

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorgelegten Studie wurden 48 verschiedene mononukleare Übergangsmetallkomplexe von Eisen, Mangan und Nickel in protischen und aprotischen Lösungsmitteln betrachtet, für die es 58 gemessene Redoxpotentiale im Intervall von -1000 bis 2000 mV gibt. Die dafür neuentwickelte B4(XQ3)LYP-Methode liefert für diese Übergangsmetallkomplexe absolute Redoxpotentiale mit einer Abweichung des quadratischen Mittelwertes von nur 65 mV. Dies wurde durch die Einführung eines zusätzlichen Terms E_x^X in das DFT-Funktional erreicht, wobei gleichzeitig der Anteil von dem exakten Austauschterm von 20% auf 12% reduziert wurde. Durch die verbesserte Vorhersage der Redoxpotentiale eignet sich diese Methode für die Berechnung der Redoxpotentiale von Übergangsmetallkomplexen, die an den Elektronübergangs-Prozessen und Redoxreaktionen in Proteinen beteiligt sind. Darüber hinaus ist die B4(XQ3)LYP-Methode imstande die Spinmultiplizität des Grundzustandes von allen betrachteten Übergangsmetallkomplexen richtig wiederzugeben. Damit Übereinstimmung mit den gemessenen Spinmultiplizitäten des Grundzustandes erreicht wird, war es für einige Übergangsmetallkomplexe notwendig die dielektrische Umgebung mit zu berücksichtigen. Diese Erkenntnis zeigt deutlich, wie wichtig es ist, die elektrostatische Solvatationsenergien mit zu berücksichtigen, um die richtigen Spinmultiplizitäten im Grundzustand zu erhalten. Unser elektrostatisches Verfahren ist so gut abgestimmt, dass die hier benutzten Atomradien und die auf B3LYP/6-31g** -Ebene berechneten atomaren Partialladungen auch in anderen Anwendungen erfolgreich eingesetzt werden können.

SUMMARY

In the present study 48 different mononuclear transition metal complexes (TMC) involving iron, manganese and nickel in protic and aprotic solvents has been considered. Those 58 measured redox potentials cover a range between -1000 and 2000 mV. The new B4(XQ3)LYP-approach yields absolute redox potentials of these TMCs with a root mean square deviation (RMSD) of 65 mV. Introducing an additional term E_x^x in the DFT functional and simultaneously reducing the fraction of the exact exchange energy term from 20% to 12%, was crucial for this improvement. The increased accuracy of redox potential predictions renders this method suitable to compute redox potentials of TMCs involved in ET processes and redox reactions in proteins. Moreover, the B4(XQ3)LYP-approach is capable of correctly reproducing the ground-state spin multiplicities of the considered TMCs. For some TMCs it was necessary to account for the dielectric environment before agreement with the corresponding measured spin multiplicities was obtained. This finding emphasizes the importance of accounting for electrostatic energies of solvation in order to obtain reliably spin multiplicities. The developed electrostatic procedure is well tuned such that the atomic radii used in the present study in combination with atomic partial charges computed on the B3LYP/6-31g** level may generally be useful also in other applications.