

Scheinbar einfache stereo-elektronische Effekte in Alkan-Isomeren und ihre Auswirkungen für die Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie^{**}

Stefan Grimme*

Das Konzept der stereo-elektronischen (SE) Effekte ist speziell in der organischen Chemie weit verbreitet.^[1] So werden Substituenten üblicherweise als Elektronendonoren und -acceptoren oder als sterisch wechselwirksam klassifiziert. Die „rationale“ Anwendung solcher SE-Regeln in der präparativen Chemie ist von besonderer Wichtigkeit, wenn z.B. Zielstrukturen kinetisch oder thermodynamisch begünstigt werden sollen. In der Praxis erreicht man SE-Effekte durch Alkylierungen (im Folgenden zur Vereinfachung Methylierungen) von strategisch wichtigen Positionen in einem Molekül. Die resultierenden Energieänderungen können qualitativ elektronischen (bindenden) und nichtbindenden (durch den Raum wirkenden, d.h. attraktiven Van-der-Waals(vdW)- und elektrostatischen und repulsiven Pauli-) Wechselwirkungen zugeordnet werden. Obwohl eine quantenmechanisch eindeutige und fundierte Aufteilung dieser Terme schwierig ist, geht man allgemein davon aus, dass moderne Verfahren der Quantenchemie in der Lage sind, mindestens die energetischen Gesamteffekte quantitativ zu beschreiben. Wie hier gezeigt wird, trifft dies leider nicht für die heutzutage sehr weit verbreitete Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[2] mit allen auf dem gegenwärtigen Stand befindlichen Dichtefunktionalen zu. Diese liefern für eine wichtige Klasse von chemischen Problemen nicht einmal ein qualitativ richtiges Ergebnis.

Das Problem wurde in den letzten Jahren immer offensichtlicher, seit routinemäßig größere Moleküle untersucht werden. Allgemein tritt es bei sukzessiver Alkylierung von Atomen oder Gruppen X (X = B, C, N) auf. Gilbert^[3] fand stark zunehmende Fehler bei der Verwendung des B3LYP-Dichtefunktional (bis zu 20 kcal mol⁻¹) für die Dissoziationsreaktion (1), wenn sukzessive R = H durch CH₃ ersetzt



wird. Ähnliche Ergebnisse wurden später^[4,5] auch für den C-C-Bindungsbruch (2) und [2+2]-Cycloadditionen oder CH₂-



[*] Prof. Dr. S. Grimme
Theoretische Organische Chemie
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-6515
E-mail: grimmes@uni-muenster.de

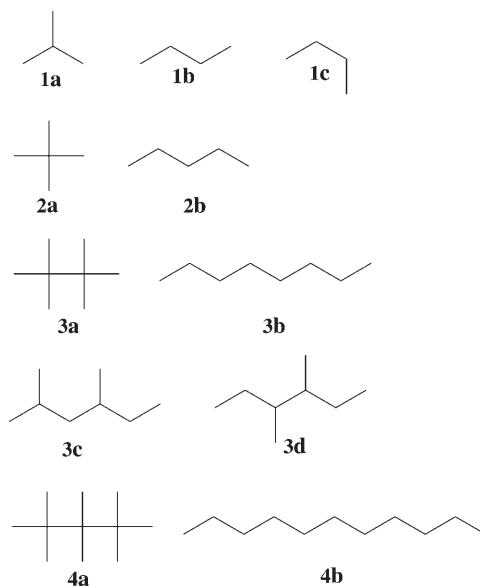
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 424 („Molekulare Orientierung als Funktionskriterium in chemischen Systemen“) unterstützt. Der Autor dankt C. Mück-Lichtenfeld für technische Hilfe und wertvolle Diskussionen.

