

Klaus Rammert, Dr.

Experiment und Computer in der Chemie

Wissenschaftlicher Aufsatz

BEI GRIN MACHT SICH IHR WISSEN BEZAHLT



- Wir veröffentlichen Ihre Hausarbeit, Bachelor- und Masterarbeit
- Ihr eigenes eBook und Buch - weltweit in allen wichtigen Shops
- Verdienen Sie an jedem Verkauf

Jetzt bei www.GRIN.com hochladen
und kostenlos publizieren



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Impressum:

Copyright © 1998 GRIN Verlag
ISBN: 9783638253291

Dieses Buch bei GRIN:

<https://www.grin.com/document/21802>

Klaus Rammert, Dr.

Experiment und Computer in der Chemie

GRIN - Your knowledge has value

Der GRIN Verlag publiziert seit 1998 wissenschaftliche Arbeiten von Studenten, Hochschullehrern und anderen Akademikern als eBook und gedrucktes Buch. Die Verlagswebsite www.grin.com ist die ideale Plattform zur Veröffentlichung von Hausarbeiten, Abschlussarbeiten, wissenschaftlichen Aufsätzen, Dissertationen und Fachbüchern.

Besuchen Sie uns im Internet:

<http://www.grin.com/>

<http://www.facebook.com/grincom>

http://www.twitter.com/grin_com

Experiment und Computer in der Chemie - eine sinnvolle Ergänzung
Experiment and Computer in Chemistry - a useful Combination

Dr. Klaus Friedrich Rammert

1987 – 1996: Studium der Chemie und Promotion an der Ruhr-Universität, Bochum; Schwerpunkt: organische Synthese und Photochemie

seit 1996: betriebswirtschaftliches Postgraduiertenstudium (IBA) an der Management Akademie, Essen

Keywords: Kraftfeldberechnungen, Geometrieoptimierung, Photochemie, 2-Carbonylstyrene
computational chemistry, geometry optimization, photochemistry, 2-carbonylstyrenes

Zusammenfassung: Die Einsatzmöglichkeiten des Computers in der Chemie weiten sich immer mehr aus. Prozeßsteuerung, Nachweis- und Analysemethoden sowie Recherchen sind ohne den Einsatz von Computern nicht mehr effizient durchzuführen. Eine weitere wichtige Anwendung ist das “molecular modelling”, das es dem Chemiker erlaubt, die Struktur, Energie und Eigenschaften eines unbekanntes Moleküls zu berechnen. Damit werden Reaktionswege vorhersagbar und Mechanismen erklärbar. Vor allem in der Photochemie ist diese Berechnungsmethode mittlerweile unverzichtbar. Anhand des folgenden Beispiels der Photochemie von ortho-Carbonylstyrenen wird gezeigt, wie der Einsatz des Computers wertvolle Hinweise zur Aufklärung des photochemischen Reaktionsweges liefern kann.

Summary: The use of computers in modern chemical research in processing and analyzing methods is becoming more and more common. Another important application is molecular modelling. Structure, energy level, chemical properties, reaction pathways and can be derived with molecule calculation. These methods are becoming increasingly indispensable especially in photochemistry. The following example of the photochemistry of substituted 2-carbonylstyrenes shows how computational chemistry can shed light on the illumination of photochemical reaction pathways.

Inhalt

Experimentelle Ergebnisse:

Konformationseffekte:

Regioselektivität:

Anregungsmechanismus:

Zusammenfassung

Literaturliste:

Anhang

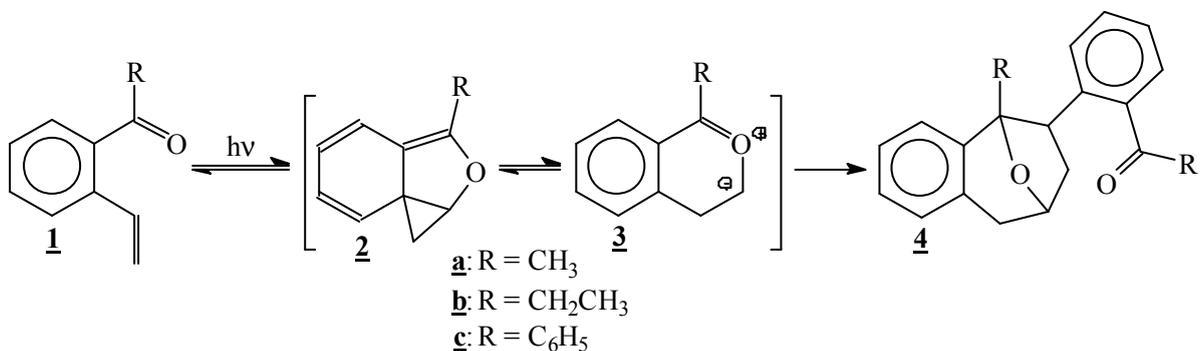
Kraftfeldberechnungen

Experimentelle Ergebnisse:

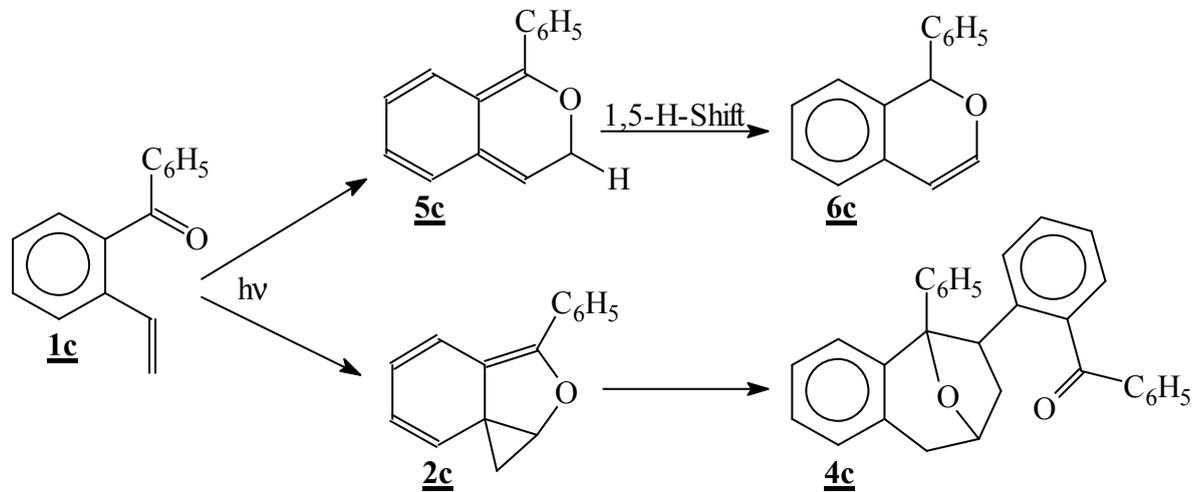
Die Ergebnisse, die bisher bei Untersuchungen der Photochemie substituierter ortho-Carbonylstyrene gewonnen wurden, sind widersprüchlich und bieten kein einheitliches Bild. Huffman et al. und Chu et al. finden Isochromenderivate, die durch eine electrocyclische Reaktion gebildet werden [1, 2].

Kessar et al. belichten 2-Vinylbenzaldehyd und formulieren ein Spiro-Trien-Intermediat des 2-Vinylbenzaldehyds durch eine gekreuzte $[\pi^2_a + \pi^4_s]$ Cycloaddition, an das sich im zweiten Schritt eine Carbonyleinheit eines zweiten Moleküls zum Acetal-Dimeren (**7**) addiert [3].

Bei der Belichtung substituierter ortho-Carbonylstyrene (2-Vinylacetophenon, **1a**; 2-Vinylpropiophenon, **1b**; 2-Vinylbenzophenon, **1c**) mit Wellenlängen zwischen 300 und 360 nm entstehen jedoch nicht die von Kessar gefundenen Acetale, sondern Dimere, die aus der Addition der Vinylereinheit an das intermediäre Spiro-Trien oder Carbonylylid entstehen [4]:



Im Fall des 2-Vinylbenzophenons **1c** entsteht neben dem Dimeren ein Isochromenderivat durch einen 1,5-H-Shift aus einem vorgelagerten ortho-Chinodimethanintermediat:

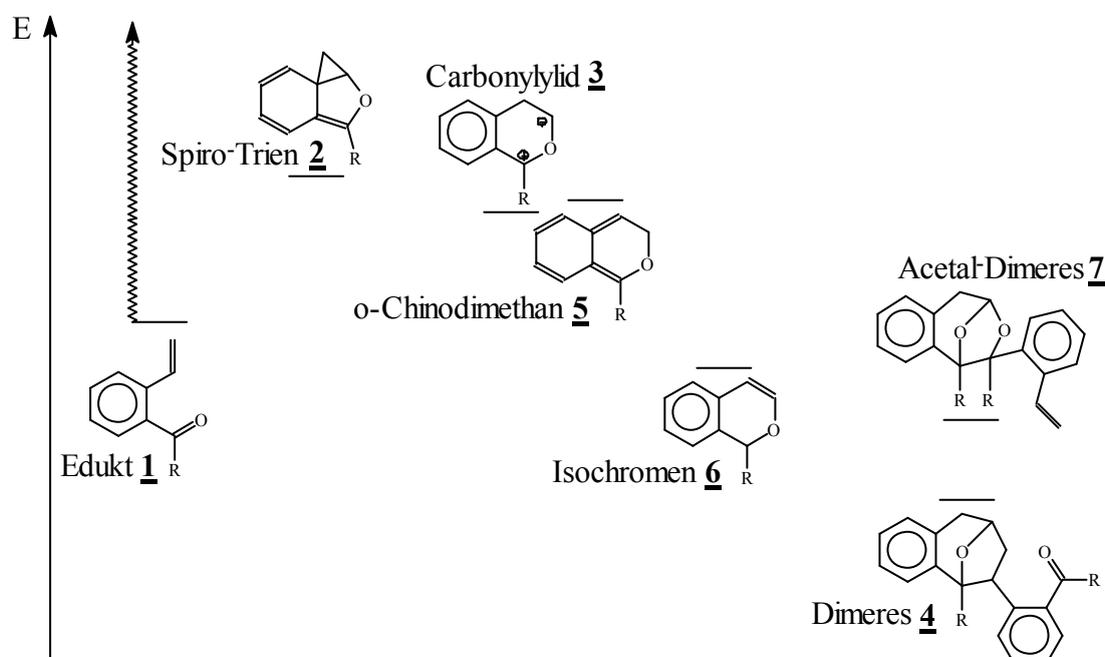


Konformationseffekte:

Interessant in der Photochemie dieser Systeme ist der Substituenteneffekt und die Konformation, die notwendig für die Bildung der Dimeren oder des Isochromenderivates ist. Diese Konformationsuntersuchung ist ein klassisches Aufgabenfeld für einen Geometrieoptimierungsalgorithmus, der es erlaubt, die energieärmste Konformation zu berechnen.

Semiempirische AM1-Kraftfeldberechnungen wurden mit dem Programm *Hyper Chem 3.0* der Firma Hypercube & Autodesk, Inc. durchgeführt. Dazu wurden die Strukturen zunächst mit dem Polak-Ribiere-Algorithmus geometrieoptimiert. Das Konvergenzkriterium war in allen Fällen erreicht, wenn ein Gradient von $0,01 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterschritten wurde.

Besondere Aufmerksamkeit ist dabei den Bildungsenthalpien zuteil geworden, aus denen direkt die Bildung der Dimeren aus der Addition einer Vineleinheit an das intermediäre Spiro-Trien erklärt werden kann. Das Acetaldimere nach Kessar et al. liegt diesen Berechnungen zufolge energetisch wesentlich ungünstiger als ein über die Vinyladdition erhaltenes Dimeres. Betrachtet man die Bildungsenthalpien der einzelnen Moleküle mit jeweils gleichem Substituenten, erhält man einen Eindruck der möglichen Reaktionswege. Das folgende Energieschema gibt qualitativ die erhaltenen Reaktionswege und den dazu benötigten Energieaufwand wieder:



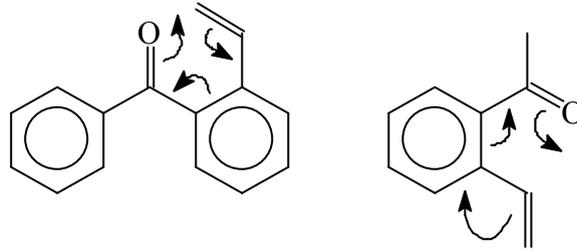
Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹]:

	1	2	3	4	7	5	6
CH ₃ / a	6,32	44,30	31,05	-24,74	-3,87	11,53	-3,83
C ₂ H ₅ / b	0,74	38,64	25,51	-30,96	-10,72	6,85	-10,06
C ₆ H ₅ / c	39,24	79,60	47,58	50,84	75,22	47,56	32,52

Die Berechnungen der Bildungsenthalpien zeigen, daß das Ausgangsmaterial zu einem bisher nicht näher definierten angeregten Zustand reagiert und von dort aus zum Spiro-Trien cyclisiert, das in einem schnellen Schritt zum energetisch leicht günstigeren Carbonylylid öffnet. Die folgende Addition der Vinyleinheit eines zweiten Moleküls führt dann zum Dimeren. Man erkennt, daß die Dimere, die über eine Addition der Vinyleinheit an das Carbonylylid gebildet werden, energetisch günstiger liegen als die Acetal-Dimeren, die aus einer Addition der Carbonylfunktion an das Carbonylylid entstehen. Das Acetal-Dimere liegt also energetisch wesentlich ungünstiger und wird daher auch experimentell nicht gefunden. Im Falle des 2-Vinylbenzophenons (**1c**) liegen die Bildungsenthalpien des ortho-Chinodimethans und des Carbonylylids so dicht beieinander, daß sich hier der Reaktionsweg teilt, was neben dem erwarteten Dimeren auch zum Isochromenderivat führt. Diese Konkurrenzreaktion wird experimentell bestätigt.

Ferner stellt sich heraus, daß das energetisch günstigste Grundzustandsrotamer bei Systemen mit sterisch anspruchslosen Substituenten (CH₃, **1a**; C₂H₅, **1b**) an der Carbonylfunktion ungünstig für einen Ringschluß zum Isochromenderivat ist, da die Carbonyl- und die Vinylfunktion jeweils aus der Cyclisierungsebene herausstehen. Voluminöse Gruppen (C₆H₅, **1c**) hingegen erzwingen eine günstigere Konformation. Dagegen sind die Konformationen gerade mit kleinen Substituenten günstig

für die Bildung des Spiro-Trien-Intermediates; sie liegen planar vor, wobei die Carbonylfunktion Z und die Vinylfunktion E zur vicinalen Doppelbindung im aromatischen Ringe steht:

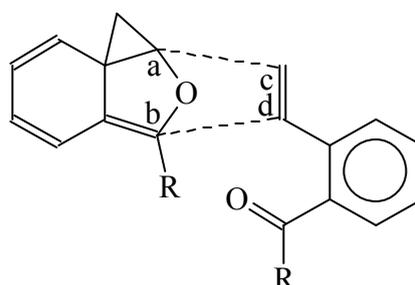


Man kann also erkennen, daß die Moleküle mit kleinen Substituenten planar und für die Spiro-Trien-Bildung günstig konfiguriert sind, wohingegen größere Substituenten die Planarität verhindern und eine Konfiguration erzwingen, die günstig für die Bildung des Isochromenderivates ist. Diese Ergebnisse werden durch die Berechnungen weiterer Moleküle mit voluminösen Substituenten (iso-Propyl, tertiär-Butyl) gestützt.

Regioselektivität:

Diese Betrachtungen erklären den Reaktionsweg, nicht hingegen die Regioselektivität der Reaktion. Grundsätzlich sind auch hier zwei Dimerisierungswege möglich, gefunden wird jedoch nur das Dimere, bei dem die Substituenten am Siebenring vicinal angeordnet sind. Es ist bekannt, daß im Fall von Additionsreaktionen die Größe der Orbitalkoeffizienten der Grenzorbitale (HOMO und LUMO) Einfluß auf die Regioselektivität der Reaktion nimmt. Dabei gehen immer Atome mit Orbitalkoeffizienten gleicher Größe Wechselwirkungen miteinander ein. Die Größe der Orbitalkoeffizienten korreliert mit dem Quadrat der relativen Ladung des Grenzorbitals am betreffenden Atom.

