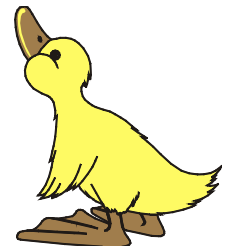


Anwendung von Quantenchemie im Unterricht

Priv.-Doz. Dr. Ralph Puchta

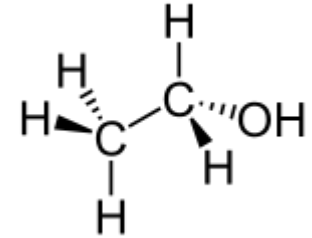
Wieso dieses Thema?

- Computer sind überall verfügbar
- Computer sind Schlüsseltechnologie
... Digitalisierung ...
- Computerchemie erlaubt Schülern sich gefahrlos und eigenständig mit Chemie zu beschäftigen => Seminararbeit und Facharbeit
- Computerchemie ist in der Forschung Standard
- Computer bietet Chance zu fachübergreifenden Unterricht
- Covid ...



Bisher Chemie und Computer?

- Der Computer als „Schreibmaschine“
- Der Computer als „Graphiker“
- Der Computer als „Tafelersatz“
- Der Computer als „Messassistent“



Chemie + Informatik:

- Chemoinformatik:

Chemie mit den Methoden der Informatik

- Repräsentation chemischer Strukturen
- Computergestützte Darstellung von Molekülen
- Stoffdatenbanken
- QSAR (Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung)
- Prognose der Wirksamkeit von Arzneimitteln
(Leitstrukturoptimierung)
- Computergestützte Syntheseplanung

Chemie + Physik:

- Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie:

Alt:

Messungen mit physikalischen Methoden

z.B.: Leitfähigkeit, Spektren etc.

Neu:

Berechnung von Molekülen mit klassischen physikalischen und quantenmechanischen Verfahren.

Methoden:

Methoden zur Strukturberechnung
(auf Computerchemie basierend)

Quantenchemische Methoden

Empirische Verfahren

auf der
Wellenfunktion
basierende
Methoden

auf der
Elektronendichte
basierende
Methoden

auf
Kraftfeldern
basierende
Methoden

ab-initio
Verfahren

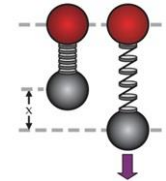
Semiempirische
Verfahren

Kraftfeldmethoden

- klassische Mechanik

- * Atome: Weiche Bälle, Bindungen: Federn

- * Kräfte werden durch Hookesches Gesetz berechnet



+ sehr schnell => sehr große Systeme sind möglich

- Eigene Parameter werden für jede Wechselwirkung benötigt

- Vertrauenswürdige Parameter müssen erst vorhanden sein

- * Verbreitete Methoden: UFF, Amber, MM+

- Anwendung:

- + Bio...

- + Protein- und DNA-Modeling

- + Wirkstoff-Rezeptor-Wechselwirkung

- + Molecular Dynamics

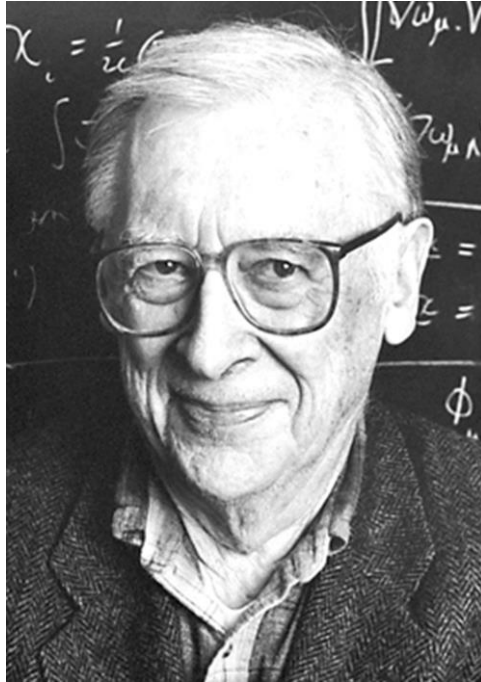
- Brechen und Knüpfen von Bindungen während der Rechnung nicht möglich

- keine neuen Systeme

Quantenchemie ...

Wer ist die prominenteste Persönlichkeit
der Quantenchemie in der Welt?

Prominenteste Persönlichkeit der Quantenchemie in der Welt?



John A. Pople
(1925 - 2004)



Walter Kohn
(1923 - 2016)

Nobel-Preis: 1998

Prominenteste Persönlichkeit der Quantenchemie in der Welt?



... im April 1985

UNTERSUCHUNG DES MECHANISMUS
VON ZERFALLSREAKTIONEN MIT EINFACHEM BINDUNGSBRUCH
UND BERECHNUNG IHRER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN
AUF DER GRUNDLAGE
QUANTENCHEMISCHER UND STATISTISCHER METHODEN

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor eines Wissenschaftszweiges
(Dr. rer. nat.)
Univ. Bibl.

von
+

Diplom-Physikerin Angela Merkel
geboren am 17. 7. 1954 in Hamburg

(Angewandte) Quantenchemie ist ...

- ... ein modernes und leistungsstarkes Werkzeug um chemische Informationen zu erhalten
 - Chemie aus einem anderen Blickwinkel:
 - Experiment: viele Moleküle im Verband, in Bewegung, in Wechselwirkung mit anderen Molekülen z. B. Lösungsmittelmolekülen
 - Rechnungen: ein oder ganz wenige Moleküle, isoliert, im Ruhezustand, wohl definierte Strukturen
 - zusätzliche, oft nicht experimentell zugängliche Information
 - Details zur molekularen und elektronischen Struktur
 - spektrale Eigenschaften, inkl. Zuordnung zum Strukturmotiv
 - Reaktionsmechanismen, inkl. Übergangszustände

(Angewandte) Quantenchemie ist ...

- ... eine Möglichkeit neue chemische Informationen zu erhalten.
 - Interpretation
 - Kombination von Theorie und Experiment ist oft hilfreich für das Verständnis des Ganzen z. B. wenn man die Ladungsverteilung kennt.
 - Alternativen (z. B. verschiedene Reaktionswege) können untersucht werden.
 - Exploration
 - Noch unbekannte Moleküle können studiert werden.
 - Instabile und auch sehr energiereiche Moleküle können untersucht werden.

(Angewandte) Quantenchemie ist ...

- ... eine Möglichkeit weiter chemische Informationen zu erhalten.
 - Selektion
(was soll experimentell untersucht werden)
 - Berechnungen identifizieren erfolgversprechende Ziele =>
 - Spart Kosten, Zeit, Sondermüll, - manchmal auch Versuchstiere.

Cave!

Rechnungen ergänzen Experimente,
sie ersetzen sie nicht!