Alken-Insertionen mit verschiedenen großen Substraten^[5] und für Radikal-Stabilisierungsenergien^[6] beschrieben. In engem Zusammenhang mit diesen Problemen stehen einige Beobachtungen,^[7–9] dass mit DFT/B3LYP berechnete Standard-Bildungsenthalpien mit größer werdenden Molekülen zunehmende Fehler zeigen (insbesondere bei Kohlenwasserstoffen, z.B. 0.7 kcal mol⁻¹ pro CH₂-Gruppe^[8,9] in *n*-Alkanen oder 25 kcal mol⁻¹ bei Adamantan^[7]).

Über die Ursachen dieser sehr ungewöhnlichen Fehler wurde nur spekuliert, oder es wurden Ad-hoc-Erläuterungen gegeben, die vom „Selbst-Wechselwirkungsfehler“ (für Reaktion (2)) über „Probleme mit dativen/C-C-Bindungen im Allgemeinen“^[3,5] bis zum Fehler der meisten Dichtefunktionale in der Beschreibung der langreichweiten vdW-Wechselwirkungen (Lit. [10], zit. Lit.) reichen. Diese letzte Überlegung liegt nahe, da eine zunehmende Alkylierung die mittleren Abstände nichtbindender Wechselwirkungen verringert, was zusammen mit einem zu repulsiven vdW-Potential das höher substituierte System systematisch destabilisieren würde (d.h., die linke Seite in Gl. (1) und (2)). Das war auch unsere erste Arbeitshypothese, da diese intramolekularen vdW-Effekte schon in mittelgroßen Systemen beträchtliche Werte erreichen können.^[11] Wie jedoch hier beschrieben wird, spielt das Problem der Dichtefunktionale mit den vdW-Wechselwirkungen in diesem Fall nur eine sekundäre Rolle. Stattdessen wird gezeigt, dass alle semi-lokalen (Hybrid-)Dichtefunktionale allgemein relevante Effekte der Elektronenkorrelation (EC) bei mittleren Elektron-Elektron-Abständen praktisch vollständig vernachlässigen. An dieser Stelle soll noch angemerkt sein, dass hier nicht der Sinn und die Nützlichkeit der DFT im Allgemeinen in Frage gestellt wird. Da DFT (insbesondere B3LYP) jedoch immer mehr von Nichtexperten als rechnerisches „Werkzeug“ verwendet wird, ist es umso wichtiger, die Stärken und Schwächen einer theoretischen Methode offenzulegen. Weiterhin zeigen wir den Weg zu einer DFT-Lösung dieser Problematik durch Einbeziehung von Teilen konventioneller Wellenfunktionsverfahren (B2PLYP-Funktional^[12]).

Als Beispiele für unsere Analyse betrachten wir nicht die genannten Dissoziationen (mit denen spezielle Probleme verknüpft sind), sondern die scheinbar einfachen Isomerisierungen von verzweigten zu linearen Alkanen. In allen Reaktionen bleiben sowohl die Zahl der C-H- und C-C-Bindungen als auch die formale Hybridisierung erhalten. Die Fehler der berechneten Isomerisierungsenergien verzweigt → linear (ΔE) werden bereits für Butan offensichtlich und nehmen mit der Systemgröße zu. Im Einzelnen werden jeweils die beiden Isomere (am stärksten verzweigt (**a**) und linear (**b**)) von Butan (**1**), Pentan (**2**), Octan (**3**) und Undecan (**4**) untersucht (Schema 1). Um die SE-Effekte in elektronische und sterische Anteile zu zerlegen, werden zusätzlich der Übergangszustand für die *gauche-gauche*-Rotation im *n*-Butan (**1c**) (der vergleichbare CH₃···CH₃-Wechselwirkungen wie in **3a** und **4a** aufweist) und zwei Hexane (Isomere des Octans, **3c** und **3d**) behandelt.

