



Blick in die Wissenschaft 38

Forschungsmagazin der Universität Regensburg

STRESS · ANGST DEPRESSION

Graduiertenkolleg erforscht Neurobiologie emotionaler Dysfunktionen:

Vom Molekül zum Verhalten

Mitochondrien – Kleine Kraftwerke

Astrozyten – Leuchtende Sterne im Gehirn

Wir blicken in **Heideggers Schwarze Hefte**, erklären, was es mit **Strategic Litigation** an deutschen Gerichten auf sich hat und fragen nach der **Bundslade** und den Jägern dieses „verlorenen Schatzes“

Außerdem in dieser Ausgabe:

Digitales Papier

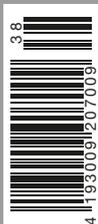
Feinmotorik und kognitive Entwicklung von Kindern

Wie wir chemische Reaktionen verstehen und beschreiben

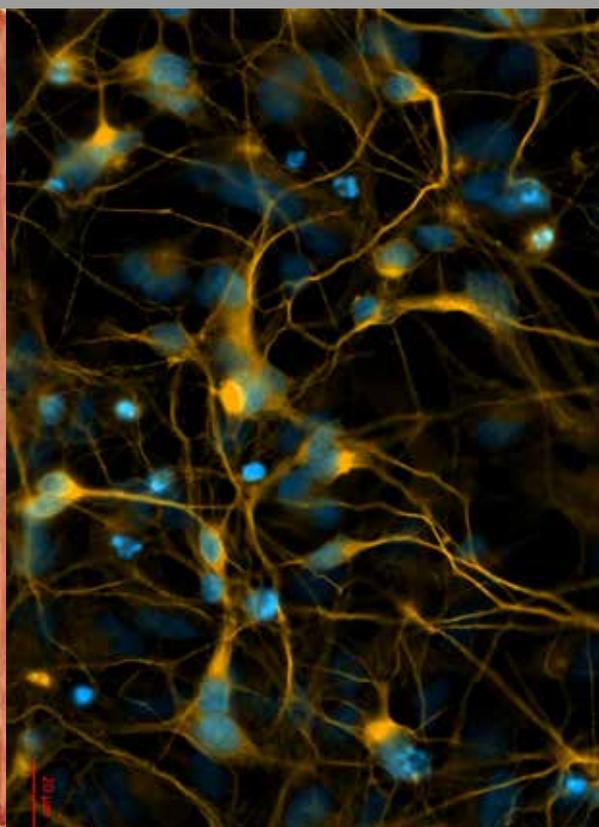
Spotlight zu

Wildpflanzen – Die **Echte Arnika**

Heft 38 | 27. Jahrgang 2018 | € 7,00 | ISSN 0942-928-X



Edvard Munch: The Scream © Borre Høstland, Nasjonalmuseet, Norway



Neurone © UR / Arbeitsgruppe Wetzel

**Blick in die Wissenschaft
Forschungsmagazin
der Universität Regensburg**

ISSN 0942-928-X

Heft 38

27. Jahrgang

Herausgeber

Prof. Dr. Udo Hebel

Präsident der Universität Regensburg

Redaktionsleitung

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Wagner

Redaktionsbeirat

Prof. Dr. jur. Christoph Althammer

Prof. Dr. rer. nat. Ferdinand Evers

Prof. Dr. rer. nat. Bernd Ammann

Prof. Dr. rer. nat. Mark W. Greenlee

Prof. Dr. theol. Andreas Merkt

Prof. Dr. phil. Omar W. Nasim

Prof. Dr. rer. nat. Klaus Richter

Prof. Dr. rer. pol. Daniel Rösch

Prof. Dr. med. Ernst Tamm

Prof. Dr. paed. Oliver Tepner

Prof. Dr. phil. Isabella von Treskow

Editorial Office

Dr. phil. Tanja Wagensohn

Universität Regensburg

93040 Regensburg

Telefon (09 41) 9 43-23 00

Telefax (09 41) 9 43-33 10

Verlag

Universitätsverlag Regensburg GmbH

Leibnizstraße 13, 93055 Regensburg

Telefon (09 41) 7 87 85-0

Telefax (09 41) 7 87 85-16

info@univerlag-regensburg.de

www.univerlag-regensburg.de

Geschäftsführer: Dr. Albrecht Weiland

Abonnementservice

Oliver Hundsrucker

o.hundsrucker@univerlag-regensburg.de

Anzeigenleitung

Larissa Nevecny

MME-Marquardt

info@mme-marquardt.de

Herstellung

Universitätsverlag Regensburg GmbH

info@univerlag-regensburg.de

Einzelpreis € 7,00

Jahresabonnement

bei zwei Ausgaben pro Jahr

€ 10,00 / ermäßigt € 9,00

für Schüler, Studierende und Akademiker/innen im Vorbereitungsdienst (inkl. 7 % MwSt) zzgl. Versandkostenpauschale € 1,64 je Ausgabe. Bestellung beim Verlag.

Für Mitglieder des **Vereins der Ehemaligen Studierenden der Universität Regensburg e.V.** und des **Vereins der Freunde der Universität Regensburg e.V.** ist der Bezug des Forschungsmagazins im Mitgliedsbeitrag enthalten.

