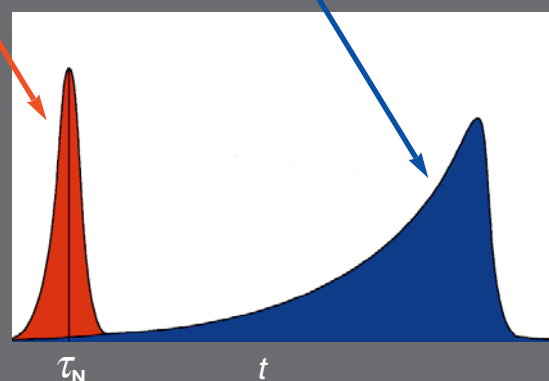


Nach MD-Simulationen können thermisch erzeugte Intermediate zum Teil sehr rasch entlang „direkter“ Trajektorien abreagieren, die durch den Intermediat-Bereich der Potentialhyperfläche verlaufen, und dabei auch von der Symmetrie der Hyperfläche unbeeinflusst bleiben. Solche Reaktionen werden leicht fälschlich als konzentriert beschrieben.

Liegen direkte und statistische Trajektorien nebeneinander vor, kann die resultierende bimodale Verteilung der Lebensdauer t des Intermediats experimentell in überkritischen Flüssigkeiten untersucht werden, und es läßt sich die mittlere Lebensdauer τ_N der nichtstatistischen Intermediat-Population ableiten und mit MD-Simulationsergebnissen vergleichen.



Dynamisches Verhalten von organischen reaktiven Intermediaten

Barry K. Carpenter*

Organiker haben sich zur Interpretation ihrer Experimente traditionell auf die statistischen Modelle der Kinetik, insbesondere die Übergangszustandstheorie und deren mikrokanonisches Analogon, die RRKM-Theorie, gestützt. Die Forschung der letzten Jahre zeigte jedoch, daß diese das Verhalten reaktiver Intermediate gewöhnlicher organisch-chemischer Umsetzungen

möglicherweise unzureichend beschreiben. Im folgenden stelle ich die Ergebnisse neuerer theoretischer und experimenteller Untersuchungen vor, die vor allem in meiner Arbeitsgruppe durchgeführt wurden und sich auf die Fälle konzentrierten, bei denen die Abweichung vom Verhalten nach der Übergangszustandstheorie besonders ausgeprägt ist. Dies sind Reaktionen,

an denen Intermediate mit hoher potentieller Energie beteiligt sind, die zu mehr als einem Produkt führen können.

Stichwörter: Computerchemie • Di-radikale • Reaktionskinetik • Moleküldynamik • Überkritische Flüssigkeiten

1. Einführung

Untersuchungen Anfang der neunziger Jahre^[1] haben ergeben, daß zwei von Organikern intensiv genutzte Modelle, um Reaktionsmechanismen zu definieren, – die Übergangszustandstheorie^[2] und deren mikrokanonisches Analogon, die RRKM-Theorie^[3] – das Verhalten reaktiver Intermediate, die im Verlauf gewöhnlicher organisch-chemischer Experimente entstehen, möglicherweise unzureichend beschreiben. Ein zentrales Merkmal derartiger statistischer kinetischer Modelle – in der Tat genau das, was sie zu statistischen Modellen macht – ist die Annahme, daß die Umverteilung überschüssiger kinetischer Energie in Molekülen (hauptsächlich Schwingungsenergie) viel schneller abläuft als chemische Vorgänge, d.h. Bindungsspaltung oder -bildung. Wenn das zutrifft, sollten auch die Reaktionsgeschwindigkeiten eines Ensembles von Molekülen mit einer nichtstatistischen Verteilung der kinetischen Energie, die z. B. in einer bestimmten Normalschwingungsmode lokalisiert ist, und eines mit derselben, jedoch statistisch verteilten Energie gleich sein. Der Grund dafür ist, daß die angenommene schnelle Umverteilung die nichtstatistische Population in eine statistische Population umwandeln würde, bevor eine Reaktion stattfinden könnte. Das nahezu vollständige Fehlschlagen früherer Experimente, die dazu dienen sollten, den Verlauf einer thermischen Reaktion durch Anregung bestimmter Schwin-

gungsmoden des Reaktanten mit einem IR-Laser umzulenken,^[4] veranlaßte viele zu dem Schluß, daß die statistische Näherung eine gute Näherung sei.

Physikochemiker, die die Grenzen der statistischen Näherung kennen, hätten – falls man sie gefragt hätte – davor warnen können, diese auf mehrstufige Reaktionen anzuwenden, insbesondere auf solche, die über Intermediate mit hoher kinetischer Energie verlaufen. Doch gerade bei der Untersuchung derartiger Reaktionen haben die meisten Organiker auf die Kinetikmodelle Übergangszustands- und RRKM-Theorie vertraut, denen eine statistische Näherung zugrunde liegt. Im folgenden werden einige Gründe für die Ansicht vorgestellt, daß die unbedachte Anwendung der Modelle der statistischen Kinetik zur Fehlinterpretation einiger Mechanismen von organisch-chemischen Reaktionen geführt haben könnte.