Um zu zeigen, dass es sich nicht um kleine und möglicherweise in der Praxis vernachlässigbare Effekte handelt, sondern um ein Problem von allgemeiner Bedeutung, werden zunächst berechnete und experimentelle Isomerisierungs-



Schema 1.

energien für Octan in Tabelle 1 verglichen. Neben herkömmlichen Wellenfunktionsverfahren, die auf der Møller-Plesset-Störungstheorie basieren (MP2 oder in der verbesserten Version als SCS-MP2^[13]), wurden alle Typen von modernen Dichtefunktionalen (reine GGA: BLYP^[14] und PBE^[15]; Hybrid-GGA: B3LYP^[16] und BHLYP^[17]; metahybrid: TPSSh^[18]; GGA mit empirischen vdW-Korrekturen: D-BLYP^[10]) getestet.^[19]

Tabelle 1: Isomerisierungsenergien von Octan.^[a]

Methode	$\Delta E(3\text{b} \rightarrow 3\text{a})$ [kcal mol ⁻¹]
MP2	4.6 (2.7)
exp.	1.9 ± 0.5
SCS-MP2	1.4 (0.5)
B2PLYP	-3.5 (-5.4)
PBE	-5.5 (-7.4)
D-BLYP	-5.5 (-7.4)
TPSSh	-6.3 (-8.2)
BHLYP	-7.2 (-9.1)
B3LYP	-8.4 (-10.3)
BLYP	-9.9 (-11.8)
HF	-11.5 (-13.4)

[a] Fehler bezüglich experimenteller Daten in Klammern. Zu den experimentellen Daten siehe den Abschnitt *Methoden*; die theoretischen Ergebnisse beziehen sich auf das cQZV3P//MP2/TZV(d,p)-Niveau.

Schon eine flüchtige Betrachtung dieser Daten zeigt das katastrophale Verhalten der DFT: Keines der Funktionale kann auch nur qualitativ die richtige energetische Reihenfolge der Isomere (verzweigt günstiger als linear) wiedergeben. Die Fehler sind überraschend groß und reichen von -7.4 (PBE) bis -11.8 kcal mol⁻¹ (BLYP). Fehler in dieser Größenordnung sind völlig inakzeptabel und schließen die Anwendung von DFT z.B. im Bereich der Polymerwissenschaften oder bei Untersuchungen zur Alkan-Verbrennung (wo Verzweigungen wichtig sind) aus. Vom theoretischen Stand-

punkt aus scheint es verblüffend, dass die DFT-Ergebnisse nur geringfügig besser sind als die der unkorrelierten Hartree-Fock(HF)-Methode (Fehler von $-13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dies bedeutet, dass der wesentliche Teil des SE-Effektes (der ausschließlich aus der Elektronenkorrelation resultiert) von keinem der untersuchten Dichtefunktionale korrekt beschrieben wird, obwohl nach allgemeiner Auffassung zumindest die wichtigsten EC-Effekte in den verwendeten Dichtefunktionalen berücksichtigt sein sollten. Die Tatsache, dass die Elektronenkorrelation der entscheidende Faktor für die relativen Stabilitäten von Alkan-Isomeren ist, ist weitgehend unbekannt in der Literatur, und erst kürzlich wurde eine (falsche) Erklärung auf Basis von Orbital-Betrachtungen publiziert.^[20] (Zu einer guten Übersicht auch über ältere Arbeiten zum Thema und einem ganz neuen Ansatz siehe Lit. [21].) Dabei soll noch angemerkt werden, dass die gewöhnliche Erklärung dieser SE-Effekte auf Basis der Hyperkonjugation ausgeschlossen werden kann, da diese bereits größtenteils auf HF-Niveau (durch Überlagerung von A^-B^- , A^+B^- und A^-B^+ -VB-Strukturen in einer kovalenten A-B-Bindung) berücksichtigt ist.