Mit dem World Mental Health Day rückt die Weltgesundheitsorganisation (WHO) gemeinsam mit der World Federation for Mental Health (WFMH) jedes Jahr ein ausgewähltes Thema aus dem Umfeld psychischer Erkrankungen in den gesundheitspolitischen und gesellschaftlichen Fokus. Am 10. Oktober dieses Jahres endete eine anlässlich des World Mental Health Days' 2017 ausgerufene Kampagne der WHO, die vor allem einen adäquaten Umgang von Betroffenen, Arbeitgebern und Öffentlichkeit mit dem Thema Depressionen und Angststörungen zum Ziel hatte. Mehr als 300 Millionen Menschen weltweit leiden an Depression, 260 Millionen Menschen an Angststörungen – gemeinsam die häufigste Ursache für gesundheitliche Beeinträchtigung und Erwerbsunfähigkeit. Die Tendenz ist steigend. Neben dem Leid für die Betroffenen schätzt die WHO einer aktuellen Studie zufolge die durch Depression und Angststörungen bedingten globalen Produktivitätsverluste auf eine Billion US-Dollar.

Weltweit wird mit erheblichem, auch finanziellem Aufwand, daran geforscht, die Funktionsweisen und molekularen Abläufe unseres Gehirns besser zu verstehen, nicht zuletzt um daraus Therapieansätze zur Behandlung von psychischen Störungen abzuleiten.

Auch an der Universität Regensburg forschen interdisziplinäre Teams mit Mitgliedern aus der Psychologie, Humanmedizin und Neurobiologie zu den Grundlagen psychischer Dysfunktionen. Flankiert von dem durch das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) als Teil des Forschungsnetzes „Psychische Erkrankungen“ geförderten Verbundes „Depression“ (koordiniert von Rainer Rupprecht) und auf der Grundlage eines ersten Elite-Masterstudienganges *Clinical Neurosciences* nahm 2017 das von Inga D. Neumann vertretene Graduiertenkolleg *Neurobiology of Emotion Dysfunctions* an der Universität Regensburg seine Arbeit auf. Dabei werden Nachwuchswissenschaftler/innen im Rahmen ihrer Promotion geschult, mit modernsten molekular- und zellbiologischen Verfahren die biochemischen Grundlagen für die klinischen Manifestationen von Depression und Angsterkrankungen zu erarbeiten. Diese Ausgabe stellt drei faszinierende Projekte des Kollegs vor: Die Beiträge „Vom Molekül zum Verhalten“, „Mitochondrien - kleine Kraftwerke für gesunden Geist und Körper“ und „Astrozyten: Leuchtende Sterne im Gehirn“



© UR/Editorial Office

ergründen die jeweils unterschiedlichen psychopathologischen Phänomene von Depression und Angsterkrankungen.

Das Gehirn aus anderer Perspektive untersuchen Heidrun Stöger und Sebastian Suggate: In ihrem Beitrag „Nimble hands, nimble minds“ beschreiben sie eindrucksvoll die Bedeutung der Feinmotorik für die kognitive Entwicklung von Kindern, beispielsweise die Ausprägung von Intelligenz, mathematischen Kompetenzen und lexikalischen Entwicklungen. Schließlich blicken wir in dieser Ausgabe gemäß unserer Intention auch in andere Fakultäten und Forschungsgebiete unserer Universität: So finden Sie unter anderem eine kritische Auseinandersetzung von Judith Werner mit Heideggers *Schwarzen Heften* sowie einen Beitrag der Rechtswissenschaftler Christian Helmrich und Alexander Graser zur US-amerikanischen Praxis der „strategic public interest litigation“, bei der das Gericht zur „internationalen Protestbühne“ wird. Weitere spannende Beiträge kommen aus Katholischer Theologie, Biologie, Chemie und Medienwissenschaft.

In diesem Sinne wünsche ich Ihnen eine anregende und ertragreiche Lektüre.

Prof. Dr. Ralf Wagner
(Redaktionsleitung)