Im Fall der Grenzorbitalanalyse aufgrund von semiempirischen AM1-Berechnungen erhält man die folgenden Ergebnisse, die den gleichen Trend zeigen wie die oben erwähnten Ladungsverteilungen der Orbitale.



Substituent:	Orbital am Atom:	relative Ladung:	(relative Ladung) ² :
R = CH ₃ (1a) :	a:	-0,034464	1,187*10 ⁻³
	b:	+0,043382	1,882*10 ⁻³
	c:	-0,146706	0,0215
	d:	-0,198799	0,0395
R = C ₂ H ₅ (1b) :	a:	-0,035157	1,236*10 ⁻³
	b:	+0,044010	1,937*10 ⁻³
	c:	-0,146207	0,0214
	d:	-0,199429	0,0398
R = C ₆ H ₅ (1c) :	a:	-0,029594	8,758*10 ⁻⁴
	b:	+0,083785	7,020*10 ⁻³
	c:	-0,133664	0,0179
	d:	-0,199354	0,0397

Addiert das Olefin an das Carbonylylid **3**) ist die Analyse der Grenzorbitale einfacher, da die entsprechenden Atome selbst schon eine Ladung tragen. Auch hier hilft also eine Computerberechnung bei der Interpretation der experimentell erhaltenen Ergebnisse weiter.

Anregungsmechanismus:

Wie bereits oben erwähnt, geben die Energiebetrachtungen keinen Aufschluß über den Anregungsmechanismus.

Am Beispiel des 2-Vinylacetophenons (**1b**) sind Triplet-Sensibilisierungsversuche mit Benzophenon durchgeführt worden. Dabei ist eine signifikante Erhöhung der Produktsignale im HPLC-Chromatogramm gefunden worden.

Die Komplementärreaktion der Sensibilisierung, der Löschvorgang eines angeregten Triplet-Zustandes, wurde mit Piperlylen in einem Konzentrationsbereich um 10⁻³ mol durchgeführt (Halblöschung). Die Steigung der Stern-Volmer-Auftragung setzt sich zusammen aus dem Produkt der Geschwindigkeitskonstanten der Löschreaktion k_q und der Tripletlebensdauer τ .

$$\tau k_q = 1/0,007 = 142,86$$

Die Geschwindigkeitskonstante kann über die dynamische Viskosität des Lösungsmittels mit der Debye-Gleichung abgeschätzt werden:

$$k_q = 8RT/(3000\eta) \text{ mit } \eta(\text{Benzol}) = 6,47 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(ms) bei } 293 \text{ K}$$

Man erhält: $k_q = 10040,69 \Rightarrow \tau = 0,0142 \text{ s}$

Dieser Wert für die Triplettenergie von 2-Vinylpropiophenon liegt zwischen dem Wert der Triplettenergie von Propiophenon mit 0,4 ms und dem von Acetophenon mit 300 ms. Aufgrund dieser Ergebnisse ist bewiesen, daß die Reaktion aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand heraus verläuft.

Zusammenfassung:

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, wie sinnvoll der Einsatz des Computers in der Chemie auch außerhalb der Analyse und Prozeßsteuerung sein kann. Zusammen mit den Experimenten kann eine geeignete Berechnungsmethode wertvolle Hinweise zur Reaktionsaufklärung liefern. Zwar wird die experimentelle Untersuchung immer die letzte Instanz einer chemischen Untersuchung bleiben, jedoch hilft eine Computerberechnung, von den häufig zahlreichen Reaktionswegen den wahrscheinlichsten herauszufiltern.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Hemetsberger, Institut für Organische Chemie II der Ruhr-Universität-Bochum für seine Diskussionsbereitschaft während der Durchführung dieser Untersuchungen.

Literaturliste:

- [1] HUFFMAN, K. R., E. F. ULLMAN: J. Am. Chem. Soc., **89**, 5629, (1967)
- [2] CHU, A. K. C., M. F. TSCHIR: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 619, (1973)
- [3] KESSAR, S. V., A. K. S. MANKOTIA: J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1828, (1993)
- [4] RAMMERT, K. F., H. HEMETSBERGER, S. BOECKSTEGERS, A. NOWIENSKI, J. BUDDRUS, W. S. SHELDRIK, H. MAYER-FIGGE: J. Photochem. Photobiol., **105**, 39, (1997)