Korrierte Wellenfunktionsverfahren haben nur geringfügige Probleme mit diesem System (MP2 überschätzt wie üblich den Effekt), und SCS-MP2 liefert hier (und auch für andere Alkane) Ergebnisse innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Erstaunlich ist weiterhin, dass der Anteil des „exakten“ Austausches in einem Hybrid-Funktional (z.B. 20 und 50% in B3LYP bzw. BLYP), der normalerweise die Ergebnisse deutlich beeinflusst, praktisch keinen Effekt auf ΔE hat. So genannte meta-Funktionale, die Ableitungen der besetzten Orbitale (kinetische Energiedichte) beinhalten, versagen ebenfalls völlig, d.h., TPSSh ist nicht besser als sein Vorgänger PBE.

In Tabelle 2 sind Ergebnisse für die anderen untersuchten Systeme angegeben, wobei nur Daten von PBE, B3LYP und B2PLYP gezeigt werden (andere Dichtefunktionale verhalten sich sehr ähnlich). Anders als bei **1–3** ist beim Undecan das lineare Isomer stabiler, da in der verzweigten Form viele energetisch ungünstige Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen bei kleinen Abständen auftreten. Insgesamt verhalten sich die Methoden sehr ähnlich wie beim Octan. Der

Fehler von B3LYP nimmt mit der Größe des Systems zu (1.0, 1.5, 10.3 und ca. 17 kcal mol^{-1} in der Reihe **1** bis **4**), d.h., die Fehler akkumulieren, wie es auch im Falle der Dissoziationsreaktionen gefunden wurde.^[3,5] Wie auch beim Octan sind die HF-Fehler größer und die PBE-Fehler etwas kleiner als die Fehler mit B3LYP.

Für eine weitere Analyse des Problems ist es wichtig zu wissen, wie groß die „sterischen“ Beiträge zu ΔE sind. Wie schon angemerkt, ist es nicht möglich, diese Effekte exakt abzutrennen (formal sind auch die „sterischen“ Teile elektronischen Ursprungs), aber es gibt starke Argumente, dass zumindest der vdW-Aspekt (und die üblichen DFT-Probleme damit) nicht der Hauptgrund ist: 1) Der Einfluss auf ΔE durch diffuse Basisfunktionen (die normalerweise notwendig sind, um vdW-Wechselwirkungen genau zu beschreiben) ist auf SCS-MP2-Niveau sehr gering (0.5 kcal mol^{-1} Differenz für ΔE , wenn eine aug-cc-pVTZ-Basis statt der cc-pVTZ-Basis verwendet wird); 2) die empirische vdW-Korrektur^[10] wirkt in die richtige Richtung (Stabilisierung von **a** relativ zu **b**), aber der BLYP-Fehler wird bei **3** um weniger als 40% reduziert (siehe Tabelle 1); 3) der *gauche-gauche*-Übergangszustand für die C2-C3-Rotation im *n*-Butan, der sterisch sehr ähnlich ist wie z.B. in **3a** (kleinste nichtbindende C-C-Abstände von ca. 3.2 Å verglichen mit 2.9 Å in **1c**), wird mit allen Dichtefunktionalen gut beschrieben; 4) für die Energiedifferenz zwischen **3c** und **3d**, die zum gleichen Ausmaß verzweigt sind, sich aber in der Lage der Verzweigungspunkte unterscheiden, sind die DFT-Fehler entgegengesetzt zur Erwartung, wenn die vdW-Wechselwirkung dominant wäre, d.h., **3d** liegt zu tief relativ zu **3c**.

