, S. Muresan, A. L. Hopkins, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 90–98.
- [259] D. Rogers, M. Hahn, *J. Chem. Inf. Model.* **2010**, *50*, 742–754.
- [260] R. S. Pearlman, K. M. Smith in *3D QSAR in Drug Design: Ligand-Protein Interactions and Molecular Similarity*, (Hrsg.: H. Kubinyi, G. Folkers, Y. C. Martin), Springer, Dordrecht, **1998**, S. 339–353.
- [261] D. Bonchev, N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4517–4533.
- [262] A. T. Balaban, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 399–404.
- [263] S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3599–3601.
- [264] L. H. Hall, L. B. Kier in *Reviews in Computational Chemistry, Bd. 2*, (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley, New York, **1991**, S. 367–422.
- [265] P. Labute, *J. Mol. Graph. Model.* **2000**, *18*, 464–477.
- [266] P. Ertl, B. Rohde, P. Selzer, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3714–3717.
- [267] L. H. Hall, Brian. Mohny, L. B. Kier, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 76–82.
- [268] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **1997**, *23*, 3–25.
- [269] K. T. Nguyen, L. C. Blum, R. van Deursen, J.-L. Reymond, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1803–1805.
- [270] R. Todeschini, V. Consonni in *Handbook of Chemoinformatics*, (Hrsg.: J. Gasteiger), Wiley, Weinheim, **2003**, S. 1004–1033.
- [271] N. C. Firth, N. Brown, J. Blagg, *J. Chem. Inf. Model.* **2012**, *52*, 2516–2525.