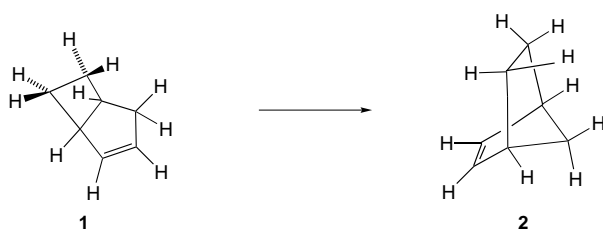
2. Direkte Trajektorien

Kurzes Nachdenken genügt, um die generelle Anwendbarkeit der statistischen Näherung in Frage zu stellen. Die physikalischen Mechanismen, die der Umverteilung von Schwingungsenergie und (unimolekularen) chemischen Reaktionen zugrunde liegen, unterscheiden sich nicht besonders. Sollte ein chemischer Vorgang – Bindungsspaltung oder -bildung – ähnlich viel Zeit brauchen wie einige Molekülschwingungen, müßte er notwendigerweise so schnell ablaufen wie die Umverteilung der Schwingungsenergie oder vielleicht sogar schneller. Die chemische Intuition des Organikers ergäbe, daß eine so schnelle Reaktion entweder nahezu

[*] Prof. B. K. Carpenter
Department of Chemistry, Baker Laboratory
Cornell University, Ithaca, NY 14853-1301 (USA)
Fax: (+1)607-255-4137
E-mail: bkc1@cornell.edu

keine Energiebarriere hätte oder das reagierende Molekül eine weit über diese Barriere hinaus reichende Überschußenergie haben müßte. Solche intuitiven Schlußfolgerungen belegen jedoch nur, wie sehr sich die statistischen Modelle in unserem Denken festgesetzt haben. Indem man Reaktionsgeschwindigkeiten nur mit der Höhe von Energiebarrieren und dem Gesamtenergieinhalt der reagierenden Moleküle in Verbindung bringt, hat man stillschweigend die Gültigkeit der statistischen Näherung akzeptiert. Moleküldynamik(MD)-Simulationen legen nahe, daß Moleküle selbst dann sehr schnell reagieren können, wenn eine hohe Energiebarriere vorhanden und die Gesamtenergie nur wenig höher als diese Barriere ist.^[5a]

Einem eindrucksvollen Beispiel für dieses Verhalten begegnet man bei der Simulation der nominellen [1,3]-sigmatropen Umlagerung, die Bicyclo[3.2.0]hept-2-en **1** in Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen **2**) überführt.^[5b,c] Diese Reaktion wurde untersucht, indem die potentielle Energie des



Moleküls und deren Ableitungen bezüglich aller geometrischen Koordinaten für jede Trajektorie während ihrer Entstehung berechnet wurden („direct dynamics technique“, DDT).^[6] Diese Technik hat den großen Vorteil, daß der äußerst schwierige Vorgang, die vollständige Potentialhyperfläche einer Reaktion genau zu beschreiben, vermieden wird. Ihr größter Nachteil ist, daß sie ein relativ schnelles Verfahren zur Berechnung der potentiellen Energie und ihrer Ableitungen erfordert. Das heißt, daß anspruchsvolle ab-initio-Berechnungen nicht durchgeführt werden können, zumindest nicht für Moleküle mit einer für Organiker interessanten Größe. Im Fall von **1**→**2** wurden die semiempirischen MO-Verfahren AM1^[7] und PM3^[8] verwendet.^[9]

Wie das Profil der Reaktionsenthalpie in Abbildung 1 zeigt, stimmen die beiden Modelle darin überein, daß die Reaktion nichtkonzertiert über ein Diradikal (**3**) erfolgt, das einem lokalen Minimum der Potentialhyperfläche entspricht. Aller-

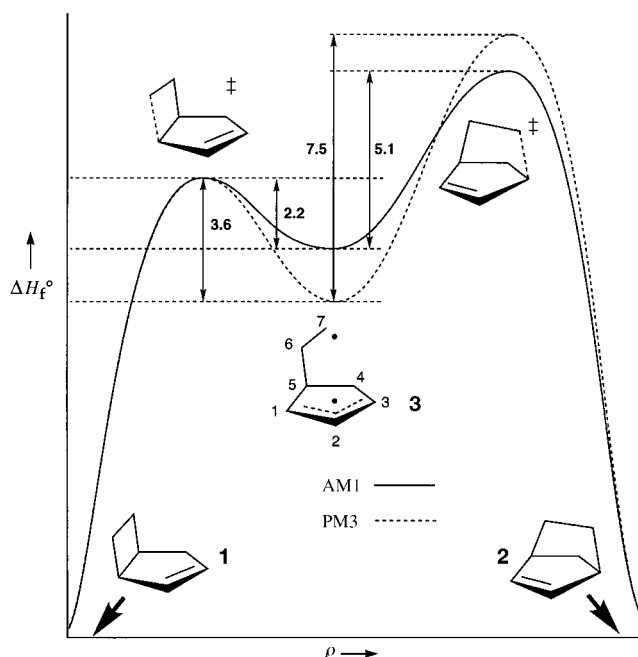
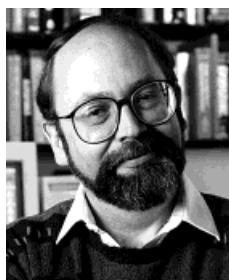


