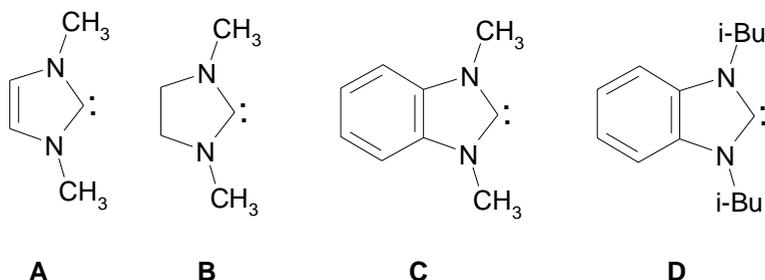


beeinflussen kann. Insbesondere für das N,N'-isobutyl-substituierte Benzimidazol-2-yliden **D** konnte NMR-spektroskopisch eine Umwandlung des Dimers (**D=D**) in das Monomer beobachtet werden, die zur Einstellung eines Gleichgewichtes führt.



### Ergebnisse

Mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP/6-31G(d)) ist die Dimerisierungsenergie der vier gezeigten Carbene sowie die Energie der Übergangsstrukturen berechnet worden. In der Tat sollte man für das isobutylsubstituierte **D** am ehesten ein beobachtbares Gleichgewicht erwarten, weil die Reaktionsenergie am geringsten ist. Die Barrieren der Rückreaktion (z.B. **C=C** → 2 **C**) sind allerdings noch zu hoch, um die rasche Gleichgewichtseinstellung zu erklären. Hier kommen andere Reaktionsmechanismen, z.B. Katalyse unter Beteiligung protonierter Carbene in Betracht. Eine Publikation, die die Ergebnisse genauer diskutiert, ist z. Zt. in Vorbereitung (F. E. Hahn, C. Mück-Lichtenfeld, L. Wittenbecher, E.-U. Würthwein, *in Vorbereitung*).

(Dr. Christian Mück-Lichtenfeld, E-Mail: [cml@uni-muenster.de](mailto:cml@uni-muenster.de))

## 10.3.9 Analytische Chemie der Bergischen Universität - Gesamthochschule Wuppertal

### Theoretische Berechnung der Protonenaffinität von n-Alkylaminen, n-Alkylthiolen und n-Alkoholen und der Ammoniumaffinität von n-Alkoholen

Die in GAUSSIAN98 integrierte Standard-Dichtefunktionaltheorie B3LYP/6-31+G(d,p) wurde zur Berechnung der Protonenaffinität (PA) von n-Alkylaminen, n-Alkylthiolen und n-Alkoholen sowie zur Berechnung der Ammoniumaffinität von n-Alkoholen bis C18 verwendet.

Bei der chemischen Ionisation in der Massenspektrometrie (CIMS) ist die Kenntnis der PA des Analyten für die Auswahl eines geeigneten Reaktandgases sehr hilfreich. So kann eine zu kleine PA des Reaktandgases eine Fragmentierung des Analyten herbeiführen; eine zu große PA fördert oft die Bildung von zahlreichen Clustern bzw. Addukten zwischen den Reaktionspartnern. Die experimentelle Bestimmung der PA ist von einem hohen apparativen und zeitintensiven Aufwand begleitet. Daher wurden für die Homologen der n-Alkylamine, n-Alkylthiole und n-Alkohole (bis jeweils C18) die PA sowie die Ammoniumaffinitäten für n-Alkohole berechnet.

Die PA von Molekülen ist allgemein definiert als negative Reaktionsenthalpie für die bimolekulare Reaktion



Für die Berechnung der absoluten PA wurde folgende Gleichung verwendet:

$$PA(B) = -\Delta H = -\Delta E_{elec} - \Delta ZPE + \Delta E_v(T) + C \quad (2)$$

Hierin entspricht  $\Delta E_{elec}$  der elektronischen Energiedifferenz zwischen der protonierten und unprotonierten Verbindung B,  $\Delta ZPE$  der Differenz der jeweiligen Nullpunktsenergien und  $\Delta E_v(T)$  der Änderung in der Besetzung des Schwingungsniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur. Unter der Annahme, dass sich die Translations- und Rotationsänderungen klassisch verhalten, ist die Korrektur  $C$  notwendig.