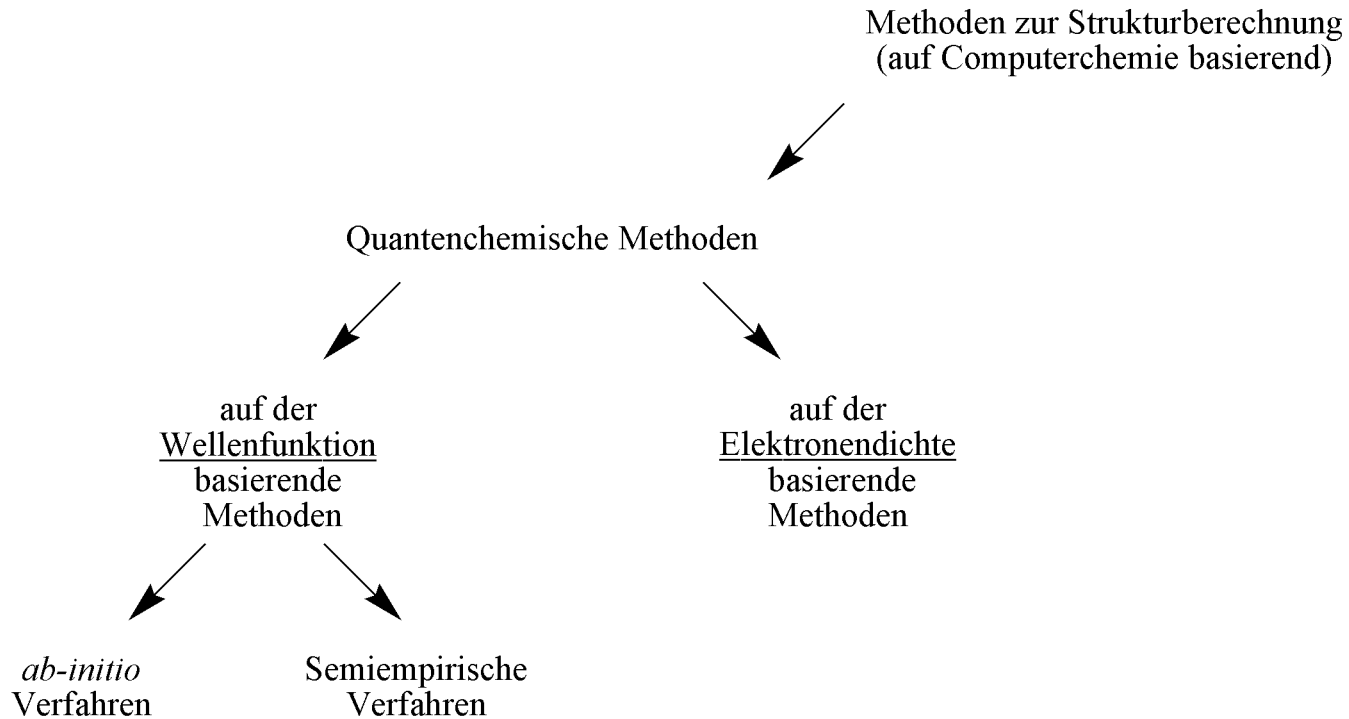
Quantenchemie ist ...

- Modellchemie
 - Die zur Verfügung stehende Theorie ist noch(?) nicht gut genug um alles zu beschreiben.
 - Näherungen (einige sehr grobe) sind nötig/üblich
 - “Kleine Einflüsse” werden oft vernachlässigt
 - Computer sind auch heute noch(?) nicht schnell genug um alle zu berechnen
 - Der Bedarf an Rechenzeit steigt drastisch mit
 - der Genauigkeit der Methode
 - der Größe des zu untersuchenden Systems.

Quantenchemie ist ...

- Ergebnisse aus solchen Rechnungen
 - Struktur der Moleküle
 - 3d-Koordinaten
 - Energie
 - Thermodynamische Stabilität
(... im Vergleich zu anderen Molekülen)
 - Kinetische Stabilität (... z. B. im Vergleich zum Übergangszustand)
 - Spektroskopische Daten
 - Vergleich mit experimentellen Daten möglich
 - Charakterisierung des Moleküls
(Grundzustand/Übergangszustand)

Methoden:



ab initio Methoden

- Quantenchemische Rechnungen basierend auf “first principles” (Wellenfunktion)
 - * Keine Parameter, kein Fitten an experimentellem Daten nötig.
 - * Systematisch Verbesserungen der Methoden sind möglich.
 - * Hoch genaue Ergebnisse sind erreichbar.
 - * In der Praxis: Vereinfachungen sind nötig!
 - * Rechenzeitbedarf kann gigantisch werden!

Einfachere Methoden können ~ 100 Atome gut beschreiben,
Höchstniveaurechnungen sind auf etwa 10 Atom limitiert.

“Nur” die Computerhardware ist der beschränkende Faktor!

Semiempirische Methoden

- Stark vereinfachte Quantenmechanik
 - * grobe Näherungen
 - * (10-25) an experimentellen Daten gefittete Parameter, um die Fehler der Näherungen zu korrigieren
 - * Verfügbar für viele Hauptgruppenelemente (und einige Übergangsmetalle)
 - * übliche Methoden:
MNDO, MNDO/d, AM1, PM3, AM1*, PM5 - PM7, RM1, PM3tm
- Anwendung:
 - + schnell => Mittelgroße Systeme sind gut beschreibbar!
 - extra Parameter für jedes Element ist nötig
 - + organische Chemie -> Fulleren-/Nanotube-/Graphenchemie
 - > Mechanismen von Enzymreaktionen
 - + Schule!

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

- Quantenchemie basierend auf der Elektronendichte
 - * “first principle” Methode
 - * Wirkliche Abhängigkeit zwischen Elektronendichte und Wellenfunktion (Funktional) ist nicht ermittelbar => Näherungen sind nötig
 - * Weniger rechenzeitintensiv als vergleichbare *ab initio* Rechnungen

+ Routine Rechnungen können mehr als 500 Atome beschreiben.

Erfolgreiche Anwendungen:

- + Reaktionsmechanismen für (Übergangs)metallvermittelte Reaktionen
- + NMR/ESR Spektren

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Probleme bei DFT-Rechnungen:

- jedes Näherungsverfahren/Funktional ist einzigartig, eine systematische Verbesserung ist nicht möglich
- Einige Wechselwirkungen können nicht beschrieben werden
(Problem: z. B. π - π -Wechselwirkungen – wichtig für Biochemie)
- Spinzustände werden nicht gut genug beschrieben
(z. B. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^\bullet$ or $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}^-$ – wichtig für Bioanorganische Chemie)

=> Dichtefunktional muss nach Problemstellung ausgewählt werden.

Caveat!

- Keine Rechenmethoden ist eine „Black-box“-Methode!
- Auch wenn keine Forschung gemacht wird, muss überlegt sein, welche Methode kann eingesetzt werden!



Quantenchemie + Unterricht:

- Denkbare Einsatzbereiche:
 - Facharbeit/Seminararbeit ...
 - Demo „Experiment“ im Unterricht
 - Chemie-Übung (so vorgesehen)

Berechnung von Molekülen:

Empirische Verfahren:

- Strukturgeneratoren (z. B. ChemSketch)
- Kraftfelder (z. B. Avogadro)

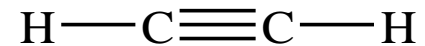
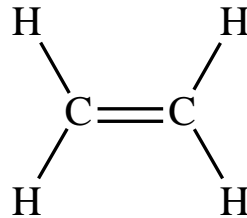
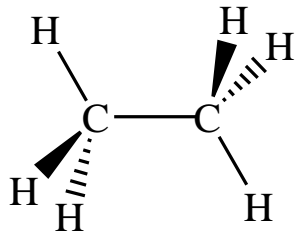
Quantenmechanische Verfahren:

(Alle frei verfügbar ... aber einarbeitungsbedürftig)

- Semiempirische Verfahren (z. B. OpenMopac)
- *Ab initio* Verfahren (z. B. Gamess, Dalton, Orca)
- Dichtefunktionaltheorie (z. B. Gamess, Dalton, Orca)

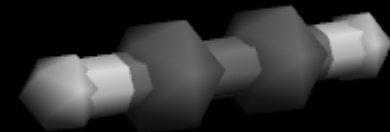
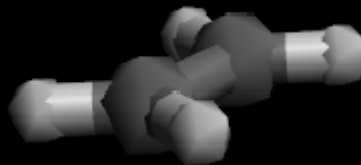
Darstellung von Molekülen:

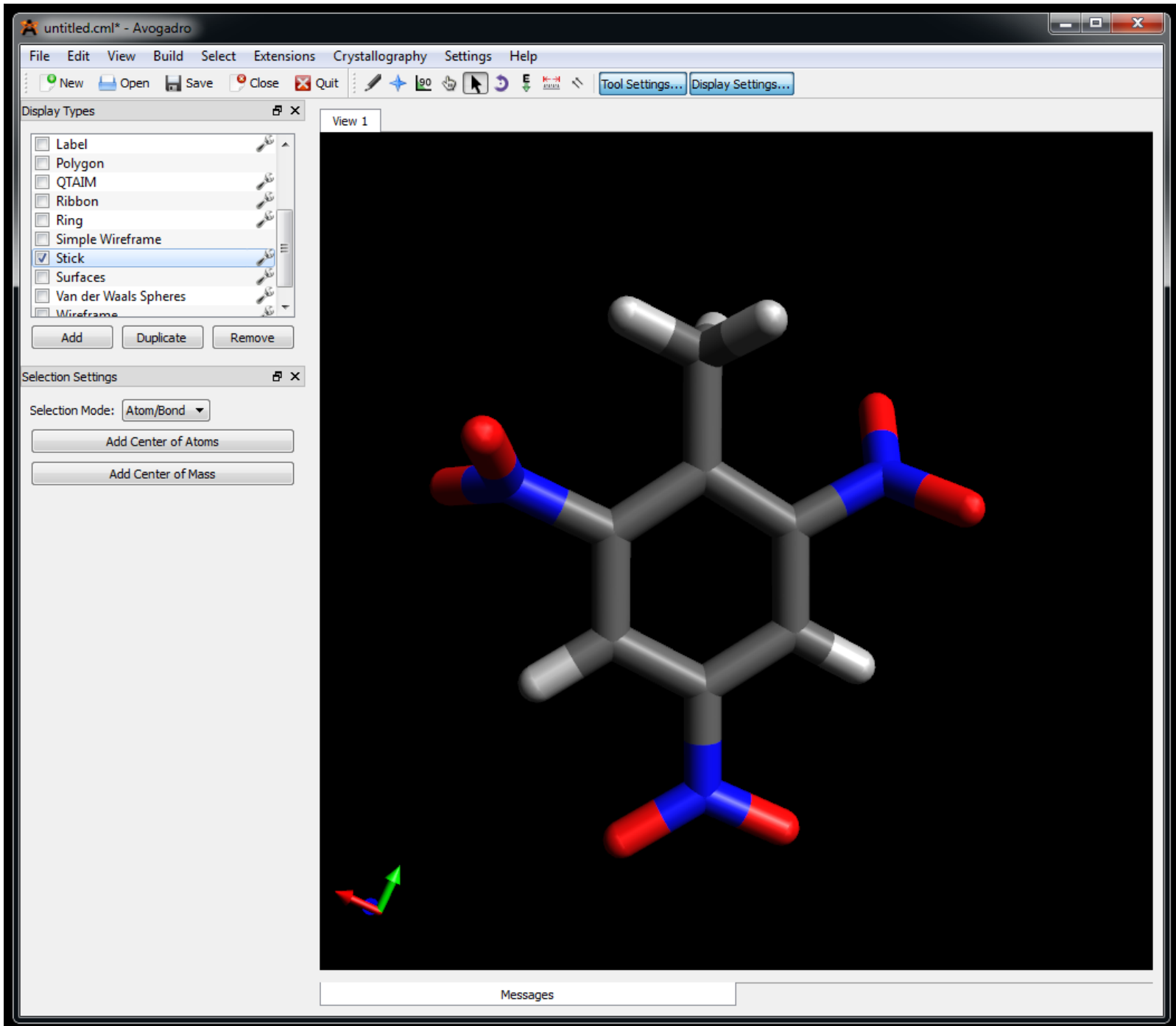
Demonstration von Molekülen als 3D-Objekte



- z.B. mit Avogadro live in Stunde

Avogadro: <https://avogadro.cc/>





Berechnung von Molekülen:

All inclusive: CaddleEmpire

Caddle: graphisches Front-End

Empire: modernes schnelles semiempirisches
Rechenprogramm

<https://empirecaddle.de> (Testaccounts auf Anfrage)

Kosten für Schulen: inkl. Server ca. 4000 Euro/Jahr
(evtl. etwas für über geordnete Stelle bzw. Organisation)

Konkrete Beispiele aus meinem Unterricht

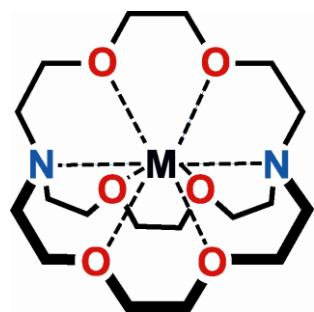
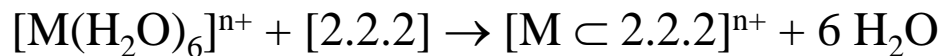
Schulgerechte Forschung in Seminararbeiten

Vor langer, langer Zeit ...

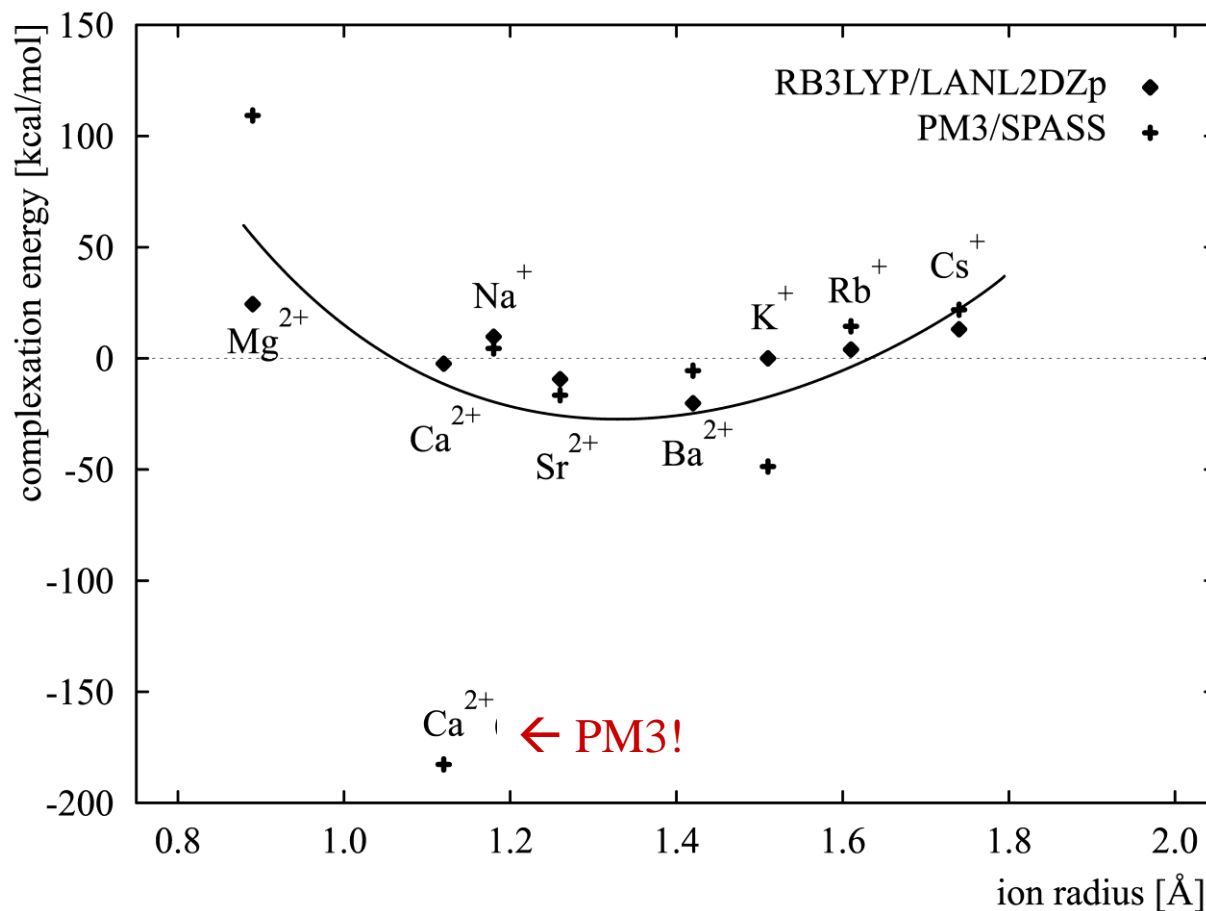
... während meiner Promotion ...
... im letzten Jahrtausend ...