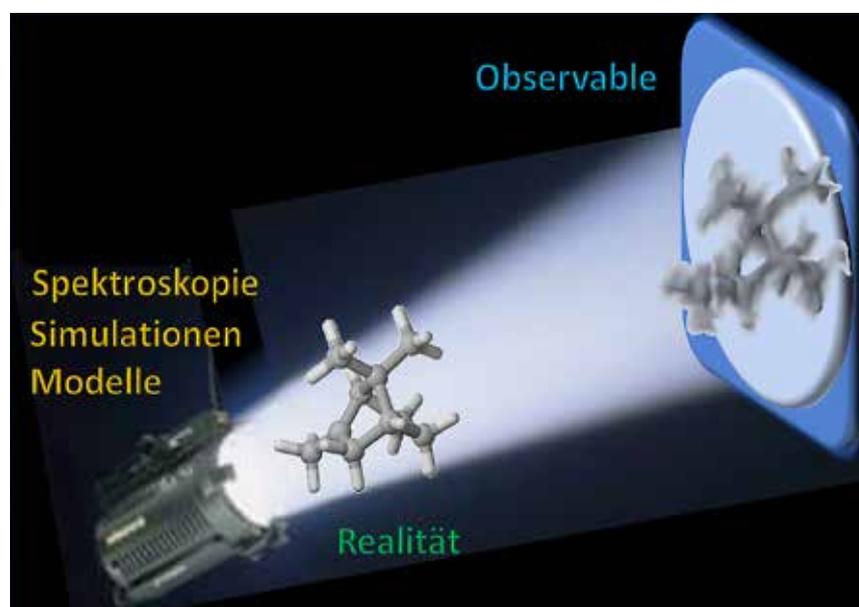
Panta rhei

Wie wir chemische Reaktionen verstehen und beschreiben

Julia Rehbein

Veränderung ist die einzige Konstante im Universum und so auch in der Chemie. Denn Chemie ist die Wissenschaft der stofflichen Umwandlung, einerseits in der Natur, andererseits in der gezielten Synthese von Verbindungen, wie sie in Materialien, Werk- und Wirkstoffen gebraucht werden. Das zielgerichtete Design dieser verschiedenartigen Strukturen beruht dabei auf empirisch hergeleiteten Modellen, die nicht nur eine retrospektive Erklärung der beobachteten Phänomene liefern, sondern insbesondere Vorhersagen über die zu erwartenden Produkte ermöglichen sollen.

Die Modelle, die sich in der Chemie etabliert haben, sind außerordentlich mächtige Werkzeuge. Und dennoch: Sie sind nicht omnipotent, denn sie beschreiben in den seltensten Fällen die Reaktivitäts-Selektivitätsfragen einer Experimentalreihe in Gänze. Es scheint immer das berüchtigte „eine Experiment zu viel“ zu geben, das den bis dahin beobachteten Trend zu stören scheint. Mit dem Einzug immer empfindlicherer Messmethoden und verbesserter Algorithmen in die Computerchemie treten die Grenzen der etablierten, empirischen Modelle nicht nur immer deutlicher zu Tage, sondern es eröffnet sich auch die Chance, die physikalischen Grundlagen der abweichenden Ergebnisse zu verstehen. Wir sind daran interessiert, mit Hilfe der Methoden der modernen physikalisch-organischen Chemie genau diese Grenzen zu identifizieren, zu charakterisieren und in Form verbesserter Modelle zu verschieben. Dabei ist ein Aspekt von besonderer



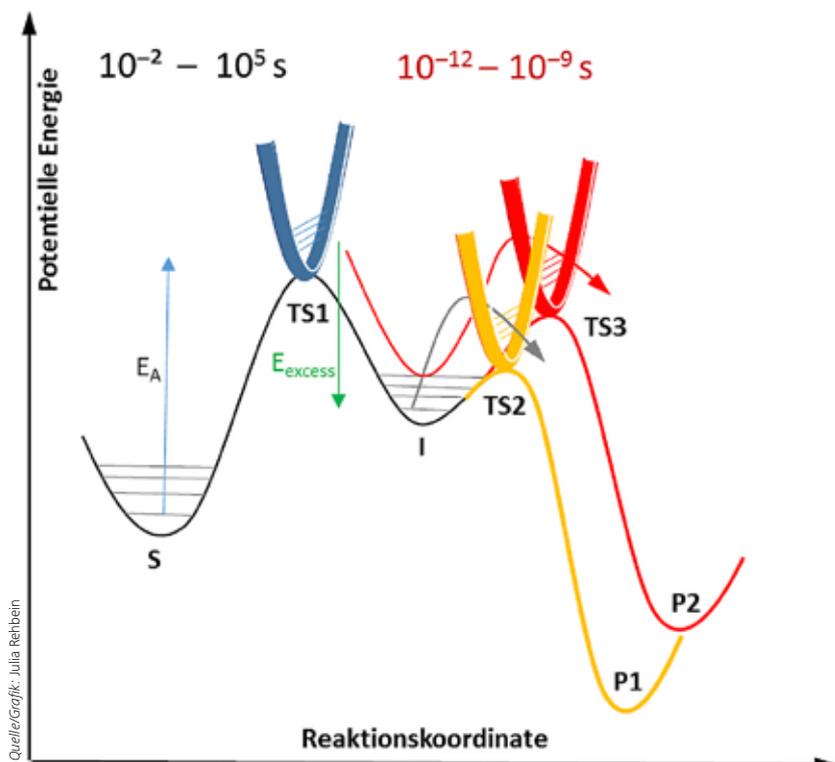
Quelle/Grafik: Julia Rehbein

1 Platons Höhlengleichnis & Chemie – ein Bild der Wirklichkeit: Mit Hilfe von Spektroskopie, Computerchemie und speziellen Experimenten kann man sich dem wirklichen Ablauf der molekularen Umwandlung annähern. Am Ende bleibt aber immer die Interpretation der Daten unter der Randbedingung, dass man in den meisten Fällen nur ein „Bild“, das heißt einen Aspekt von der Reaktion aufgenommen, aber nicht die Reaktion selber direkt beobachtet hat. Dabei gilt: Man kann eine Hypothese nicht durch beliebig viele Experimente beweisen, aber man kann sie mit nur einem Experiment widerlegen.