Bei der Berechnung der Energiewerte mittels B3LYP zeigte sich, dass diese DFT-Methode für kleine Moleküle sehr gut einsetzbar ist. Für größere Moleküle ab etwa zehn Atome macht sich allerdings die Problematik des quantenmechanischen Modells bemerkbar. Wie bei allen DFT-Modellen ist auch bei B3LYP die Berechnung der Polarisationswechselwirkung (wie z.B. mit MP2) noch eine große Herausforderung. Die für die größeren Moleküle auftretende Differenz kann als die noch fehlende Korrelationskomponente  $\Delta E_{corr}$  zur elektronischen Energie verstanden werden. Eine empirische Korrelationsfunktion  $\Delta E_{corr}(n)$ , abhängig von der Kohlenstoffkettenlänge  $n$ , wurde aus der Differenz zwischen der in der Literatur bereits bekannten PA und der mit B3LYP berechneten Energiewerten entwickelt und zur jeweiligen  $\Delta E_{elec}$  addiert. So ergibt sich für die Berechnung von PA:  $PA_{298}(n) = PA_{298}(n)_{B3LYP} + \Delta E_{corr}(n)$ . Die Korrelationsfunktion  $\Delta E_{corr}(n)$  ist von der Art des quantenmechanischen Modells abhängig und muss daher entsprechend stets neu berechnet werden.

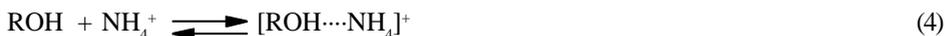
Bei der Korrelation der auf diese Weise berechneten PA mit dem Quotienten  $n/(n+1)$  (mit  $n$  = Kohlenstoffanzahl der n-Alkylkette) wurde ein linearer Zusammenhang (Abb. 1) gefunden.

Die Gleichung 3 beschreibt diese Linearität zwischen PA und  $n$ :

$$PA(RX) = I \left( \frac{n}{n+1} \right) + PA(HX) \quad n \geq 0 \quad (3)$$

Der konstante Term  $PA(HX)$  entspricht einem Wert von  $n = 0$  und ist gleichbedeutend der PA des jeweiligen Basismoleküls ( $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ). Der berechnete Parameter  $I_{298}$  kann vorerst als maximaler induktiver Effekt (Polarisation) auf die funktionelle Gruppe interpretiert werden. Die maximale PA ( $PA_{298,max}(RX)$ ) ergibt sich somit als Summe von  $I_{298}$  und  $PA_{298}(HX)$ . Die Übereinstimmung zwischen den Literaturwerten und den berechneten Werten für die n-Alkylamine ist in Abb. 1 gut erkennbar, so dass für die höheren Spezies der n-Alkylthiole und n-Alkohole eine ähnliche Übereinstimmung zu erwarten ist.

Im zweiten Teil der Berechnungen wurden die Ammoniumaffinitäten der n-Alkohole berechnet. Hierbei handelt es sich um Addukte zwischen ROH und  $NH_4^+$ :



Der gewünschte lineare Zusammenhang zwischen den Werten der Ammoniumaffinität ( $-\Delta H_{298}$ ) mit  $n/(n+1)$  (Abb. 2) wurde durch eine entsprechende Skalierung von  $\Delta E_{corr}(n)$  (aus der PA-Berechnung der n-Alkohole) mit 0,2 erreicht. Dies gilt nur unter der Annahme, dass die Polarisation des Alkylsystems sich auch auf die schwache Wasserstoffbrückenbindung  $O \cdots HN$  auswirkt, und  $\Delta E_{corr}(n)$  damit nur einer Skalierung bedarf.

Die in Abb. 2 dargestellte Linearität wurde mit einer von Moet-Ner veröffentlichten Gleichung ( $\Delta H_{298} = f(\Delta PA)$ ), basierend auf 48 einfachen bimolekularen Addukten, und den oben berechneten

PA der n-Alkohole bestätigt.

Die theoretisch ermittelten Strukturen von  $[\text{ROH}\cdots\text{NH}_4]^+$  sind vergleichbar mit der des Wasserclusters  $\text{H}_2\text{O}_5^+$ . Der Wasserstoff ist asymmetrisch zwischen ROH und  $\text{NH}_3$  angeordnet, wobei die Gruppierung  $\text{O}\cdots\text{HN}$  innerhalb der berechneten Addukte stets linear ist (Abb. 3), so dass der Vektor des Dipolmoments von ROH parallel zu dieser Bindung verläuft.

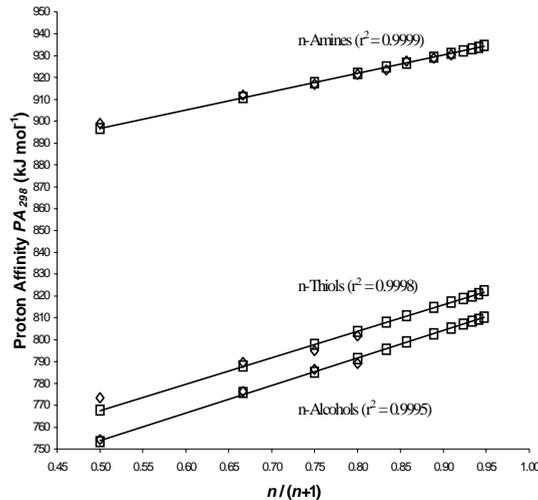


Abb. 1: Berechnete  $PA_{298}$  aller n-Alkyl-Verbindungen als Funktion von  $n/(n+1)$  ( $\square$  = diese Arbeit;  $\diamond$  = Literaturwerte)

Abb. 3 zeigt, dass die optimierten Strukturen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  sich beträchtlich von denen der anderen Alkohole unterscheiden, daher weichen die berechneten Ammoniumaffinitäten gegenüber den Werten aus Gleichung 3 für  $\text{H}_2\text{O}$  um  $10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für  $\text{CH}_3\text{OH}$  um  $2,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab.