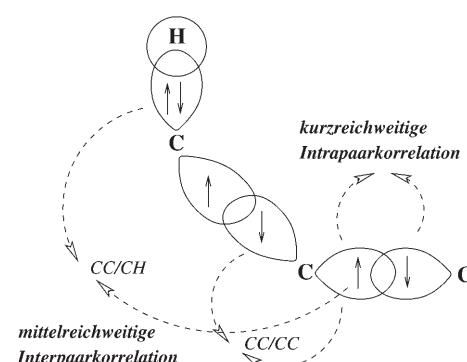
Es ist deshalb klar, dass der Grund für die fehlerhafte Beschreibung der SE-Alkylierungseffekte im elektronischen („through-bond“) Teil liegt. Wie schon betont, ist es ein reiner Korrelationseffekt, und die weitere Analyse basiert daher auf einer rigorosen Aufteilung der Korrelationsenergie. Wegen der lokalisierten elektronischen Struktur der Alkane kann dies mithilfe der $N_O(N_O+1)/2$ -Paarkorrelationsenergien $[\varepsilon]_{ij}$ (N_O ist die Zahl der besetzten Orbitale) geschehen, die sich zur gesamten Korrelationsenergie aufsummieren. Wenn lokalisierte Orbitale (LMOs) als Basis für MP2 oder SCS-MP2 verwendet werden, können die $[\varepsilon]_{ij}$ unterschiedlichen räumlichen Bereichen (Elektronenpaaren) und Korrelationstypen (Inter- oder IntraPaarkorrelationen, siehe Schema 2, worin die gestrichelten Pfeile Elektronenkorrelationen symbolisie-

Tabelle 2: Berechnete relative Energien ΔE von Alkan-Isomeren.^[a]

Isomer	$\Delta E [\text{kcal mol}^{-1}]$						
	exp.	SCS-MP2	MP2	HF	B3LYP	PBE	B2PLYP
Butan							
1b	1.5	1.5	1.8	0.3	0.5	0.8	1.0
1c^[b]	5.5	5.7	5.7	6.4	5.7	5.5	5.7
Pentan							
2b	2.8	3.0	3.6	0.1	1.3	1.6	2.1
Octan							
3b	1.9	1.4	4.6	-11.5	-8.4	-5.5	-3.5
3c	1.0	0.7	1.6	-3.0	-2.4	-1.7	-0.9
3d	2.0	2.1	3.8	-4.8	-3.5	-2.1	-0.8
Undecan							
4b	-	-9.4	-3.4	-34.4	-26.8	-21.0	-17.9

[a] Bezogen auf das verzweigte Isomer **a**; cQZV3P//MP2/TZVP-Niveau.

[b] Übergangszustand der C2-C3-Rotation (*gauche-gauche*) bezogen auf *n*-Butan. Zum Referenzwert siehe Lit. [22].



Schema 2.

ren) zugeordnet werden. Man beachte, dass durch die Transformation auf LMOs die Gesamtenergie nicht geändert wird.

Die aufgeteilten Paarkorrelationsenergien und ihre Beiträge zur Isomerisierungsenergie von Pentan und Octan sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Abbildung 1 zeigt die nach

Tabelle 3: Paarkorrelationsenergien (in $-m E_h$) auf SCS-MP2/TZV(d,p)-Niveau von lokalisierten C-C- und C-H-Orbitalen.^[a]

Isomer	Summe der Paarkorrelationsenergien				
	CC/CC	CH/CH	CH/CC	gesamt	CC + CH (Intrapaar)
2a	128	460	183	771	449.3
2b	153 (15.7)	482 (13.8)	142 (-25.7)	777 (3.8)	448.8
3a	232	679	308	1219	699.6
3b	289 (35.8)	728 (30.7)	224 (-52.7)	1241 (13.8)	699.7

[a] Werte in Klammern geben die Korrelationsbeiträge zu ΔE (in kcal mol⁻¹) an. Die ΔE -Werte auf HF/TZV(d,p)-Niveau sind 0.5 bzw. -10.6 kcal mol⁻¹ für Pentan und Octan, was zusammen mit den Daten in der fünften Spalte SCS-MP2- ΔE -Gesamtwerte von 4.3 bzw. 3.2 kcal mol⁻¹ ergibt.