Bedeutung: die Dynamik der Moleküle. Was genau darunter zu verstehen ist, und wie man vorgeht, um ein Reaktionsgeschehen „einzufangen“, das wird im Folgenden skizziert. [1]

Um ein so komplexes Geschehen wie das einer chemischen Transformation erfassen zu können, nutzt man verschiedene Approximationen und Vereinfachungen. Zunächst betrachtet man in der mechanistischen Diskussion in der Regel nicht das ge-

samte Ensemble an Molekülen, die sich im Reaktionsmedium befinden – oft mehr als $6,023 \times 10^{23}$ Teilchen, sondern greift sich einen Stellvertreter heraus, anhand dessen die strukturelle Umwandlung diskutiert wird. Dabei unterteilt man die gesamte Umwandlung einer Verbindung **S** (Startmaterial) in eine Verbindung **P** (Produkt) in verschiedene Elementarschritte. Diese wiederum sind gekennzeichnet durch Verbindungen, die über mehrere Schwingungen des Moleküls stabil sind (**S**; Intermediate, **I**;



Quelle/Grafik: Julia Rehbein

2 Ein typisches 2D-Reaktionskoordinatendiagramm, das eine Reaktion über mehrere Elementar-schritte (schwarz, gelb und rot) zeigt.

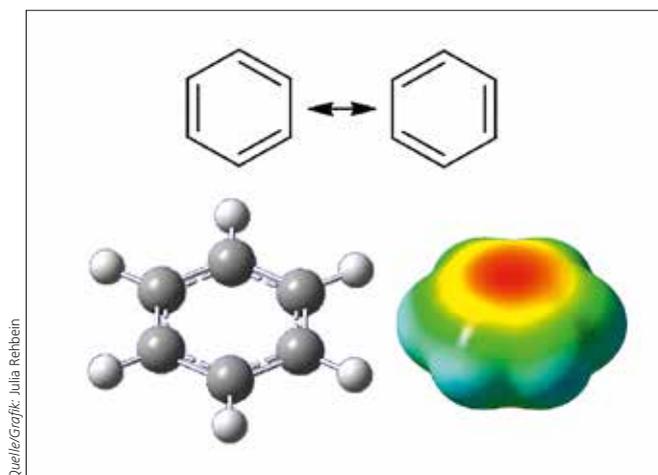
Produkte, **P**) und sogenannte Übergangszustände (**TS**), die nur für eine molekulare Schwingung (10^{-14} - 10^{-12} s) existieren. [2]

Um im Detail zu verstehen, wie Moleküle sich während einer Reaktion verändern, wobei die Veränderung vorrangig ihre elektronische Struktur, die Kernanordnung und ihre potentielle wie auch kinetische Energie betreffen, hat man zwei Möglichkeiten: das Experiment oder aber die Simulation im Computer. Beide Teilbereiche

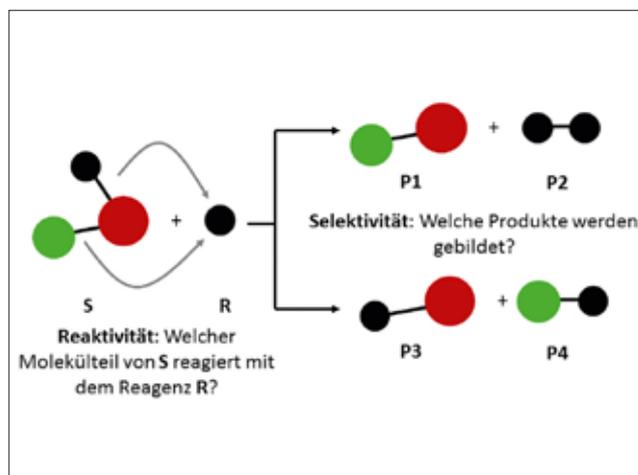
sind dabei auf der einen Seite in ihrem Informationsgehalt durchaus komplementär, gerade bezüglich der Frage, was man beobachten kann und was berechnen. Andererseits brauchen sich Experiment und Simulation gegenseitig, um zum Beispiel das theoretische Modell zu validieren oder aber die experimentellen Beobachtungen interpretieren zu können. Idealerweise greifen also beide Methoden wie Puzzleteile ineinander und ermöglichen so ein möglichst

umfassendes Bild des Geschehens aus verschiedenen Perspektiven. Dass dieses multilaterale Herangehen wichtig ist, wird dann verständlich, wenn man sich die Einschränkungen der Methoden einerseits, aber auch die unserer eigenen Vorstellung bewusstmacht. Letztere sind ursächlich mit unserer Ausbildung als Chemiker/-in und der damit verbundenen strukturbasierenden Denkweise verknüpft. So erfolgt die Beschreibung einer Reaktion in einer eigenen strukturbasierenden Formelsprache, die die Änderung in der elektronischen Struktur in Form von Pfeilen erklärt [3a und 3b]