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse wurde bei einer internationalen Zeitschrift eingereicht.

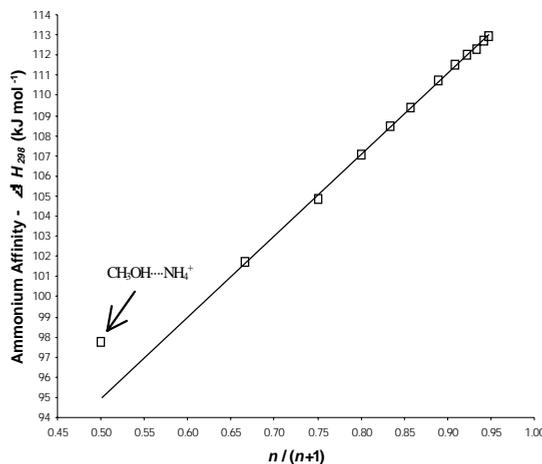


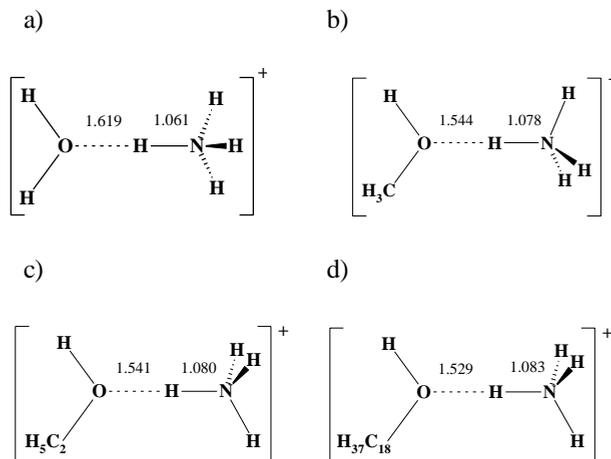
Abb. 2: Berechnete Ammoniumaffinität  $-\Delta H_{298}$  der *n*-Alkohole als Funktion von  $n/(n+1)$ 

Abb. 3: Strukturen von Ammoniumaddukten: a) Wasser, b) Methanol, c) Ethanol, d) Octadecanol; (Bindungslänge in Å).

(Axel Patrick Ligon, E-Mail: [ligon@uni-wuppertal.de](mailto:ligon@uni-wuppertal.de))

### 10.3.10 Institut für Informatik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

#### Thread-parallele Algorithmen auf Shared-memory Rechnern

In einer Diplomarbeit wurde untersucht, wie und mit welcher Effizienz spezielle parallele Algorithmen mit Java für Mehrprozessorrechner (gemeinsamer Speicher) mit Threads implementiert werden können. Dabei waren allein prinzipielle Möglichkeiten und Effizienz von Java von Interesse, also kein Vergleich mit anderen parallelen Implementierungsmöglichkeiten. Für die entsprechenden Tests eigneten sich die Sun-Rechner Starfire und Campfire (Solaris, Java, Thread-API) des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln sehr gut.

Implementiert und getestet wurden parallele Algorithmen zur Multiplikation von Matrizen und Vektoren sowie zur Lösung von linearen Gleichungssystemen (Gauß-Elimination, Jacobi- und Gauß-Seidel-Iteration). Zur Unterstützung einer rationellen Ausführung der umfangreichen Tests in verschiedenen Varianten, in erster Linie abhängig von Problemgröße und Thread- bzw. Prozessoranzahl, wurden wiederverwendbare Java-Klassen implementiert, die auch anderen Zwecken dienlich sein können (Datentypen und Methoden für spezielle Matrizen, qualifizierte Zeitmessung, entsprechende sequentielle und parallele Lösungsverfahren). Die Testbeispiele lagen in der Größenordnung  $n=1000$  bis  $n=8000$  ( $n$  = Dimension der linearen Gleichungssysteme bzw. Matrizen). Für die gut parallelisierbare Matrizenmultiplikation konnte nahezu ideale Effizienz im Vergleich mit der sequentiellen Berechnung erzielt werden. Bei den Verfahren zum Lösen der linearen Gleichungssysteme mußte mit verschiedenen Parallelisierungs- und Synchronisationsstrategien gearbeitet werden, wodurch die Effizienz von etwa 35% bis zum Teil auf 95% gesteigert werden konnte.