Frage: Kann man für Käfige die
Ionenselektivität berechnen?

Vor langer, langer Zeit ...

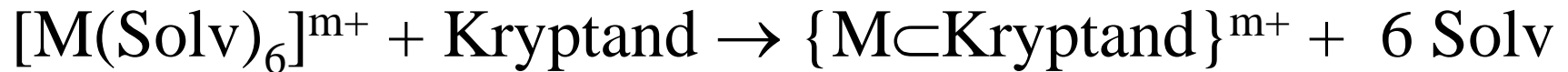


[2.2.2]



Indikatoren der Ionenselektivität

1. Energie der Modellreaktion



→ Donor im Lösungsmittel und Donor im Kryptand müssen nicht identisch sein.

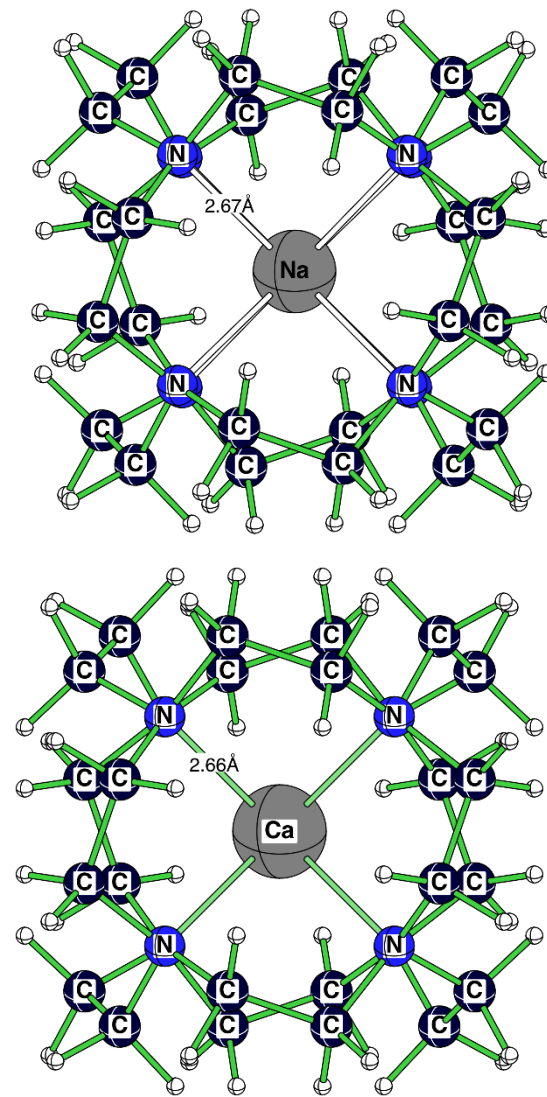
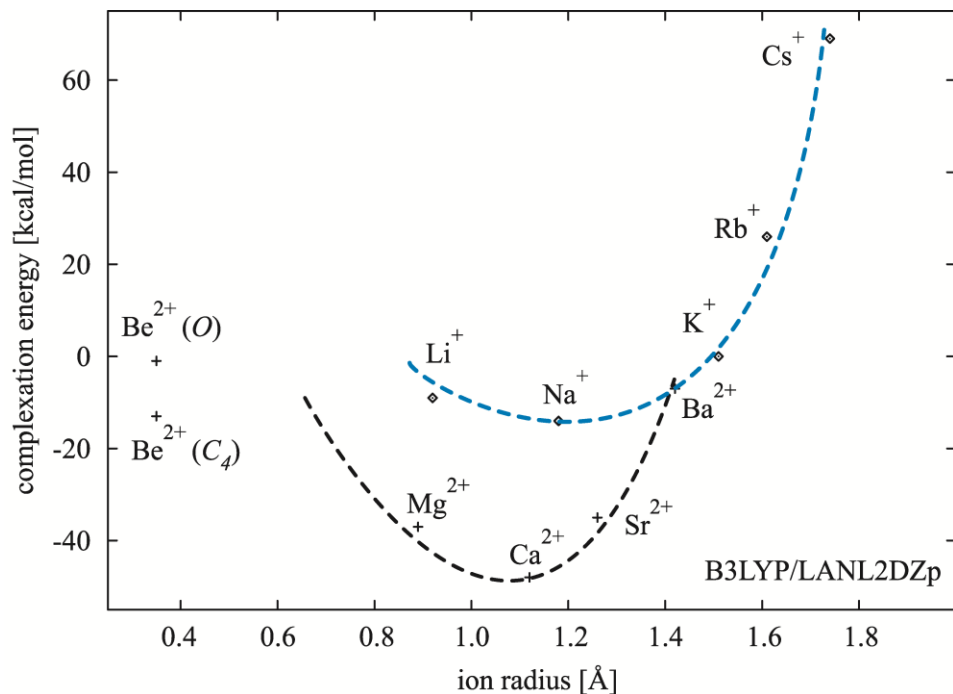
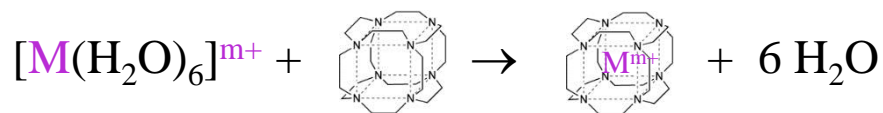
2. **Vergleich der Bindungslängen** in $\{M \subset \text{Kryptand}\}^{m+}$ und in einem geeigneten Referenzsystem z. B. $[M(\text{Solv})_6]^{m+}$

→ Donor in der Referenz und im Kryptand müssen identisch sein.

Anwendung in der Seminarphase
FOS:

... in Kooperation mit Uni ...

Teilchen im Kasten ...