Abb. 1. Auftragung der Reaktionsenthalpie ΔH^\ddagger° in kcal mol⁻¹ entlang der Reaktionskoordinate ρ für die Umwandlung von **1** in **2** gemäß semiempirischen AM1- und PM3-MO-Rechnungen.

dings resultieren unterschiedliche Tiefen für dieses lokale Minimum. An diesem Punkt muß man sich eingestehen, daß die schnellen semiempirischen Verfahren, die für die DDT nötig sind, vielleicht keine genaue Beschreibung der zugrundeliegenden Potentialhyperfläche liefern. Anstatt in den Streit über die Zuverlässigkeit semiempirischer MO-Verfahren einzusteigen, ziehe ich es jedoch vor zu fragen „Was ist, wenn ...?“. Was ist, wenn die Reaktion ein Diradikal als Zwischenstufe enthält? Welchen Beweis für dessen Existenz könnte man im Experiment erhalten?

Eine Antwort könnte sich aus der Untersuchung der Konfiguration des wandernden Kohlenstoffatoms ergeben. Wenn im Diradikal die Energiebarriere für die Rotation um die C6-C7-Bindung kleiner wäre als die für die Bindungsbildung (und sowohl AM1 als auch PM3 behaupten das), dann könnte man einen beträchtlichen Verlust an stereochemischer Einheitlichkeit erwarten. Sofern überhaupt irgendeine Stereoselektivität vorliegt, sollte es sich um Konfigurationserhal-



Barry K. Carpenter wurde am 13. Februar 1949 in Hastings, Großbritannien, geboren. Er erwarb einen BSc in Molecular Sciences an der Warwick University (1970) und promovierte 1973 am University College London in Organischer Chemie. 1973-1975 arbeitete er mit einem NATO-Stipendium als Postdoc bei J. A. Berson an der Yale University. Seit 1975 ist er an der Cornell University im Department of Chemistry tätig: 1975-1981 als Assistant Professor, 1981-1985 als Associate Professor und seit 1985 als ordentlicher Professor. Außer in Forschung und Lehre engagiert er sich als wissenschaftlicher Berater mehrerer Firmen, in verschiedenen Funktionen bei einer Reihe von Zeitschriften und in den Organisationskomitees von Tagungen. Unter seinen zahlreichen Auszeichnungen seien folgende erwähnt: Elected Fellow der American Association for the Advancement of Science (1989), Alexander von Humboldt Senior Scientist Award (1990), ACS Cope Scholar Award (1997). Seine Forschungsschwerpunkte sind im Bereich der Reaktionsmechanismen.

tung handeln, da als einzige Ursache für Stereoselektivität vorstellbar ist, daß das Gleichgewicht zwischen den Rotameren des Diradikals vor der Reaktion nicht erreicht wird. Wie zuerst in den klassischen Experimenten von Berson und Nelson^[10] an einem Acetoxy-Derivat von **1** gezeigt wurde, ist jedoch die Inversion der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom stark bevorzugt. Spätere Untersuchungen mit Deuterium-markierten Verbindungen ergaben eine etwas geringere Stereoselektivität; die Inversion war jedoch immer noch bevorzugt.^[11] Bei diesen Experimenten zeigte sich auch eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität mit einem Verhältnis Inversion zu Retention von 76 zu 24 bei 276 °C^[11a] und von 89/11 bei 312 °C.^[11b] Selten führen Reaktionen bei höherer Temperatur zu höheren Stereoselektivitäten; eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wird später gegeben.

Da die Bevorzugung der Inversion mit dem Diradikal-Mechanismus anscheinend nicht zu erklären ist und die Inversion der Konfiguration genau das ist, was die Woodward-Hoffmann-Regeln für einen konzertierten pericyclischen Mechanismus voraussagen,^[12] scheint überzeugend bewiesen, daß, wie befürchtet, die semiempirischen Modelle eine falsche Beschreibung der Potentialhyperfläche ergaben und daß die Reaktion tatsächlich ein konzertierter Prozeß ist, an dem überhaupt kein diradikalisches Intermediat beteiligt ist.

Trotzdem entschieden wir uns, MD-Simulationen auf den AM1- und PM3-Oberflächen durchzuführen. Dabei ließen wir die Trajektorien in der Nähe der höhergelegenen Übergangszustandsstruktur beginnen und durch den Diradikal-Bereich hindurchlaufen; anschließend wurde geprüft, ob sie die tieferliegende Energiebarriere überquerten. Dies entspricht einem Reaktionsverlauf, der dem tatsächlichen entgegengerichtet ist, ermöglicht aber dennoch wegen der mikroskopischen Reversibilität brauchbare Schlußfolgerungen. Kinetische Energie wurde den Normalschwingungsmoden der Ausgangsstrukturen gequantelt zugeführt, wobei jede Mode zumindest Nullpunktsenergie hatte und einige (die mit niedrigerer Frequenz) eine höhere Schwingungsanregung aufwiesen. Die Energieverteilung wurde so gewählt, daß sie einer Stichprobe aus einer Population bei einer Temperatur von 300 °C entsprach. Wegen der sehr aufwendigen Berechnungen war es nur möglich, 100 Trajektorien auf jeder

Oberfläche zu ermitteln – eine zu geringe Zahl für eine statistisch gültige Stichprobe, aus der quantitative Schlüsse gezogen werden könnten. Die qualitativen Ergebnisse waren dennoch ganz informativ.