Ferner sind wir in den klassischen mechanistischen Beschreibungen in einer zweidimensionalen Welt, dem sogenannten Reaktionskoordinatendiagramm unterwegs [2], die durch eine Strukturinformation auf der X-Achse (sogenannte Reaktionskoordinate) und der potenziellen Energie auf der Y-Achse aufgespannt wird. Die Reduktion der x-Achse auf eine einzige Strukturinformation ist dabei eine starke Vereinfachung, die der tatsächlichen 3N-6-Dimensionalität der Struktur-Energie-Beziehung eines N-atomigen, nichtlinearen Moleküls nicht immer Genüge tut. Warum nutzt man nun die stark vereinfachten Reaktionskoordinatendiagramme? Sie sind anschaulich und funktionieren für viele Fragestellungen ausreichend. Die „korrektere“ 3N-6-multidimensionale Potentialhyperfläche hingegen hat den entscheidenden Nachteil, dass sie bereits für Moleküle mit mehr als drei Atomen einfach nicht vorstellbar ist! Wir sind durch unsere 3D-Welt geprägt, so dass es uns schwerfällt, wenn



Quelle/Grafik: Julia Rehbein



3a Unterschiede im Informationsgehalt verschiedener Darstellungsarten der aromatischen Struktur des Benzens. Oben: zeichnerisch im Valence-Bond-Formalismus (VB); jeder Strich steht hier für ein Elektronenpaar. Unten: aus computerchemischen Berechnungen, unter anderem mit Informationen zur Elektronenverteilung über das Molekül (rot = hohe Elektronendichte, türkis = geringe Elektronendichte). 3b Fragestellung von Reaktivität und Selektivität in einer Reaktion.

es uns nicht gar unmöglich ist, in mehr als drei Raumdimensionen zu denken. Damit bleibt die notwendige Vereinfachung der Potentialhyperflächen auf den 3D-Raum [4] mit der Zeit als vierte Koordinate.

Damit kommen wir zu einer dritten Einschränkung: Die Mechanismen, die wir standardmäßig aufzeichnen, sind zeitunabhängig und damit statisch. Sie gehen davon aus, dass die durchlaufenen Strukturen thermisch equilibriert und stationär sind (siehe unten). Dass diese Randbedingungen, die die Basis für die etablierten Modelle, wie zum Beispiel die Übergangszustandstheorie, zur Beschreibung von Reaktionen bilden, nicht notwendigerweise erfüllt sind, zeigt sich im zunehmenden Maße in Phänomenen, die mit den Begriffen „nicht-statisch-dynamische Effekte“, „Reaktionspfadbifurkationen“ [4] und *roaming* bezeichnet werden. Hier spielen die Form der Potentialenergiefläche, aber auch die intrinsischen Bewegungsfreiheitsgrade (Rotation, Vibration und Translation) eine wichtige Rolle in der alles bestimmenden Frage nach der Selektivität (siehe weiterführende Literaturhinweise).

Wanderung auf besonderen Struktur-Energie-Landschaften

Den Einfluss der Form und Gestalt der Potentialenergiefläche auf den Verlauf einer Reaktion kennt man seit langem. Die

relativen Barrierehöhen konkurrierender Pfade sind dabei unter sogenannter kinetischer Kontrolle die ausschlaggebenden Einflussfaktoren auf Produktselektivitäten. So würde man in Abbildung 2 davon ausgehen, dass unter der Randbedingung, dass das Intermediat **I** equilibriert ist, der gelbe Pfad bevorzugt beschriftet wird, da auf ihm der geringere Energieberg auf dem Weg zur Produktseite überwunden werden muss.

Was bedeutet nun aber equilibriert? Die überschüssige kinetische Energie im Intermediat, die sich zunächst in der Reaktionskoordinate als translatorische Energie wiederfindet, wird mit hohen Geschwindigkeitskonstanten über alle zugänglichen Schwingungsmoden im Intermediat verteilt. Dieser als IVR (englisch *intramolecular vibrational relaxation*) abgekürzter Prozess, so wurde lange Zeit angenommen, sei immer schneller als eine mögliche chemische Transformation (also eine Umordnung der Kernanordnung) und ist die fundamentale Grundlage der gängigen Modelle zur Vorhersage von Reaktivität und Selektivität. In der Tat ist dies aber nicht notwendigerweise der Fall, sofern der erste Schritt die höchste Barriere besitzt und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. [2] Gerade in den letzten Jahren wurde eine Vielzahl verschiedener chemischer Transformationen identifiziert, die von diesen nicht-statistisch-dynamischen Effekten bestimmt werden. Eine Konsequenz dieses Phänomens ist, dass

Produktselektivitäten davon beeinflusst werden, wie das Intermediat gebildet wurde, also vom vorangegangenen Elementarschritt.