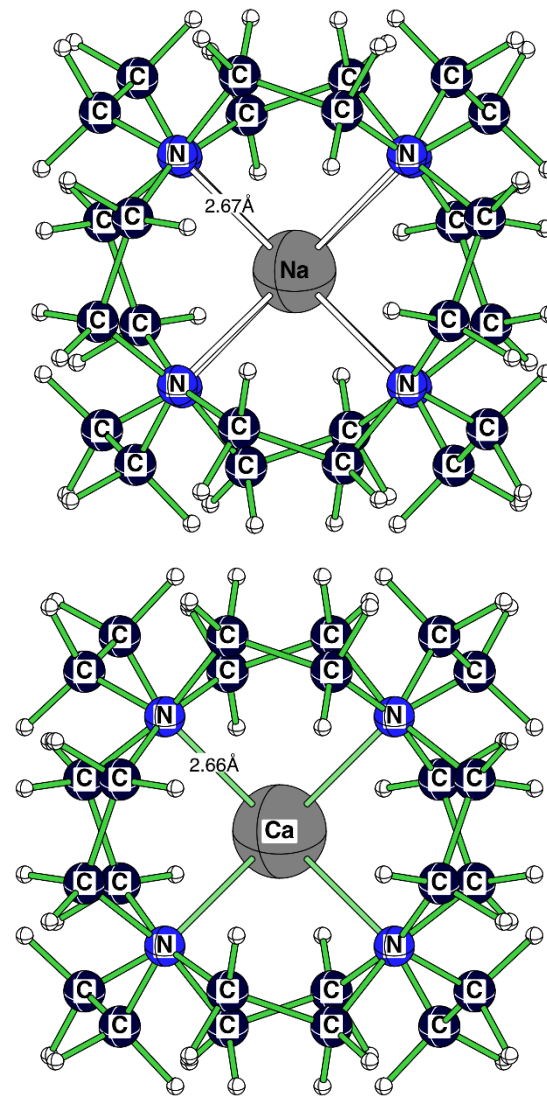
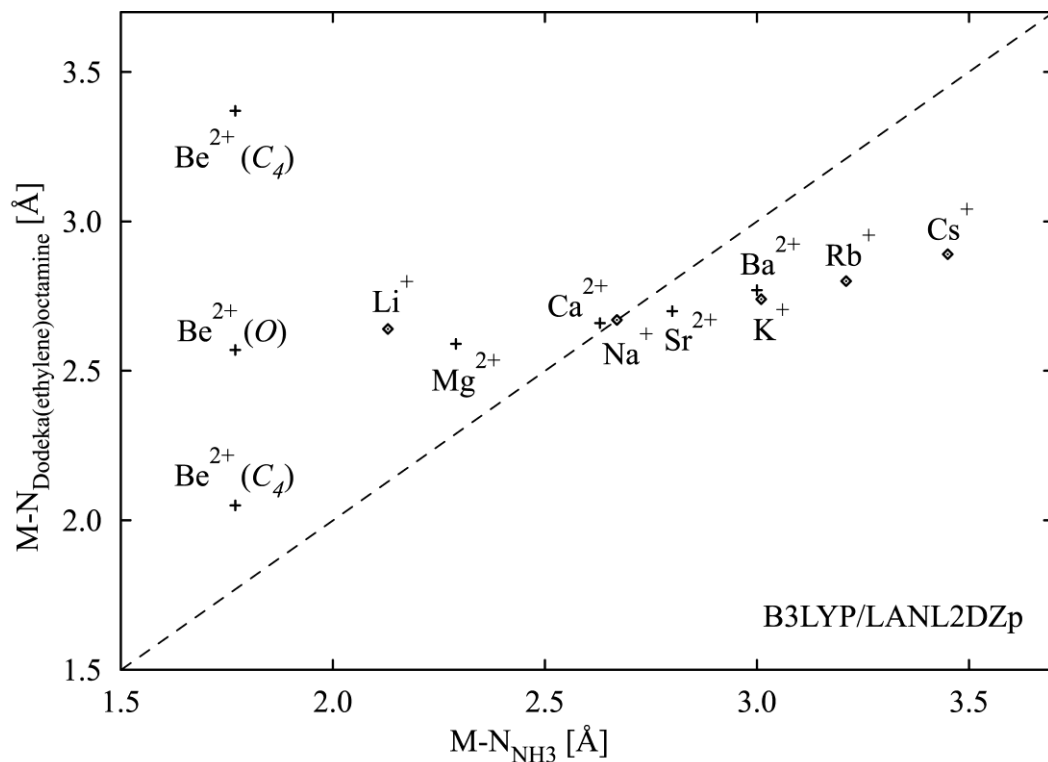


Dodeka(ethylen)octamin oder Bühlscher Kryptand

Teilchen im Kasten ...

Bindungslängenvergleich:

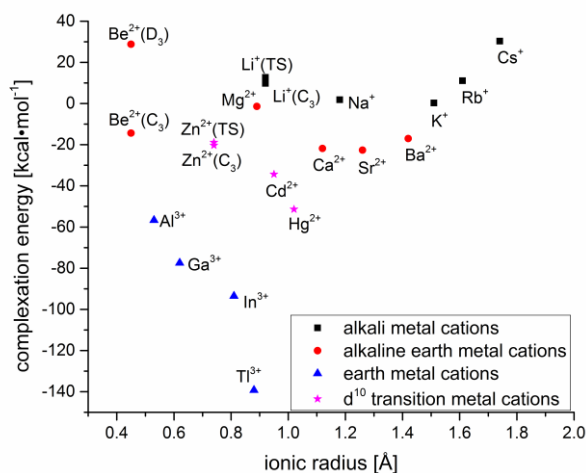
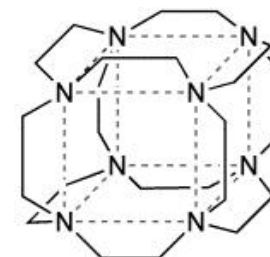
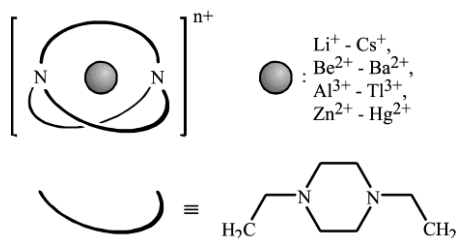
$[M(\text{NH}_3)_6]^{m+}$ vs. $[M\text{cBühlschem Kryptanden}]^{m+}$



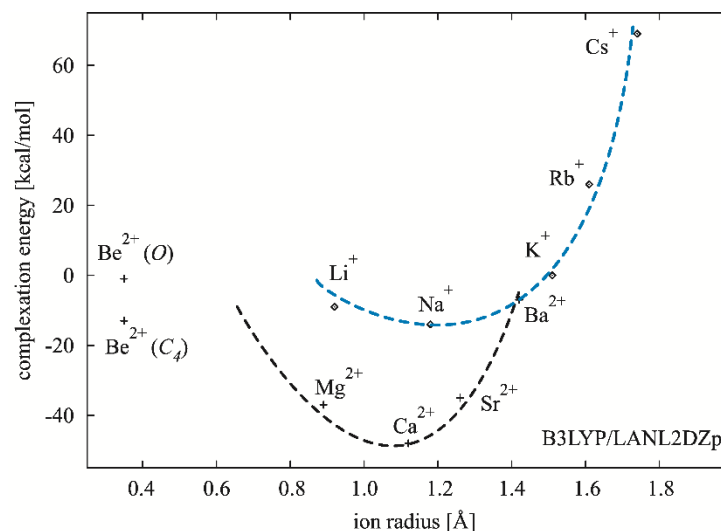
Seminararbeit: Daniel Walther (staatl. FOS Nürnberg)

Kryptanden können Isomere sein ...

... haben sie auch die identische Ionenselektivität?

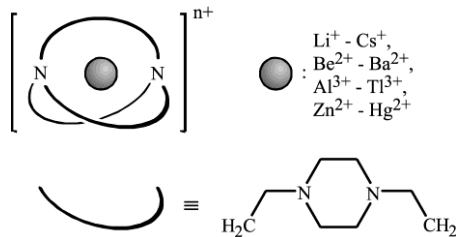


VS.



Kryptanden können Isomere sein ...

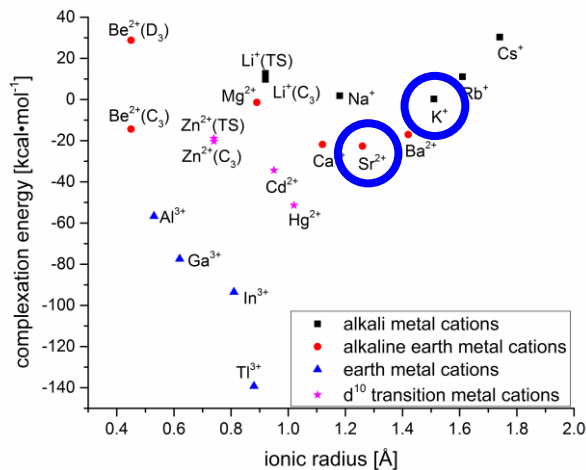
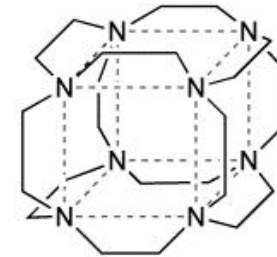
... haben sie auch die identische Ionenselektivität?



