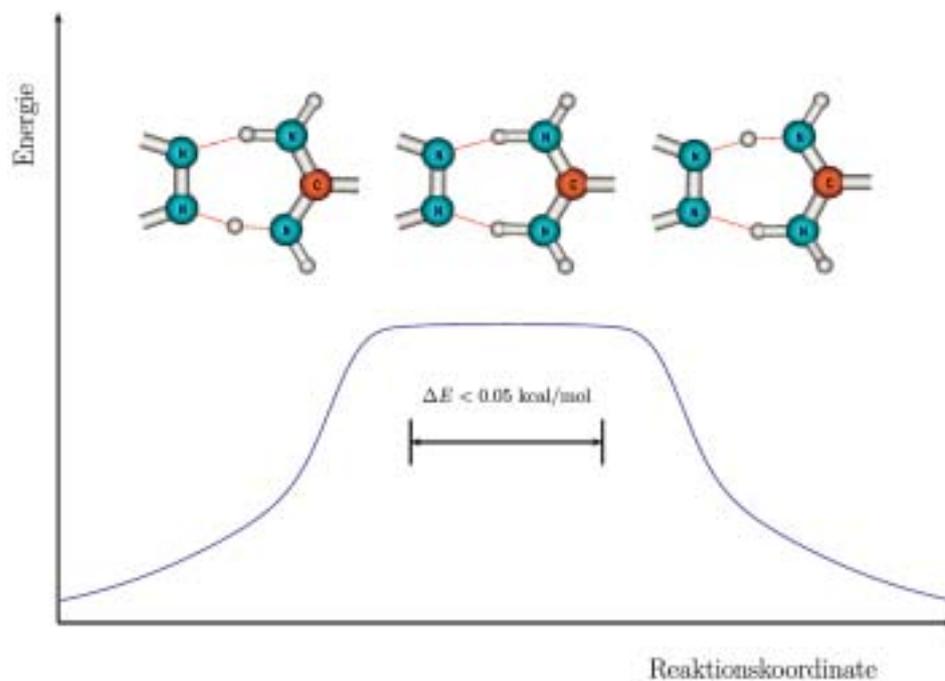


verzichtbar geworden. Die in diesem Trendbericht dargestellten Anwendungen demonstrieren sowohl das Potential als auch die Grenzen heutiger Methoden. Perspektiven zukünftiger Entwicklungen ergeben sich sowohl aus der Kombination wellenfunktionsbasierter, lokaler Korrelationsmethoden mit periodischen Randbedingungen als auch durch neue Ansätze zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände.

Thorsten Klüner
Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

- 1) C. Klein, A. Eichler, E. L. D. Hebenstreit, G. Pauer, R. Koller, A. Winkler, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 17, 176101; W. A. Hofer, *Prog. Surf. Sci.* 2003, 71, 147.
- 2) J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 1604; L. M. Molina, B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 206102; B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 016102.
- 3) K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 2003, 69, 045407.
- 4) A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, *Surf. Sci.* 2003, 530, 71.
- 5) D. Dominguez-Ariza, F. Illas, T. Bredow, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Mol. Phys.* 2003, 101, 241.
- 6) V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. Gil Girol, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 106102; L. A. Clark, M. Sierka, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2136; S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, P. Sherwood, *Top. Catal.* 2003, 24, 161.
- 7) M. Schütz, *Nachr. Chem.* 2003, 51, 328.
- 8) M. Albrecht, P. Fulde, *Phys. Status Solidi B* 2002, 234, 313; C. Pisani, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2003, 621, 141.
- 9) R. J. Buenker, H. P. Liebermann, D. B. Kokh, E. I. Izgorodina, J. L. Whitten, *Chem. Phys.* 2003, 291, 115; T. Klüner, N. Govind, Y. A. Wang, E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 42.
- 10) Y. H. Kim, M. Städele, A. Görling, *Int. J. Quantum Chem.* 2003, 91, 257.
- 11) N. P. Wang, M. Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 2003, 67, 115111.
- 12) M. P. de Lara-Castells, J. L. Krause, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 5098.
- 13) M. Pykavy, S. Thiel, T. Klüner, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 12556.
- 14) C. Corriol, G. R. Darling, S. Holloway, I. Andrianov, T. Klamroth, P. Saalfrank, *Surf. Sci.* 2003, 528, 27; A. Groß, A. Eichler, J. Hafner, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, *Surf. Sci. Lett.* 2003, 539, L542.
- 15) S.M. Kingma, M.F. Somers, E. Pijper, G.-J. Kroes, R.A. Olsen, E.-J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 4190.