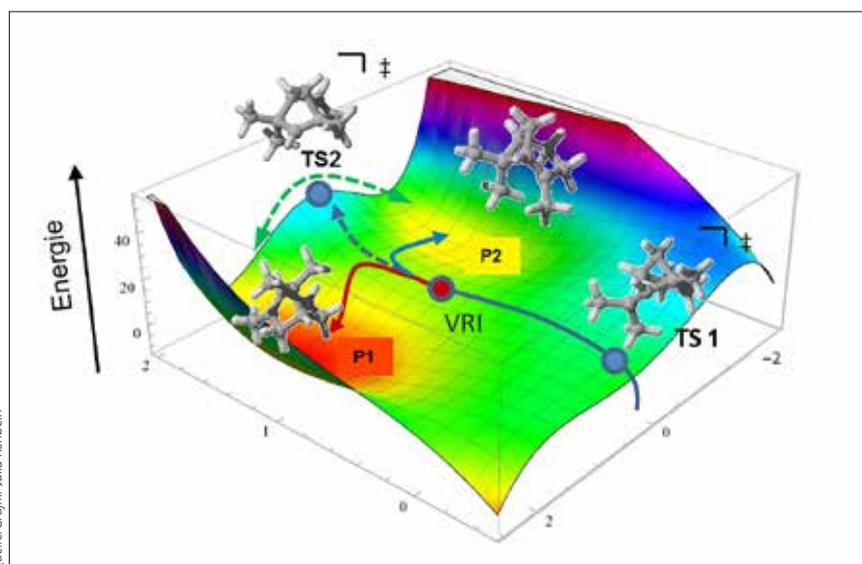
Eine mechanistische Alternative, die aber in die gleiche Stoßrichtung der neuartigen Steuerung von Produktselektivitäten zielt, besteht in der sogenannten Bifurkation [2]. Hier wird gar nicht erst das Produkttal durchlaufen, sondern, die Moleküle geraten nach Überwindung des ersten Übergangszustandes auf einen Berggrat, der auf den zweiten Übergangszustand zuläuft und rutschen in einer Region, in der Nähe eines Umkehrpunktes (englisch *valley-ridge inflection point*) in die Bergtäler rechts und linksseitig des Berggrates hinab [2]. Auch hier ist es mit den bisherigen Modellen nicht möglich vorherzusagen, warum nun eine bestimmte Produktselektivität beobachtet wird.

Sind wir nun mit den besseren Modellen auf dem Weg hinaus aus Platons Höhle unseres bisweilen unscharfen Abbildes eines Reaktionsmechanismus hin zur wahren Beschreibung des Reaktionsgeschehens? Persönlich würde ich vorsichtiger formulieren: Wir sind dabei, das Objektiv, durch das wir Mechanismen beobachten, schärfer zu stellen, und so das Abbild der Reaktion klarer zu erkennen.

Wie aber geht man nun konkret vor, die oben genannten Modelle zu hinterfragen und Mechanismen genauer zu beschreiben? Im Grunde gleicht diese Arbeit der Detektivarbeit bei der Aufklärung eines Kriminalfalls. Da ein Geständnis eines Moleküls in der Regel nicht zu erzielen ist, handelt es sich bei der Aufklärung chemischer Transformationen in der Regel um Indizienprozesse. Wie also sammelt man diese Indizien? Das Vorgehen und eine Auswahl der üblichen Werkzeuge unserer Arbeit werden im Folgenden kurz vorgestellt.