Auf der PM3-Oberfläche verliefen 4 Trajektorien durch den Bereich des Diradikal-Intermediats und bildeten in etwa 250–300 fs das geschlossenschalige Bicyclo[3.2.0]hepten **1**. Die anderen 96 kamen der Geometrie der Übergangszustandsstruktur für die Bildung der C-C-Bindung nahe, überquerten die Barriere aber nicht; sie schienen im Bereich des Diradikals „gefangen“ zu sein. Was die sofort reagierenden Moleküle von den im Intermediat-Bereich gefangenen unterschied, war nicht die insgesamt zur Verfügung stehende Energie – einige der „gefangenen“ Moleküle hatten eine höhere Gesamtenergie als die Moleküle, die sofort reagierten. Auf der AM1-Oberfläche war der Anteil an schnell reagierenden Molekülen größer – 10 der 100 Trajektorien zeigten dieses Verhalten. Einige Bahnen gefangener Spezies wurden 2 ps lang verfolgt – weder auf der AM1- noch auf der PM3-Oberfläche führte irgendeine davon zu einem geschlossenschaligen Produkt.

Wenn man annimmt, daß die gefangenen Trajektorien Molekülen entsprechen, bei denen die statistische Näherung ganz gut zutrifft, dann kann man ihre Lebensdauer im Bereich des lokalen Minimums durch eine RRKM-Rechnung^[3] ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 zusammengefaßt, worin für jede Trajektorie die Aufenthaltsdauer im Diradikal-Bereich in zwei Histogrammen – für die PM3-Oberfläche und für die AM1-Oberfläche – dargestellt ist. Im Durchschnitt bildeten die sofort reagierenden Moleküle die C-C-Bindung etwa 300mal schneller als es den RRKM-Berechnungen zufolge möglich sein sollte.

Aber es gab noch ein weiteres Merkmal der schnell reagierenden Moleküle, das mindestens so bemerkenswert war wie ihr kurzer Aufenthalt im Bereich des Intermediats: Die C-C-Bindung bildete sich bei allen unter Inversion der Konfiguration am wandernden Kohlenstoffatom. Es scheint vernünftig anzunehmen, daß die gefangenen Trajektorien „vergessen“, wie sie in den Diradikal-Bereich hineingekommen waren, und daß sie diesen demzufolge in Richtung Produkte auf eine Weise verlassen, die die Symmetrie der Potentialfläche widerspiegelt, d.h., die der Retention und

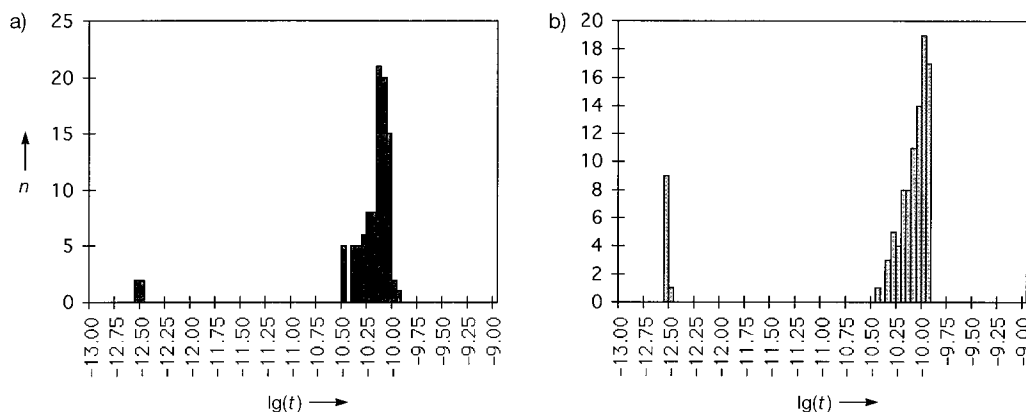


Abb. 2. Aufenthaltsdauer t (in Sekunden) der Trajektorien aus Dynamiksimulationen im Bereich des Diradikals **3** a) auf dem PM3-, b) auf dem AM1-Niveau. n = Zahl der Trajektorien. Für Einzelheiten siehe Text.

Inversion entsprechenden Ausgänge werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit gewählt. Die schnell reagierenden Moleküle dagegen „sehen“ diese Symmetrie anscheinend nicht.

Die Behauptung, daß es sofort reagierende Moleküle gibt, die dem folgen, was ich ab jetzt *direkte Trajektorien*^[13] nennen möchte, ist das Merkmal dieser Dynamiksimulation, das sie von den Voraussagen irgendeines statistischen Modells unterscheidet. Daß die direkten Trajektorien einem nichtstatistischen Verhalten entsprechen, wird sowohl durch ihre kurze Verweilzeit als auch durch ihre Abweichung von der Symmetrie der ihnen zugrundeliegenden Potentialhyperfläche bestätigt. Doch sie sind nur die Symptome eines nichtstatistischen Verhaltens. Was ist der Grund dafür?