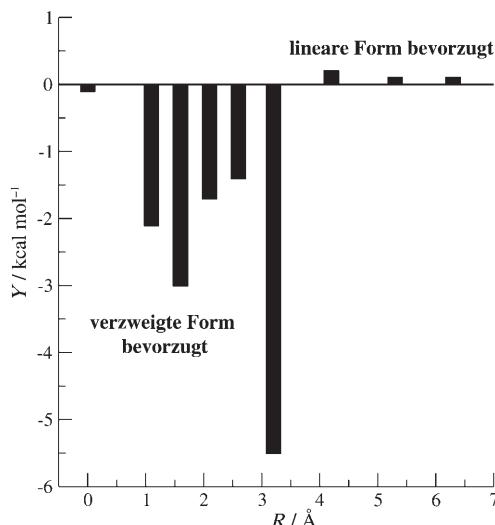


Abbildung 1. Beiträge der Paarkorrelationsenergien zur Isomerisierungsenergie von Octan als Funktion des Abstandes R zwischen den Ladungsschwerpunkten der entsprechenden LMO-Paare.

einem abgeschätzten interelektronischen Abstand aufgeteilten Beiträge zu ΔE . Beim Durchsehen von Tabelle 3 erkennt man sofort, dass Intrapaarkorrelation (letzte Spalte) fast nichts zu ΔE beiträgt. Die winzigen Energiedifferenzen zwischen den in Absolutwerten sehr großen Intrapaarenergien (< 0.1 %) belegen überzeugend das Bild der einfachen elektronischen Struktur von Alkanen (übertragbare, lokalisierte σ -Bindungen). Nach weiterer Analyse zeigt sich, dass der Korrelationseffekt auf ΔE ausschließlich von den Interpaarkorrelationen zwischen Orbitalen desselben Typs (CC/CC und CH/CH) bestimmt wird, die das verzweigte Isomer bevorzugen, wogegen CC/CH-Korrelationen stärker die Energie des linearen Isomers verringern. In erster Näherung kann man dies einfach durch die reine Anzahl von atomaren 1,3-

Wechselwirkungen der beiden Isomere erklären (CC: 6 (**2a**) und 3 (**2b**), HH: 12 (**2a**) und 9 (**2b**), CH: 12 (**2a**) und 18 (**2b**)). Die Abbildung 1 verdeutlicht, dass die Korrelationen, die ΔE bestimmen, auf einer mittleren Längenskala (1.5–3.5 Å) erfolgen und man diese daher tatsächlich als 1,3-Wechselwirkungen klassifizieren kann. Dieses wichtige Ergebnis ist die quantenmechanische Basis des kürzlich vorgeschlagenen 1,3-Wechselwirkungsmodells zur Erklärung der Alkan-Stabilitäten.^[21] Auf die wesentlich geringere Bedeutung der vdW-Effekte wurde bereits hingewiesen, sodass es auch nicht überrascht, dass die langreichweitigen Korrelationen (siehe Abbildung 1) tatsächlich das lineare Isomer stabilisieren.

