Hessisches Kompetenzzentrum
für Hochleistungsrechnen

Reaktive Intermediate - Dispersion



Researchers
Dr. Jan Philipp Wagner, Michael Linden and Dr. Dennis Gerbig

Principal Investigator
Prof. Dr. Peter R. Schreiner

Project Term
2015 - 2015

Project Areas
Molecular Chemistry

Clusters
Skylla Cluster Gießen

Institute
Institut für Organische Chemie

University
Justus Liebig University Giessen

Introduction

Durch die Entwicklung einer neuen Methode zur Darstellung von Kohlensäure in der Gasphase mittels Esterpyrolyse konnte gezeigt werden, dass Kohlensäure nicht wie seit über 20 Jahren vermutet in zwei Festkörper-Polymorphen existiert, sondern dass es sich bei dem zunächst postulierten „a-Polymorph“ um dessen Monomethylester handelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Konformerenlandschaft der Kohlensäure mittels focal-point Analyse (CCSD(T) Energien mit Basissätzen bis zu cc-pV5Z) auf chemische Genauigkeit (< 1 kcal mol−1) berechnet. Die resultierenden Ergebnisse stellen die bisher genauesten Berechnungen zu diesem System dar. [1]

Methods

Durch teils aufwendige ab initio Wellenfunktionsmethoden (MP2, CCSD(T), SCS-MP2) wurden die Dimerisierungsenergien molekularer Leitern auf bis zu CCSD(T)/CBS Niveau ermittelt und mit den Ergebnissen moderner Dispersions-korrigierter Dichtefunktionale verglichen. Die Natur nutzt diese Strukturen in Membranen von Anammox-Bakterien, da sie eine besonders hohe Dichte und nur geringe Durchlässigkeit aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass die besonders starken Dispersionswechselwirkungen die Stabilität der biologischen Membran nachhaltig beeinflussen. [2]

Results

Niedervalente Hauptgruppenkoordinationsverbindungen:

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN · TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT · UNIKASSEL VERSITÄT · Philipps Universität Marburg

Eine Vielzahl von Stickstoffatom-substituierter, cyclischer Carbene als Liganden in niedervalenten Hauptgruppenverbindungen zeigt wider Erwarten hohe thermische Stabilität. Der Vergleich von Ergebnissen moderner Dispersions-korrigierter Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP-D3, M06-2X-D3 und andere) mit jenen weit verbreiteter, unkorrigierter Funktionale zeigt, dass die London-Dispersion einen erheblichen Beitrag zur Stabilität leistet. Entsprechende molekulare Systeme werden bevorzugt Reaktionen eingehen, in denen diese Stabilisierung erhalten bleibt.

Chiral deuterierte Verbindungen:

Bei d6-Neopentan handelt es sich um das kleinste denkbare Alkan mit quarternärem Kohlenstoff-Zentrum, welches durch gezielten Austausch einzelner Wasserstoffatome durch Deuterium in den Methyl-Positionen über ein stereogenes Zentrum und damit über chirale Information verfügt. Die asymmetrische Synthese von chiral deuteriertem d6-Neopentan kann dabei unter anderem mit Hilfe von Zirconocen-basierten Katalysatoren gelingen. Die absolute Konfiguration der entsprechenden Enantiomere wurde spektroskopisch anhand von Messungen des Vibrationszirkulardichroismus (VCD) bestimmt. Gemessenen Spektren wurden dazu die auf B3LYP/aug-cc-pVDZ Niveau berechneten gegenübergestellt.

Reference

[1] H.P. Reisenauer, J.P. Wagne und P.R. Schreiner (2014): Gas-Phase Preparation of Carbonic Acid and Its Monomethyl Ester. Angew. Chem. Int. Edit.53, 11766–11771. https://doi.org/10.1002/anie.201406969

[2] J.P. Wagne und P.R. Schreiner (2014): Nature Utilizes Unusual High London Dispersion Interactions for Compact Membranes Composed of Molecular Ladders. J. Chem. Theory Comput. 2014, 10, 1353−1358. http://doi.org/10.1021/ct5000499

Last Update: 2022-09-02 12:07