Wenn es nicht die Gesamtenergie ist, die die direkten, nichtstatistischen Trajektorien von den gefangenen, statistischen unterscheidet, muß es die Verteilung der zur Verfügung stehenden Energie auf die Schwingungsmoden des Moleküls sein. Die Untersuchung der direkten Trajektorien bestätigte dies. Sie alle wiesen eine Verteilung der Schwingungsenergie auf, die eine Rotation um die C-C-Bindung, an der das wandernde Kohlenstoffatom beteiligt ist, mit etwa gleicher Geschwindigkeit und stets in dieselbe Richtung verursachte. Bereits 1970 konnten Berson und Nelson die Richtung dieser inneren Rotation aus klug konzipierten Experimenten ableiten.^[14] Die direkt reagierenden Moleküle in unserer Simulation verhielten sich, als hätten sie die damalige Veröffentlichung gelesen!^[15] Um zu verstehen, was diese Moleküle machen, ist es nützlich, sich daran zu erinnern, was passieren würde, wenn die statistische Näherung tatsächlich über den gesamten Verlauf der Reaktion hinweg gültig wäre.

3. Die statistischen Modelle

In der RRKM-Theorie wird eine thermische unimolekulare Reaktion so beschrieben,^[2] daß Moleküle durch Stöße Energie aufnehmen und schließlich einige davon eine Gesamtenergie haben, die ausreicht, um die Energiebarriere der Reaktion zu überqueren. Eine Energie oberhalb des Schwellenwerts ist jedoch nur eine notwendige, nicht eine hinreichende Bedingung für die Reaktion. Wenn eine chemische Umwandlung stattfinden soll, muß die Überschußenergie in dem Satz von Atombewegungen lokalisiert sein, den wir als Reaktionskoordinate bezeichnen. In der kleinen Gruppe von Molekülen, die eine für die Reaktion ausreichende Gesamtenergie haben, gibt es demnach eine noch kleinere Untergruppe von Molekülen, bei denen die Energie in den richtigen Schwingungsmoden zum Überqueren der Barriere lokalisiert ist. Man könnte den Bereich der Übergangszustandsstruktur auf der Potentialhyperfläche als einen Phasenraum-Filter verstehen,^[15] der nur die wenigen Moleküle durchläßt, die bestimmte, genau festgelegte Bedingungen erfüllen. In der RRKM-Theorie können mit relativ einfachen statistischen Methoden die Bedingungen für das Passieren dieses Filters

ermittelt und der Bruchteil an Molekülen, die diese Bedingungen erfüllen, berechnet werden. Bei Reaktionen, bei denen die Barriere viel höher als kT ist, scheint dieses Modell sehr gut zu passen. Es ist aber dennoch keine vollständige Beschreibung dessen, was wir wissen wollen. Wir haben bisher nur das Überqueren der ersten Barriere betrachtet. Wenn wir unsere Reaktion als eine Reaktion mit Intermediat definiert haben, muß es eine weitere Barriere geben, die überquert werden muß, bevor die Reaktion vollständig ist. Genau in diesem zweiten Schritt können dynamisch interessante Dinge passieren.

4. Dynamische Übereinstimmung

Auf den ersten Blick gibt es keinen offensichtlichen Grund, warum sich das Überqueren der zweiten Barriere von dem der ersten in irgendeiner Weise unterscheiden sollte. Ein wenig mehr Nachdenken führt jedoch zu der Erkenntnis, daß die Reaktanten-Moleküle des zweiten Schritts ganz andere Eigenschaften haben als die des ersten Schritts. Was am wichtigsten ist: Sie gehören zur Gruppe der „ausgewählten“ Moleküle, die den ersten Phasenraum-Filter passieren durften. Anders ausgedrückt: Sie müssen in dem Moment, in dem sie die Geometrie des Intermediats erstmals erreichen, eine ziemlich spezielle Verteilung ihrer inneren Energie haben. Wenn die statistischen Modelle generell anwendbar wären, hätte diese spezielle Anfangsverteilung der inneren Energie natürlich keine Konsequenzen, da die Information, die in ihr enthalten ist (im wesentlichen eine Geschichte der Bildung des Intermediats), verlorengehe, bevor die zweite Reaktion stattfindet. Dies ist jedoch genau der Punkt, an dem die statistische Näherung versagen kann. Für die ursprünglichen Reaktanten-Moleküle, die weit über die niedrigsten Schwingungszustände hinaus mit Energie versorgt sind, ist die Annahme einer sehr schnellen intramolekularen Energie-Umverteilung wahrscheinlich zutreffend; viele der Schwingungsmoden werden sich ziemlich anharmonisch verhalten, und Anharmonizität macht die Übertragung von Energie zwischen Schwingungsmoden möglich. Bei einem thermisch erzeugten Intermediat mit hoher potentieller Energie wurde die Schwingungsenergie jedoch größtenteils aus den nichtreaktiven Moden abgezogen, um die zur Bildung führende Reaktionskoordinate mit Energie zu versorgen. Deshalb ist zu erwarten, daß die nichtreaktiven Moden ein nahezu harmonisches Verhalten und folglich eine schwache Kopplung aufweisen. Außerdem wird die Schwingungszustandsdichte der nichtreaktiven Moden typischerweise viel niedriger sein als bei einem energiereichen „normalen“ Reaktanten, und auch deshalb kann erwartet werden, daß die Geschwindigkeit der Energie-Umverteilung geringer ist.^[16]