Diese Ergebnisse liefern auch eine sehr eindeutige Erklärung für das Versagen der Dichtfunktionale: Die Austausch-Funktionale erzeugen ein lokalisiertes Austausch-Loch um jedes Elektron herum, das nur Effekte der statischen Korrelation einbezieht (die Intrapaar-Terme), aber das trägt nichts zu ΔE bei. Da die Korrelations-Funktionale (z. B. LYP) ebenfalls zu lokal sind, werden die 1,3-Korrelationen und damit der gesamte SE-Effekt nicht richtig beschrieben. Die Hybrid-Funktionale funktionieren ebenfalls nicht, weil das Austausch-Loch in gesättigten Systemen nicht delokalisiert ist. Deutlich bessere (aber immer noch qualitativ falsche) Ergebnisse werden mit dem neuen B2PLYP-Funktional^[12] erhalten, das (neben Standardtauschaus- und Korrelationskomponenten) störungstheoretische (orbitalabhängige) Terme ähnlich zu MP2 oder SCS-MP2 enthält.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass der scheinbar einfache stereo-elektronische Alkylierungseffekt (und dies gilt auch für Substitutionen bei anderen Hauptgruppenverbindungen) ausschließlich auf Elektronenkorrelation zurückzuführen ist und dass vdW-Wechselwirkungen (der „stereo“-Teil) nur mäßig beitragen (weniger als 30 % bei ca. zehn räumlich nahe beieinander befindlichen Kohlenstoffatomen). Man sollte jedoch keineswegs die intramolekularen vdW-Wechselwirkungen vernachlässigen, da diese ein wesentlicher Teil der inneren Energie sind und ihre Einbeziehung unbedingt notwendig ist, um gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erhalten.^[11] Zur Erklärung der gravierenden Fehler aller semi-lokalen Standardfunktionale ist das vdW-Problem aber nur von zweitrangiger Bedeutung. Nichtlokale Elektronenkorrelation auf mittleren Längenskalen, die ihren Ursprung in (perfekt) lokalisierten σ -Orbitalen hat, trägt dagegen überwiegend zur Energiedifferenz zwischen linearen und verzweigten Isomeren bei. Deren unterschiedliche Korrelationsenergien werden hauptsächlich durch die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Bindungstypen bestimmt. Dies erklärt den Erfolg von einfachen Additivitätsregeln (Gruppen-, Bindungs- oder 1,3-Wechselwirkungs-Inkrementen) und weiterhin die meisten der zu Beginn erwähnten DFT-Probleme.^[23]

Insgesamt sind dies schlechte Nachrichten für die Standard-Kohn-Sham-DFT, da es schwierig erscheint, die notwendige Information über Elektronenpaare und ihre Wechselwirkungen aus einfachen (lokalen) Betrachtungen der Elektronendichte allein zu erhalten. Dies soll auf keinen Fall die Exaktheit und Nützlichkeit der Hohenberg-Kohn-Theoreme oder des Kohn-Sham-Ansatzes in Frage stellen, vielmehr zeigt es eher das menschliche Unvermögen, genaue

Dichtefunktionale in der Praxis tatsächlich zu finden. Die besseren Ergebnisse mit dem neuen, von virtuellen Orbitalen abhängigen B2PLYP-Funktional, das die notwendigen Terme enthält, weisen jedoch den Weg, den man künftig gehen sollte. In diesem Sinn schlagen wir die Reaktion **3a** → **3b**, für die kein aktuelles Dichtefunktional das richtige Vorzeichen für ΔE liefert,^[30] als zwingende Testreaktion für neu entwickelte Funktionale vor.

Methoden

Die (SCS-)MP2- und DFT-Rechnungen wurden mit einer leicht modifizierten Version des Turbomole-Programmpakets^[25] durchgeführt. Als AO-Basis wurden die Split-Valence(SV)-, Triple-Zeta-(TZV)- oder Quadruple-Zeta(QZV)-Sätze von Ahlrichs et al.^[26] oder die korrelationskonsistenten Sätze von Dunning^[27] (cc-pVQZ, X = D, T, Q) verwendet. In den (SCS-)MP2- und B2PLYP-Rechnungen wurde die RI-Näherung für die Zweielektronen-Integrale verwendet,^[28] und alle Elektronen wurden korreliert. Die Geometrien wurden auf MP2/TZV(d,p)-Niveau optimiert, und Einzelpunktrechnungen mit diesen Strukturen wurden mit einer cQZV3P-AO-Basis durchgeführt, die (3d2f/2pd)-Polarisations-Funktionen, (2pd)-Core-Polarisations/Korrelations-Funktionen und eine zusätzliche diffuse s-Funktion am Kohlenstoff enthält. Diese Basis ergibt Ergebnisse, die innerhalb von $\pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ am Basissatzlimit für ΔE liegen (wie durch aug-cc-pVQZ-Rechnungen (X = T, Q) an **3** abgeschätzt wurde), und liefert weiterhin sehr geringe intramolekulare Basissatz-Superpositions-Fehler. Der Einfluss von Geometrien, die auf anderes theoretischem Niveau als MP2 optimiert wurden (z. B. DFT), ist von der Größenordnung $\pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für ΔE im Fall von Octan. Die experimentellen ΔE -Werte wurden aus experimentellen Standard-Bildungsenthalpien^[29] erhalten, wobei Korrekturen für Nullpunktschwingung, innere $H(0) - H(298)$ -Beiträge und Korrekturen durch thermische Besetzung höher liegender Konformere angebracht wurden. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen (unskaliert) wurden auf DFT-PBE/SV(d,p) erhalten, wogegen für die Konformationssuche das MM3(1996)-Kraftfeld^[30] verwendet wurde. Für Undecan liegen keine experimentellen Daten vor, sodass die genauen SCS-MP2-Werte als Referenz herangezogen werden. Die experimentellen Enthalpien werden mit typischen Fehlern von $\pm (0.2\text{--}0.4) \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben, was zu einer Abschätzung für den Fehler der verwendeten $\Delta E(\text{exp.})$ -Werte von ca. $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ führt.