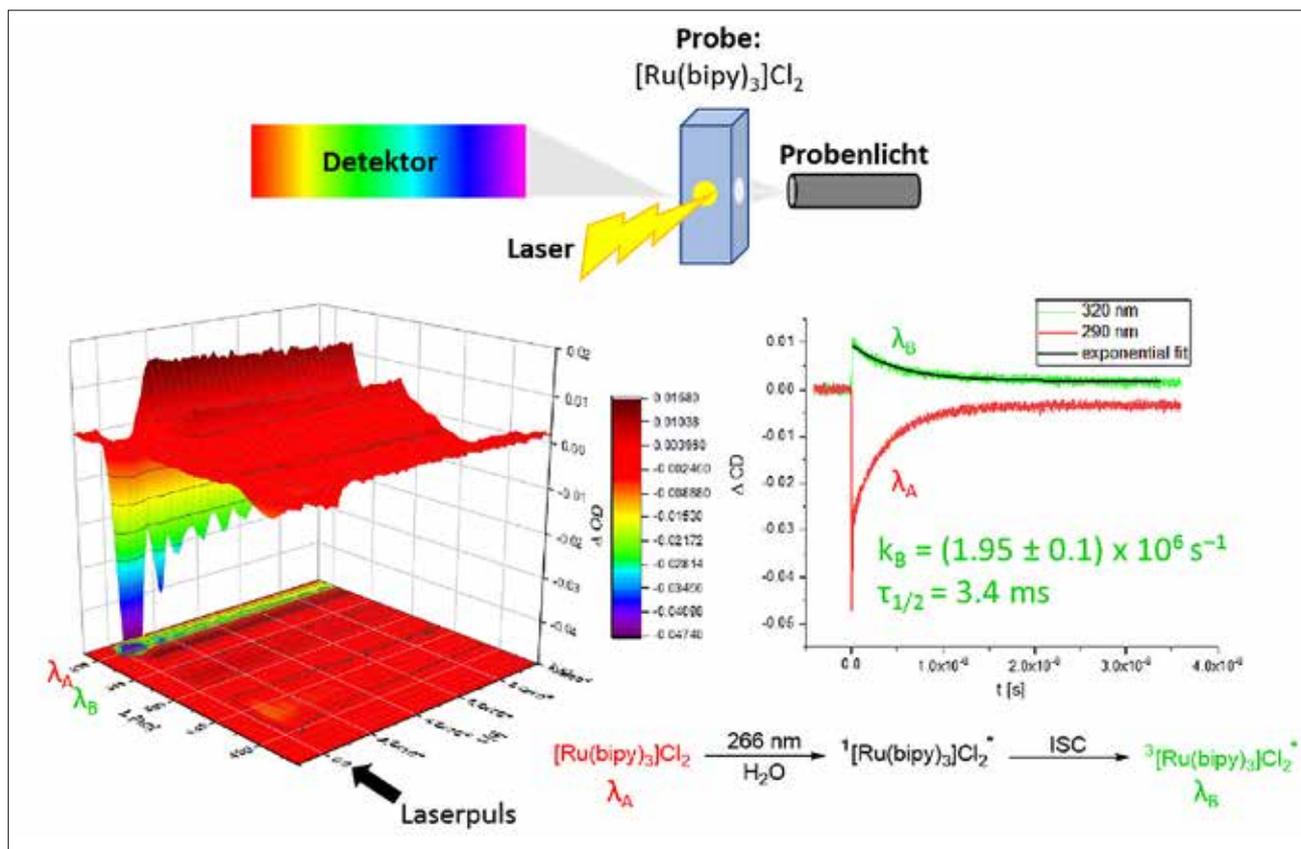
Der Fall

Alles startet mit einem experimentellen Befund, zum Beispiel das Startmaterial **S** in Abbildung 3b reagiert in einem Verhältnis 3:1 zu **P1** + **P2** und **P3** + **P4**. Welche Faktoren bestimmen das Produktverhältnis? Gibt es „Stellschrauben“ am Molekül (Strukturparameter) oder in Form der äußeren Randbedingungen (Temperatur, Lösemittel, Licht, Additive), die das Produktverhältnis zugunsten eines Produktes verbessern (Selektivität) oder neue Produkte ermöglichen?



Quelle/Grafik: Julia Rehbein

4 Eine computerchemisch berechnete 3D-Potentialenergiefläche mit einer Bifurkation, also einer dem Übergangszustand nachgelagerten Reaktionspfadverzweigung. Die daraus resultierenden Produktverhältnisse können bisher nicht mit den etablierten Modellen vorhergesagt werden, da es keine zwei miteinander konkurrierenden Reaktionspfade gibt, wie sie beispielsweise in Abbildung 3 in gelb und rot skizziert sind.



Quelle/Grafik: Julia Fehrborn

5 Oben ist schematisch der Aufbau eines Pump-Abfrage-Experiments gezeigt. Unten ein Beispiel eines zeitaufgelösten Transienten-Absorptions-Spektrums von $[Ru(Bipy)_3]Cl_2$ nach Anregung bei 266 nm (links) und Informationen zu Geschwindigkeiten des Ausbleichens des Grundzustandes (λ_A) des $[Ru(Bipy)_3]Cl_2$ und die Bildung und das Abklingen des elektronisch angeregten Zustandes (Triplett-Zustandes, λ_B).

Die Hypothese

Um diese Frage zu beantworten, bedarf es wie bereits eingangs geschildert, einer guten Vorstellung vom möglichen Mechanismus. Dazu formuliert man zunächst eine Arbeitshypothese wie sich die Produkte **P** aus **S** bilden können [3b]. Natürlich spielen bei der Formulierung der Hypothese die chemischen Vorkenntnisse eine wichtige Rolle, man weiß, empirisch, welche funktionellen Gruppen sich mit welchen Reagenzien in andere überführen lassen, aber grundlegend sind physikalische Gesetze die alles bestimmenden Faktoren.

Die Aufklärungsarbeit – durch die zeitaufgelöste Spektroskopie

Jedes Molekül zeigt ein spezifisches Verhalten, wenn es mit Licht passender Wellenlänge interagiert. Es absorbiert das Licht und kann so angeregt werden. Diese Anregung lässt sich messen und die so erhaltenen Spektren kann man nutzen, um den Verlauf einer Reaktion zeitlich zu verfolgen (Kinetik) und auch Intermediate (**I**) zu iden-

tifizieren. Beobachtet man Absorptionsänderungen im ultravioletten/sichtbaren oder im infraroten Spektralbereich, nennt man dies Transiente-Absorptions-Spektroskopie, die in der Regel auf Pump-Abfrage-Experimenten beruht, wobei die Anregung (pumpen) und damit Initiierung der Transformation mit einem Lichtpuls eines Lasers einer spezifischen Wellenlänge erfolgt [5]. Die zeitliche Länge des Laserpulses diktiert dabei in der Regel die maximale Zeitauflösung, wobei Laserpulse von 10^{-15} s mittlerweile routinemäßig eingesetzt werden. Zu verschiedenen Zeitpunkten, relativ zum Laserpuls, der den zeitlichen Nullpunkt (t_0) definiert, werden dann mit einem Probenlicht die Änderungen der Absorption gemessen (Abfrage). Änderungen in der optischen Dichte lassen sich mit Hilfe mathematischer Algorithmen in Spektren einzelner Verbindungen auflösen. Über den zeitlichen Verlauf der spektralen Veränderung lassen sich nachfolgend die Bildungs- und Umwandlungsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen berechnen.

Bei der Identifikation ist es dabei unablässig, Informationen aus der komplementären Welt der Computerchemie zur Verfü-

gung zu haben. Diese liefert auf Basis des postulierten Mechanismus Strukturen und deren spektroskopische Eigenschaften, die mit den experimentellen Daten abgeglichen werden können und so eine Zuordnung von (kurzlebigen) Strukturen zu den im Labor gemessenen Spektren ermöglichen.