Wenn die statistische Näherung für das Intermediat gültig wäre, würde die kleine Menge an überschüssiger Schwingungsenergie, die es hätte, statistisch auf die verfügbaren Moden verteilt werden. Dann hätte man zu warten, bis sich in der Reaktionskoordinate genügend kinetische Energie für die Überquerung der zweiten Barriere ansammelte, bevor die chemische Umwandlung abgeschlossen werden könnte. Diese Wartezeit ist den statistischen Modellen zufolge der Haupt-

[*] Unter der Adresse <http://www.chem.cornell.edu/~bkc1/dynamics.html> ist eine Animation einer direkten und einer gefangenen Trajektorie zugänglich.

beitrag zur Lebensdauer des Intermediats. Würde dagegen die statistische Näherung nicht gelten, könnte man sich eine Situation vorstellen, in der einige der Intermediate in der zweiten Reaktionskoordinate sofort genug Energie hätten, um direkt über die zweite Barriere „weiterzufliegen“. Die Lebensdauern solcher Intermediat-Moleküle wären dann viel kürzer, als nach den statistischen Modellen zu erwarten, da sie das den Modellen zufolge notwendige Verteilen und erneute Lokalisieren der inneren Energie umgangen hätten.

Damit das nichtstatistische Verhalten unserer Hypothese auftreten kann, müssen die Reaktionskoordinaten für das Überqueren der ersten und der zweiten Barriere ähnliche Atombewegungen erfassen. Unter solchen Bedingungen kann es zwischen dem Ein- und dem Ausgang des Bereichs der Potentialhyperfläche um das lokale Minimum, das dem Intermediat entspricht, eine effiziente „dynamische Übereinstimmung“ geben.^[5a] Das heißt, reagierende Moleküle können ohne die von den statistischen Kinetikmodellen geforderte Umverteilung der inneren Energie über die erste Barriere, durch den Intermediat-Bereich hindurch und über die zweite Barriere einer direkten Trajektorie folgen. Es kann jedoch nicht erwartet werden, daß alle Moleküle in einer thermischen Reaktion ein solches Verhalten zeigen. Auch wenn der Bereich um den ersten Übergangszustand als ziemlich selektiver Filter wirkt, kann er nicht wirklich einzelne Zustände selektieren. So kann beispielsweise Molekülen, die sich in den Phasenwinkeln zwischen den nichtreaktiven Moden unterscheiden, der Zugang zum Intermediat-Bereich gewährt wird. Da durchaus vorstellbar ist, daß eine Mode, die im ersten Reaktionsschritt als nichtreaktiv einzustufen ist, im zweiten von größerer Bedeutung ist, können somit nicht alle Moleküle, die in den Bereich des Intermediats eingelassen wurden, beim ersten Versuch wieder hinausgelangen. Wenn das lokale Minimum eine signifikante Tiefe aufweist, ist es unwahrscheinlich, daß die Moleküle, die beim ersten Versuch, das Minimum zu verlassen, scheiterten, beim zweiten Mal Erfolg haben werden. Sie werden zu den gefangenen Spezies, die den statistischen Modellen zufolge repräsentativ für alle reagierenden Moleküle sind. Sie werden tatsächlich ihre innere Energie umverteilen und darauf warten müssen, daß sie in der zweiten Reaktionskoordinate lokalisiert wird.

Der Bruchteil an Molekülen, die direkten Trajektorien folgen, wird zu einem großen Teil durch die Stärke bestimmt, mit der die Dynamiken für das Betreten und Verlassen des Intermediat-Bereichs gekoppelt sind. In einfachen Fällen haben wir gezeigt, daß die Kopplungsstärke durch eine Vektoranalyse berechnet werden kann.^[16] In komplexeren Fällen hat es sich bisher als schwierig erwiesen, diese Bestimmung ohne eine vollständige Dynamiksimulation durchzuführen. Eines jedoch ist klar: Wenn es um den Intermediat-Bereich mehrere Eingänge und Ausgänge gibt, ist es ziemlich unwahrscheinlich, daß die dynamischen Kopplungen eines bestimmten Eingangs mit jedem der Ausgänge gleich stark sind, sogar dann, wenn die Symmetrieeigenschaften der Potentialhyperfläche die Ausgänge gleichwertig zu machen scheinen. Wie das einfache Konturliniendiagramm der Abbildung 3 verdeutlicht, wird die vertikale Spiegel-ebene, die die beiden Übergangszustände für das Verlassen des Intermediat-Bereichs symmetrieäquivalent macht, von direk-