Eingegangen am 2. Februar 2006,
veränderte Fassung am 21. März 2006
Online veröffentlicht am 31. Mai 2006

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Alkane ·
Dichtefunktionalrechnungen · Isomerisierungen ·
Stereo-elektronische Effekte

- [1] „Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry“: P. Delongchamps in *Organic Chemistry Series, Vol. 1* (Hrsg.: J. E. Baldwin), Pergamon, Oxford, **1983**, S. 5–20; A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, New York, **1983**; *Interactions in Molecules: Electronic and Steric Effects* (Hrsg.: S. D. Peyerimhoff), Wiley-VCH/DFG, Weinheim, **2003**.
- [2] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**; W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [3] T. M. Gilbert, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2550–2554.

- [4] X.-Q. Yao, X.-J. Hou, H. Jiao, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9991–9996.
- [5] C. E. Check, T. M. Gilbert, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9828–9834.
- [6] E. I. Izgorodina, M. L. Coote, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7558–7566.
- [7] S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3067–3077.
- [8] P. C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtiss, K. Raghavachari, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5850–5854.
- [9] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7374–7383.
- [10] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1476.
- [11] S. Grimme, C. Diedrich, M. Korth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 641–645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 625–629.
- [12] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108–034116.
- [13] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [18] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
- [19] Nur nichtempirische oder semiempirische Dichtefunktionale, die wenige Parameter enthalten, wurden untersucht. Stark empirische Ansätze mit vielen (> 10) Parametern geben normalerweise keine ausreichende Genauigkeit für einen weiten Bereich von Molekülen.
- [20] J. Ma, S. Ingaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1193–1198.
- [21] S. Gronert, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1209–1219.
- [22] N. L. Allinger, J. T. Fermann, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5143–5150.
- [23] Diese Erklärung ist auch in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Curtiss et al.,^[12] „... that the B3LYP errors are not systematic and can not be removed by a simple molecule-independent correction“.
- [24] Es gibt natürlich Kombinationen von GGA-Teilen mit LDA-Austausch (z. B. 50% LDA + 50% B88 + LYP), die sehr genaue ΔE -Werte (durch die starke Überbindungstendenz der LDA) geben; solche Funktionale liefern jedoch fehlerhafte Ergebnisse für die meisten anderen chemisch relevanten Probleme und wurden deshalb nicht weiter untersucht.
- [25] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; Turbomole (Vers. 5.6): R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe, 2003; siehe auch <http://www.turbomole.com>.
- [26] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762. Die Basissätze können über die Turbomole-Homepage und den entsprechenden FTP-Server (in den Unterverzeichnissen basen, jbasen und cbasen) erhalten werden.
- [27] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [28] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175–3183.
- [29] NIST Standard Reference Database. Siehe <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [30] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551–8566.