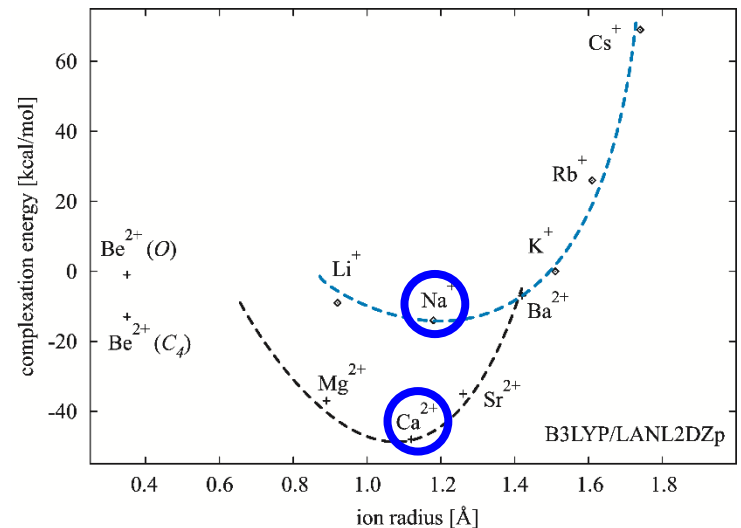
Hohlraum-



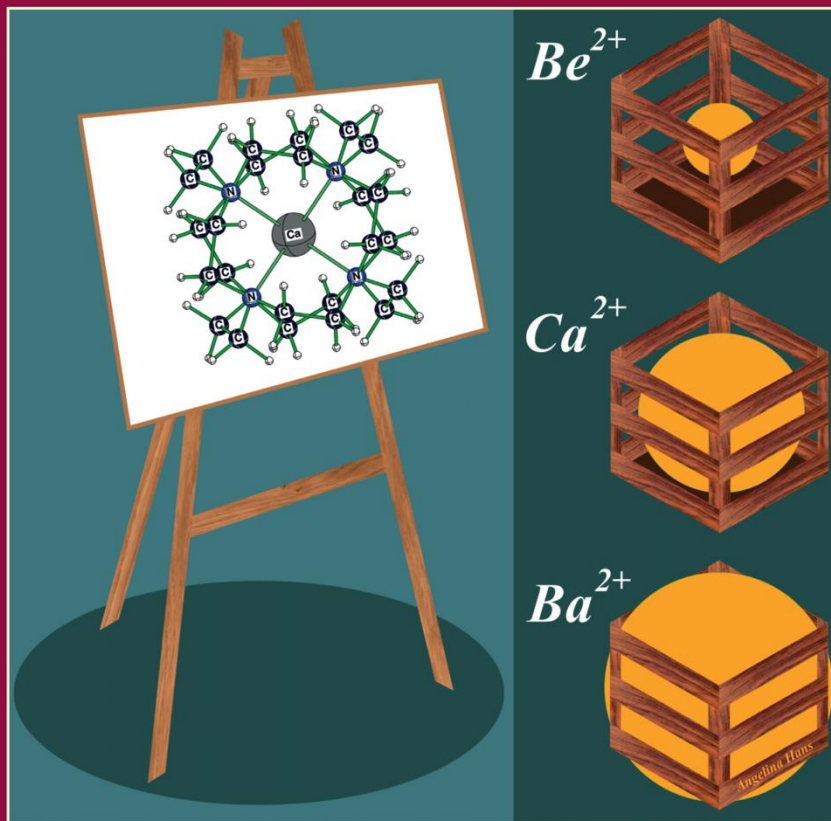
größe



VS.



2019
645/10

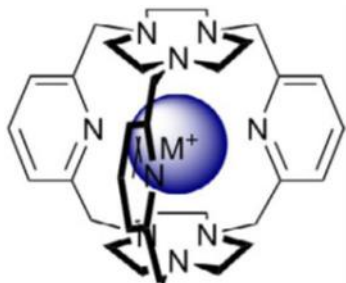


Cover Feature: Host-Guest Complexes of Dodeca(ethylene)octamine:
Prediction of Ion Selectivity by Quantum Chemical Calculations IX

Ralph Puchta, Daniel Walther, Matthias März, Svetlana Begel, and Rudi van Eldik

BeerCan

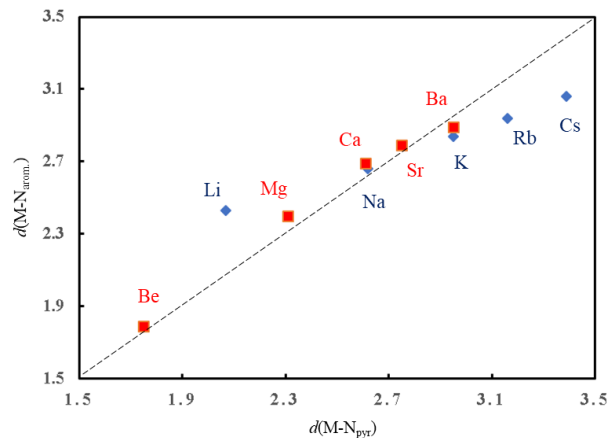
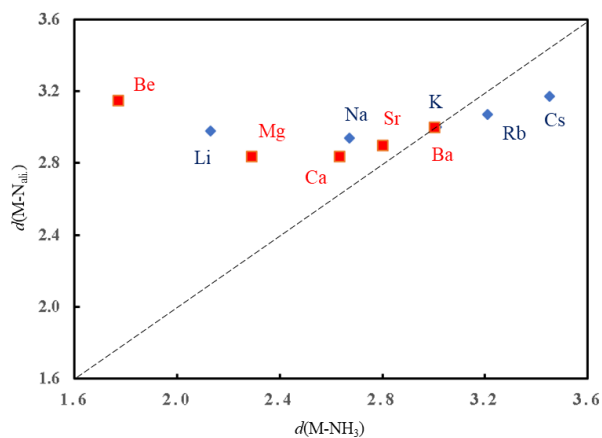
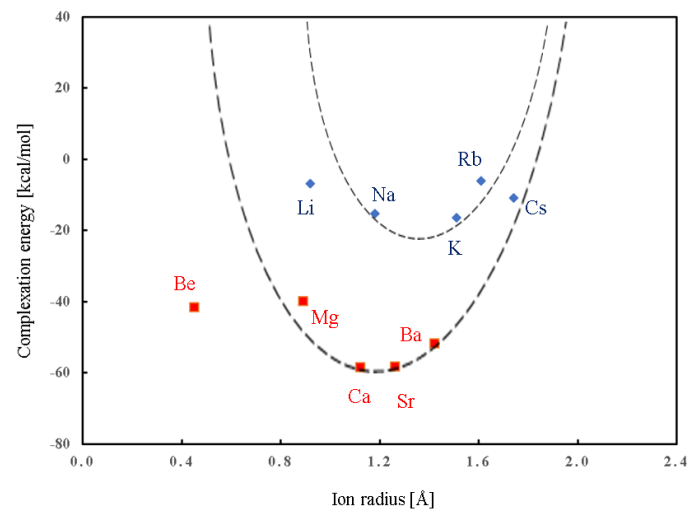
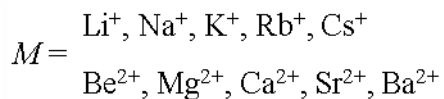
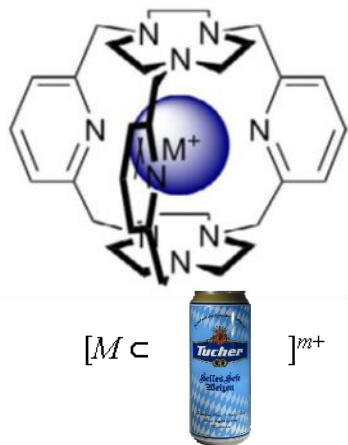
Konzept: $[M(H_2O)_6]^{n+} + \text{Käfig} \rightarrow [M \subset \text{Käfig}]^{n+} + 6 H_2O$