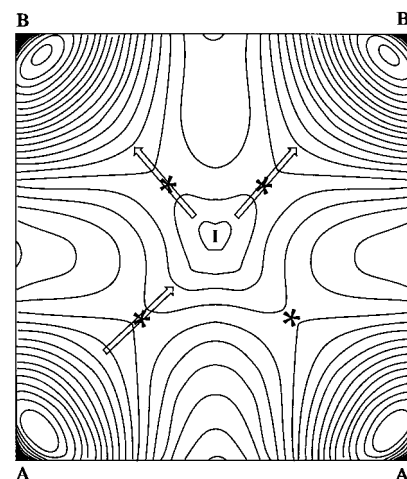


Abb. 3. Konturliniendiagramm einer beliebigen C_{2v} -symmetrischen Potentialhyperfläche mit einem symmetrischen Intermediat **I**. Die Reaktanten sind **A** und **A'**, die Produkte **B** und **B'**, die Übergangszustände sind mit * gekennzeichnet. Der in Richtung des Intermediats **I** weisende Pfeil symbolisiert die Reaktionskoordinate für dessen Bildung. Die beiden anderen Pfeile symbolisieren die Reaktionskoordinaten für die Umwandlung des Intermediats in die Produkte.

ten Trajektorien, die von nur einem Reaktanten herkommen, nicht „gesehen“. Wenn man sich die Reaktionskoordinaten für das Überschreiten jedes Übergangszustands als einfache Vektoren vorstellt, ist es klar, daß der Eingangsvektor mit den beiden Ausgangsvektoren sehr unterschiedliche Winkel bildet. Dies ist der Grund dafür, daß die direkten Trajektorien in unserer Simulation der nominellen [1,3]-sigmatropen Umlagerung nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu den beiden stereoisomeren Produkten führten. Nur von denjenigen Trajektorien, die sich einige Zeit im Intermediat-Bereich aufhalten – den statistischen –, ist zu erwarten, daß sie die beiden Ausgänge mit gleicher Wahrscheinlichkeit nutzen.

Es scheint wahrscheinlich, daß der im Fall der AM1-Oberfläche gefundene größere Anteil direkter Trajektorien für die [1,3]-Verschiebung damit zusammenhängt, daß die Potentialmulde des Intermediats auf dieser Oberfläche flacher ist als auf der PM3-Oberfläche. Es liegt in der Natur der Topologie von glatten Oberflächen, daß flachere Minima zu „weiteren“ Ausgangskanälen neigen. Das bedeutet, daß die Bedingungen für das Passieren des zweiten Phasenraum-Filters um so weniger streng werden, je flacher das lokale Minimum wird. Damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß Moleküle die Ein- und Austrittsbarriere in einem einzigen Zug überschreiten können.

Auch wenn von den MD-Simulationen die quantitative Wiedergabe experimenteller Daten nicht zu erwarten war – die semiempirischen Potentialhyperflächen waren dazu zu unzuverlässig –, könnte es nachdenklich stimmen, daß die kleinen Anteile an direkten Trajektorien, die in den Simulationen zu sehen waren, mit den experimentellen Stereoselektivitäten nicht einmal qualitativ übereinzustimmen scheinen. Ein experimenteller Befund bei der Umlagerung von deuteriertem **1** wurde jedoch noch nicht erwähnt: Deuteriertes **2** macht nur etwa 1–2 % des Produkts aus, der Rest besteht aus Cyclopentadien und DHC-CHD. Letztere entstehen zum Teil aus einer Retro-Diels-Alder-Zersetzung des Produkts **2**.

Aber wenn die [1,3]-Verschiebung tatsächlich über das Diradikal **3** verlaufen würde, könnte man erwarten, daß ein Teil der Fragmentierungsprodukte auch direkt aus diesem entsteht. In der Tat wurden die Ergebnisse einer neueren Untersuchung mit Femtosekunden-Spektroskopie als experimenteller Beweis für genau eine solche Reaktion des Diradikals **3** interpretiert,^[17] obwohl darauf hingewiesen werden sollte, daß das Diradikal in diesem Fall photochemisch erzeugt wurde und der Überschuß an innerer Energie infolgedessen viel höher war, als man es für das thermisch erzeugte Intermediat erwartet.

In den Simulationen hatten wir keine direkten Trajektorien für eine Fragmentierung erhalten. Dies könnte man zwar auf die kleine Stichprobe von Trajektorien und/oder die schlechte Qualität der angewendeten MO-Verfahren zurückführen, es gibt aber noch eine andere plausible Erklärung. Die Fragmentierung von **3** erfordert vermutlich die Anregung von Moden mit C5-C6-Streckschwingungsanteilen. Es besteht kein offensichtlicher Grund, warum solche Moden signifikant zur Bildung von **3** beitragen sollten (tatsächlich postulieren Horn et al.,^[17] daß die Anregung dieser Streckschwingung zur konzertierten Retro-Diels-Alder-Fragmentierung des Norbornens führt, wobei **3** vollkommen übergangen wird), und deshalb ist nur eine schwache dynamische Übereinstimmung zwischen der Bildung von **3** und seiner Fragmentierung zu erwarten – mit anderen Worten, es sollte sehr wenige direkte Trajektorien für eine solche Reaktion geben. Im Diradikal-Modell der Reaktion ist die statistische Population von **3** die einzige Quelle für das Umlagerungsprodukt mit Konfigurationserhaltung. Wird der Beitrag dieser Population verringert, indem diese in einer Fragmentierungsreaktion abfließt, so erhöht sich die Gesamt-Stereoselektivität. Wenn weiterhin die Population von **3**, die zur Fragmentierung und zu der Komponente von **2** mit Konfigurationserhaltung führt, durch statistische Modelle wirklich gut beschrieben wird, dann darf die Übergangszustandstheorie angewendet werden, um die Temperaturabhängigkeit dieser Konkurrenzprozesse zu analysieren. Vermutlich hätte die Fragmentierung von **3** eine positive Aktivierungsentropie, der Ringschluß von **3** zu **2** eine negative. Demnach könnte bei einer Temperaturerhöhung eine stärkere Fragmentierung und folglich bei **2** ein höherer Anteil mit Inversion erwartet werden. Vielleicht ist dies die Ursache für die bereits erwähnte ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität.