Andere Formen der zeitaufgelösten Spektroskopie, die in der Regel nicht als Pump-Abfrage-Experiment aufgebaut werden, sondern bei denen t_0 durch zum Beispiel das initiale Mischen der Reaktanden erfolgt, arbeiten mit anderen Wellenlängen und Frequenzen, um andere Übergänge zu induzieren wie zum Beispiel NMR- und EPR-Spektroskopie. Mit der Anwendung verschiedener Spektroskopieformen auf die gleiche Fragestellung ist es möglich, die Strukturen von Intermediaten und Produkten zu verifizieren und das Bild des Mechanismus zu vervollständigen.

Die Aufklärungsarbeit – in silico

Typischerweise sind Moleküle aufgrund ihrer Größe den quantenmechanischen Effekten unterworfen und können nicht in all ihren Eigenschaften mittels klassischer

Mechanik beschrieben werden. Dies in computerchemischen Simulationen von Eigenschaften zu berücksichtigen, macht es notwendig, die Schrödingergleichung zu lösen und die Wellenfunktion eines Moleküls zu bestimmen. Der große Vorteil der Computerchemie liegt darin, dass man neben den Substrat- und Intermediatsstrukturen auch die extrem kurzlebigen Übergangszustände in ihrer Struktur greifbar machen kann und damit eine fundierte Diskussionsgrundlage für beobachtete Selektivitäten einer Reaktion bereitet. Wenn man die entsprechenden stationären Punkte gefunden hat, kann man damit die Potentialenergiefläche einer Reaktion aufstellen, und zwar im 2D als klassisches Reaktionskoordinatendiagramm oder eben als Potentialenergiefläche im 3D-Raum. [5]

Neben diesem statischen Bild kann man mit molekular-dynamischen Simulationen (MDs) in einem zweiten Schritt die Zeitabhängigkeit der Reaktion mit berücksichtigen. Hier wird durch das Lösen der klassischen newtonschen Bewegungsgleichung die zeitliche Entwicklung eines Moleküls in seiner Struktur und potentiellen Energie (Trajektorie) berechnet. Diese Form der Berechnung bietet zwei Vorteile. Zum einen erzielt man durch Mitteilung über zahlreiche Trajektorien die Verknüpfung von der Einzelmoleküldiskussion hin zu dem im Standardexperiment vorliegenden Ensemble. Zum anderen kann die Analyse der Produkt- und Intermediatsbildung aus den MDs Hinweise auf Abweichungen von dem zuvor erzeugten statischen Bild liefern. Und das sind die spannenden Fälle, die uns besonders interessieren. Wie kann es zu solchen Abweichungen kommen? Wenn man ausschließen kann, dass es sich um ein Artefakt der Berechnung handelt,

wofür der Abgleich mit dem Experiment (Validierung der Methode) und der Vergleich verschiedener Rechenmethoden notwendig ist, dann ist man möglicherweise einer mechanistisch interessanten Fragestellung auf der Spur, oder in anderen Worten: einem Widerspruch der eingangs aufgestellten (Arbeits-)Hypothese.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten: Man kann das statische Bild, d. h. den grundlegenden Mechanismus so anpassen, dass alle drei Puzzleteile (statisches Bild, Experiment, MD-Simulationen) ein stimmiges, d. h. widerspruchsfreies Bild ergeben. Oder aber man kann es eben nicht, da die tatsächlichen Selektivitätskriterien nicht durch die klassischen Modelle beschrieben werden können. Dies sind die für uns interessanten Fälle, denen wir mit den experimentellen und computerchemischen Werkzeugen auf den Grund gehen.

Zusammenfassung

Aus dem komplementären Ansatz aus Experiment und Theorie wird versucht, die Modelle zur Vorhersage von Reaktivität und Selektivität grundlegend zu erweitern, um Aspekte aus der Welt der Reaktionsdynamik mit einfließen zu lassen und somit Vorhersagen über den Reaktionspfad und zu erwartende Produkte zu verbessern.

Literatur

Julia Rehbein, Bastian Wulff, Chemistry in Motion – *Off the MEP*. In: Tetrahedron Letters 56 (2015), S. 6931–6943.

Julia Rehbein, Barry K. Carpenter, Do we fully understand what controls chemical selectivity? In: Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) S. 20906–20922.



© privat

Prof. Dr. **Julia Rehbein**, geb. 1981 in Berlin-Spandau. Promotion der Chemie an der TU Dortmund (2009), danach Postdoc an der Cardiff University in Wales (UK). Im November 2012 Start der unabhängigen wissenschaftlichen Karriere an der Universität Hamburg, gefördert durch den Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium) und anschließend durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Emmy-Noether-Gruppe). 2017 Rufe an die TU Kaiserslautern (abgelehnt) und Universität Regensburg (angenommen). Seit Oktober 2017 Professorin des Elite-Studienganges *Advanced Synthesis and Catalysis (SynCat)* der Universität Regensburg.

Forschungsschwerpunkte: Physikalisch-organische Chemie, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Computerchemie, (zeitaufgelöste) Spektroskopie