Theoretische organische Chemie

Die organische Chemie gehört zu den Gebieten der Chemie, in denen sich der Einsatz moderner quantenchemischer Methoden fest etabliert hat. Und gerade hier sind diese Methoden auch besonders erfolgreich. Vor einigen Jahren noch wurden Dichtefunktionalmethoden und Ab-initio-Verfahren oft nur dazu verwendet, einzelne Experimente zu bestätigen oder Detailsaspekte zu klären. In letzter Zeit hat jedoch aufgrund der zunehmenden Zuverlässigkeit des Methodenarsenals die Anzahl rein theoretischer Studien rapide zugenommen.

Verschafft man sich einen Überblick über die Literatur des letzten Jahres, so ist nach wie vor das B3LYP-Funktional das Arbeitspferd der meisten quantenchemischen Studien, was mit seinem guten Verhältnis von Qualität zu Rechenzeit zusammenhängt. In Kombination mit einer kleinen 6-31G(d)-Basis erlaubt es Berechnungen an Systemen von mehreren hundert Atomen.¹⁾ Insbesondere zur Bestimmung von Geometrieparametern besitzt dieses Dichtefunktional nahezu das Mono-

pol. Allerdings ist für Energiebetrachtungen von Systemen mit bis zu 20 Atomen der Trend zu hochkorrelierten Ab-initio-Verfahren, insbesondere zu den Coupled-Cluster-Verfahren QCISD(T) und CCSD(T), und Basissätzen von Triple- ζ -Qualität unverkennbar.²⁾

Reaktionswege

So gingen beispielsweise Kalcher und Fabian – wie viele andere Autoren – der immer wiederkehrenden Frage nach, ob bei der Elektrocyclisierung von 3-Acyl-4-azido-substituierten Edukten der Ringschluss zum Heterocyclus konzertiert oder schrittweise abläuft. Zu diesem Zweck bestimmten sie die Übergangszustände unterschiedlicher Reaktionskanäle auf der Basis der Ergebnisse von CCSD(T)//B3LYP-Rechnungen (CCSD(T)-Energieberechnungen auf B3LYP-Geometrien).³⁾ Die CASPT2-Studie von Sustmann et al. zur Cycloaddition von Thioformaldehyd-S-methylid und Ethen hatte ebenfalls zum Ziel, die Frage nach dem bevorzugten Reaktionsweg zu beantworten.⁴⁾ Beide Arbeiten zeigen, dass der konzertierte Reaktionspfad der energetisch günstigere ist. CCSD(T)-Rechnungen wurden auch

Abb. 1.
Plateau-artiges Reaktionsprofil einer Doppelprotonen-transferreaktion.

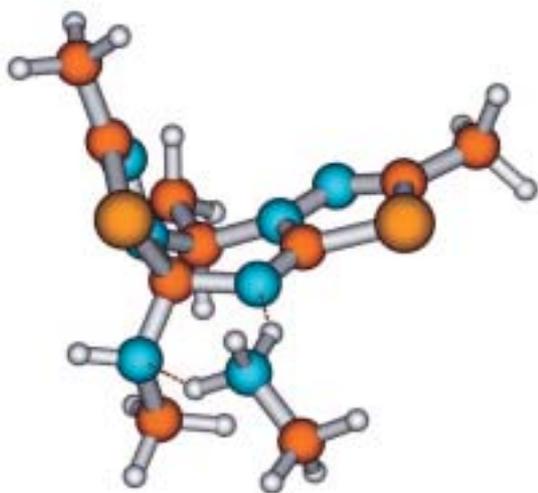


Abb. 2. Kondensierter Heterocyclus mit Protonenrelays auf dem Weg zur Öffnung des zentralen Sechsrings.¹²⁾

für Studien von Doppelprotonentransferreaktionen mit plateau-artigen Übergangszuständen eingesetzt, die den Grenzfall zwischen konzentriertem und schrittweisem Mechanismus bilden (Abbildung 1).⁵⁾

Lösungsmiteleinflüsse

Die meisten Arbeiten aus der theoretischen organischen Chemie beschränken sich auf die Berechnung energetischer Aspekte – meistens Aktivierungsenergien, um den günstigsten Reaktionskanal aufzufinden. Dabei wird der Einfluss eines Lösungsmittels vor allem durch einfache Self-Consistent-Reaction-Field (SCRF)-Modelle abgeschätzt. Innerhalb solcher Studien wurde die Bedeutung von Protonenrelays für viele Reaktionsmechanismen in den letzten Jahren immer mehr erkannt (Abbildung 2). Im Gegensatz zu den SCRF-Kontinuumsmodellen erforderten diese Untersuchungen, dass einzelne Protonen-Acceptoren/Donoren berücksichtigt sowie Tunnel-effekte erfasst würden. Letztere können einen beträchtlichen Einfluss auf die Reaktion haben.³⁾