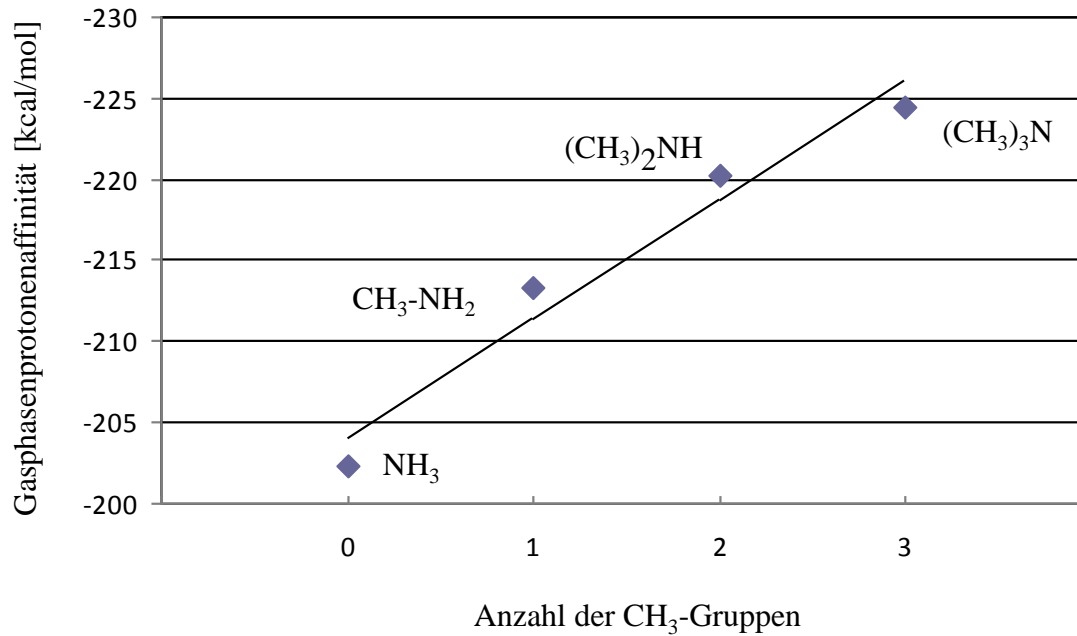
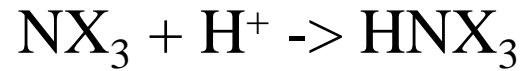
$M =$
 $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$
 $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$

$[M \subset \text{Beer Can}]^{m+}$

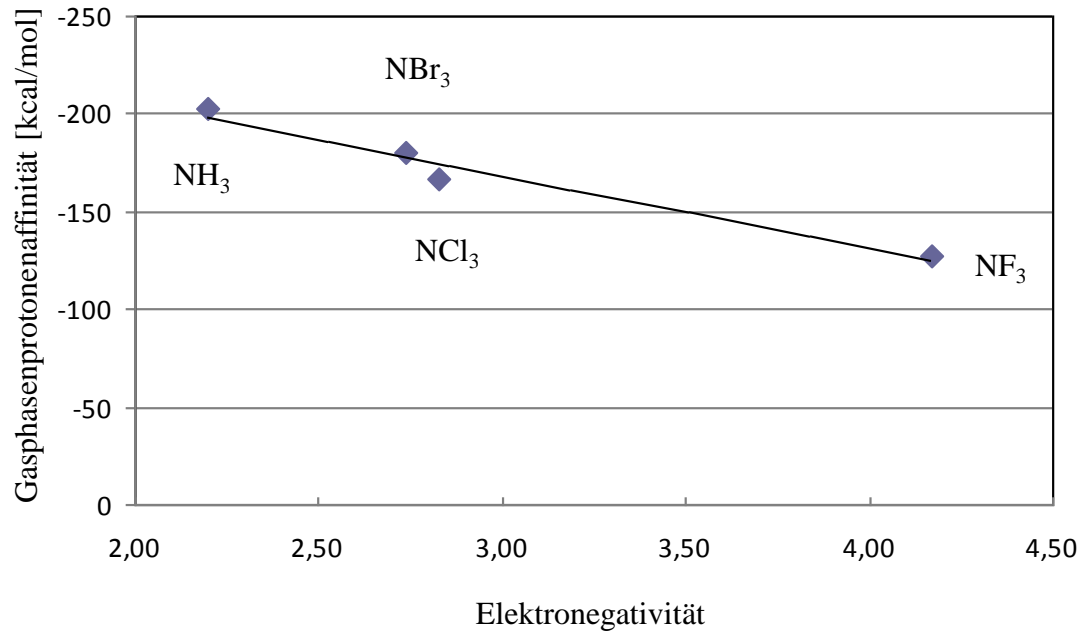
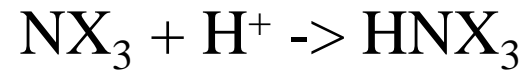
BeerCan



Basizität von NX_3



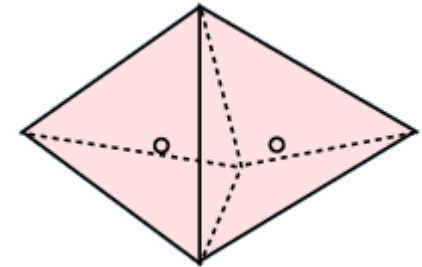
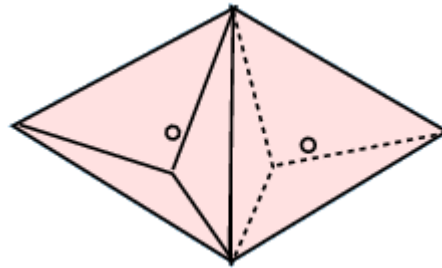
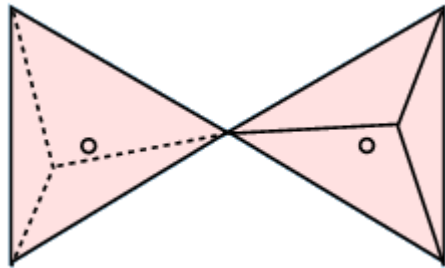
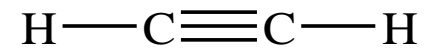
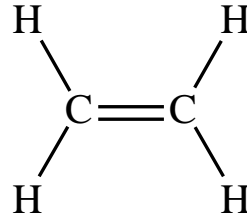
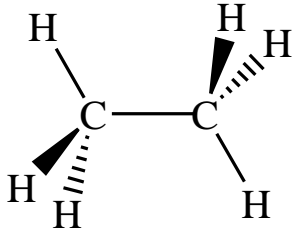
Basizität von NX_3



Ideen für die Unterrichts- oder Übungsstunde

Alkane, Alkene und Alkine

- Klassisch via Tetraedermodell

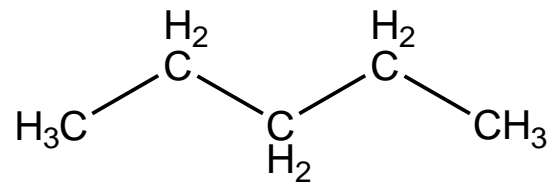


- Via quantenchemischer Rechnung

2D und 3D ... online drehbar ... bunt ... schnell

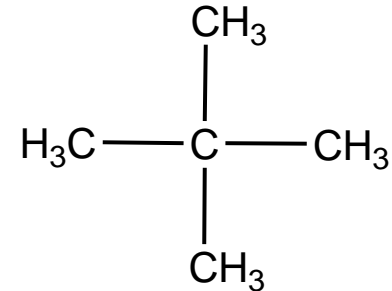
Isomere

- Strukturunterschiede



Pentan

Sdp: 36,1 °C



2,2-Dimethylpropan

Sdp: 9,5 °C

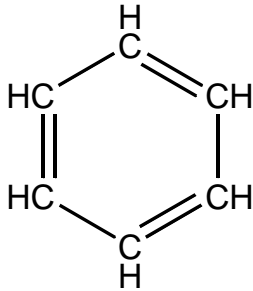
- Via quantenchemischer Rechnung

2D und 3D ... online drehbar ... bunt ... schnell

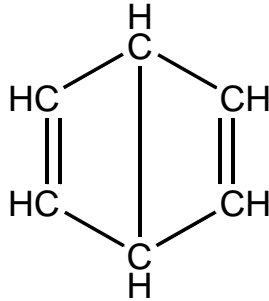
Aromaten

Eigenschaften von Aromaten:

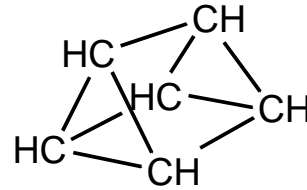
- (Geruch)
- magnetische Eigenschaften
- Energetik/Stabilität
- Struktur



G3-Ref.: 0,0



77,3

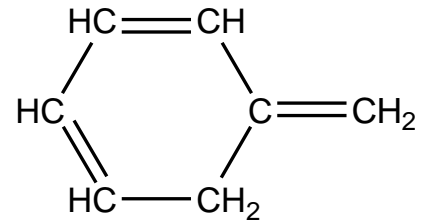
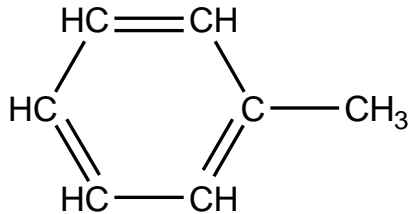


115,0 [kcal/mol]

Aromaten

Eigenschaften von Aromaten:

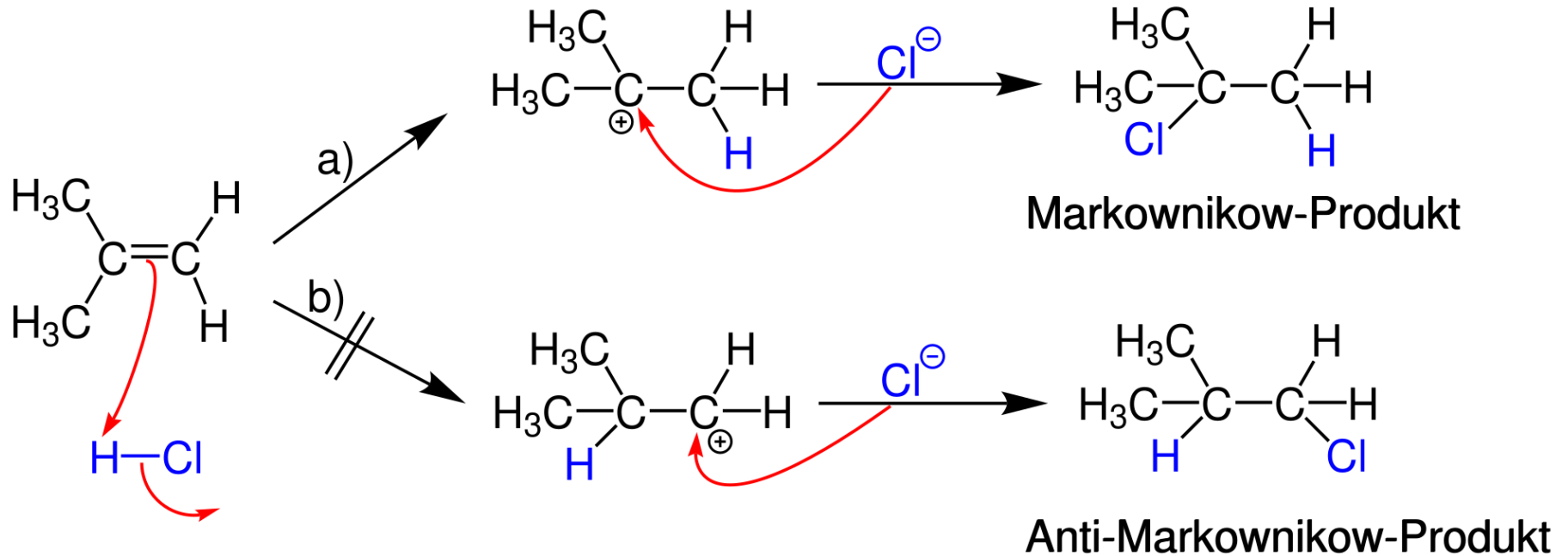
- (Geruch)
- magnetische Eigenschaften
- Struktur
- Energetik/Stabilität



G3-Ref.: 0,0

+32,0 [kcal/mol]

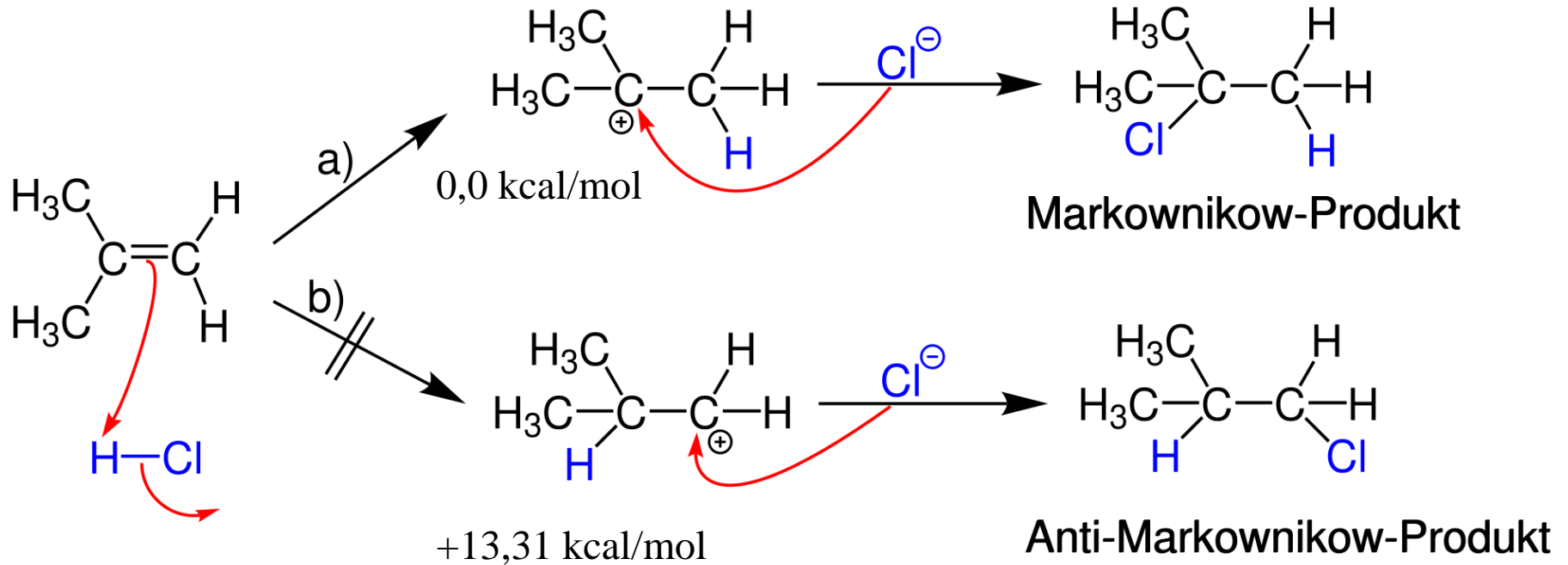
Regel von Markownikow



Beobachtung:

Proton lagert sich am C-Atom mit höchster Anzahl von Wasserstoffatomen an!

Regel von Markownikow



Beobachtung:

Proton lagert sich am C-Atom mit höchster Anzahl von Wasserstoffatomen an!

Grund: Stabilität des Carbocations!

Hilfestellung für Einarbeitung:

Quantenmechanische Verfahren:

Einfachster Weg: Kooperation mit Uni

Ansprechpartner: Ralph Puchta

ralph.puchta@fau.de

-> Schulgeeigneter Vortrag zum Thema

-> Absprache des Unterrichtsziels (Seminararbeit, Projekt etc.) und falls nötig auch „coaching“

Zusammenfassung:

Quantenchemische Rechnungen können den
Chemieunterricht und Seminar- bzw. Facharbeiten
bereichern

– jenseits von Modewörtern und Modetrends –

zum Wohl unserer Schüler!





Danke für Ihre
Aufmerksamkeit!



Fragen?