In diesem Zusammenhang untersuchten zum Beispiel Tordini et al. die Isomerisierung von Cyanamid zu Carbodiimid unter dem Einfluss von Lösungsmittelleffekten (SCRF) und berücksichtigten dabei bis zu sechs Wassermoleküle.⁶⁾ Aplincourt und Anglada studierten die unimolekulare und durch Wassermoleküle unterstützte Zersetzung von α -Hy-

droxyhydroperoxiden.⁷⁾ Beide Fälle zeigen, dass die Protonenrelays die Energetik der Reaktion maßgeblich verändern. Aufgrund der flachen Energiehyperflächen und der damit verbunden anwachsenden Zahl von Zyklen innerhalb der Geometrieoptimierungen sind Studien dieser Art vergleichsweise aufwändig (Abbildung 2).

Spektren berechnen

Mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT), der näherungsweise Coupled-Cluster-Theorie zweiter Ordnung (CC2) oder der Equation-of-Motion-Coupled-Cluster-Theorie (EOM-CCSD) sowie vielen anderen Verfahren steht ein leistungsfähiges Instrumentarium zur Verfügung, molekulare Eigenschaften auch größerer Moleküle zu berechnen. Trotzdem werden diese Instrumente relativ wenig eingesetzt, um reaktive Zwischenstufen oder einzelne Isomere zu identifizieren. Dabei erlauben gerade diese Berechnungen den unmittelbaren Vergleich mit experimentellen Befunden. So haben sich gerade die Dichtefunktionalmethoden für die Berechnung molekularer Schwingungsspektren sehr bewährt.

Diedrich und Grimme untersuchten in einer systematischen Studie von zehn Chromophoren, wie zuverlässig unterschiedliche Verfahren elektronische CD-Spektren berechnen.⁹⁾ Die beste Übereinstimmung

mit experimentellen Daten erzielten sie mit einem hybriden DFT/MRCI (Multireferenz-CI)-Ansatz und dem CC2-Verfahren. Fliegl et al. berechneten exemplarisch die IR- und UV-Spektren von *trans*- und *cis*-Azobenzol mit (TD)DFT und CC2 mit einer Genauigkeit von 0,1 eV für die Anregungsenergien.¹⁰⁾ Schwingungsspektren reaktiver Zwischenstufen haben beispielsweise Pasinszki und Havasi im Rahmen einer umfassenden Arbeit zur Reaktivität von Ethinyl-Pseudohalogeniden (C_3HNO) oder Wysokinski et al. innerhalb der Untersuchung molekularer Cluster berechnet.¹¹⁾

Fazit

Dienten in der Vergangenheit theoretische Untersuchungen überwiegend dem Zweck, experimentelle Befunde zu verifizieren, so zeigen viele Arbeiten des letzten Jahres den Trend, dass immer öfter die Simulation dem Experiment vorangeht.

Guntram Rauhut
Institut für Theoretische Chemie
Universität Stuttgart
rauhut@theochem.uni-stuttgart.de



Guntram Rauhut,

Jahrgang 1963, studierte Chemie in Darmstadt und promovierte 1993 in theoretischer organischer Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Von 1994 bis 1996 arbeitete er in der Gruppe von Peter Pulay in Fayetteville, Arkansas (USA). Anschließend ging er nach Stuttgart, wo er sich 2000 in theoretischer Chemie habilitierte. Seine Arbeitsgebiete umfassen die Schwingungsspektroskopie, lokale Korrelationsmethoden sowie die Analyse von Reaktionsmechanismen.

- 1) D. Moran, F. Stahl, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6746.
- 2) O. Jarosch, G. Szeimies, *J. Org. Chem.* 2003, 68, 3797.
- 3) J. Kalcher, W. M. F. Fabian, *Theor. Chem. Acc.* 2003, 109, 195.
- 4) R. Sustmann, W. Sicking, R. Huisgen, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 2245.
- 5) S. Schweiger, G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 9668.
- 6) F. Tordini, A. Bencini, M. Bruschi, L. De Gioia, G. Zampella, P. Fantucci, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 1188.
- 7) P. Aplincourt, J. M. Anglada, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 5812.
- 8) C. Diedrich, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 2524.
- 9) H. Fliegl, A. Köhn, C. Hättig, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9821.
- 10) T. Pasinszki, B. Havasi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 259.
- 11) R. Wysokinski, D. Michalska, D. C. Bienko, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 8730.
- 12) S. O. Nilsson Lill, G. Rauhut, E. Anders, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 3143.