5. Schrittweise und konzertierte Reaktionen

Jahrzehntelang haben sich Chemiker, vor allem Physikoorganiker, damit beschäftigt, schrittweise Reaktionen von konzertierten zu unterscheiden.^[18] Es gibt zweifelsohne Reaktionen, die eindeutig in die eine oder die andere Kategorie fallen, doch für die meisten Reaktionen ist die Unterscheidung ohne Bedeutung. In einer früheren Übersicht^[1] wurden Klassen von Potentialhyperflächen beschrieben, bei denen die Entscheidung, ob ein lokales Minimum in einer speziellen Reaktion als Intermediat bezeichnet werden sollte oder nicht, nicht möglich war. Hier geht es nun um ein weiteres

Phänomen, das die mechanistische Unterscheidung in Frage stellt.

Nehmen wir zunächst an, daß die Ergebnisse der Simulationen bezüglich der [1,3]-Verschiebung qualitativ richtig sind – in der Reaktion treten tatsächlich zwei dynamisch unterschiedliche Populationen eines Diradikal-Intermediats auf. Wie wäre ein solches Ergebnis im Rahmen eines statistischen Kinetikmodells wie der Übergangszustandstheorie zu interpretieren? Die Population, die beide Produkte mit gleicher Wahrscheinlichkeit ergibt und über ein relativ langlebiges Intermediat reagiert, wäre eine „Stufen“-Komponente der Reaktion. Die Population, die genau ein Produkt ergibt und über etwas reagiert, das, wenn es überhaupt ein Intermediat ist, nur für die Dauer einiger Molekülschwingungen existiert, könnte gut der „konzertierten“ Kategorie zugewiesen werden (eine Zuweisung, die in diesem Fall von der zufälligen Übereinstimmung des beobachteten Hauptprodukts mit dem von den Woodward-Hoffmann-Regeln^[12] vorausgesagten Produkt gestützt wird). Man nimmt jedoch an, daß konzertierte Reaktionen auf einem Teil der Potentialhyperfläche stattfinden, auf dem es kein einem Intermediat entsprechendes lokales Minimum gibt; die direkten Trajektorien in den Simulationen liefen jedoch alle durch genau das gleiche lokale Minimum, in dem die statistischen Trajektorien eingefangen wurden. Anstelle von zwei Mechanismen (schrittweise und konzertiert) auf verschiedenen Teilen der Potentialhyperfläche legt die Simulation eher zwei dynamische Populationen nahe, die denselben Bereich der Potentialhyperfläche besetzen.

Diese Erklärung würde, wenn sie allgemein anwendbar wäre, ein seit langem bestehendes Problem lösen helfen. Thermochemische Berechnungen der Enthalpiebarriere ergeben bei vielen als konzertiert angenommenen Reaktionen gegenüber der schrittweisen Reaktion wenig oder keinen Energievorteil durch den konzertierten Ablauf.^[19] Die hier vorgestellte Erklärung würde bedeuten, daß diese scheinbar zufällige Gleichheit der Aktivierungsbarrieren für die beiden vermeintlich unterschiedlichen Mechanismen überhaupt kein Zufall ist, da die beiden „Mechanismen“ im selben Bereich der Potentialhyperfläche ablaufen.

6. Dynamische Übereinstimmung versus Höhe der Energiebarriere: Cyclopropan-Stereomutation

Eine der Eigenschaften von Molekülen, die direkten Trajektorien folgen, ist, daß sie sich an die Symmetrie der Potentialhyperfläche nicht in der von uns erwarteten Weise anpassen müssen. Theoretisch ist es daher möglich, daß ein optisch aktiver Reaktant über ein Intermediat mit achiraler Struktur reagiert und dennoch optisch aktive Produkte ergibt. Möglicherweise wurde dies bei Reaktionen wie der Vinylcyclopropan-Umlagerung bereits experimentell beobachtet.^[20]

Ein noch strengerer Test bestünde darin, Reaktionen zu untersuchen, bei denen der Ausgangskanal, dessen Dynamik am besten zu der des Eingangskanals paßt, eine höhere Barriere für die Produktbildung hat als solche, die nur schwach dynamisch gekoppelt sind. Die Übergangszustandstheorie würde für eine solche Oberfläche voraussagen, daß

das Produkt, das der niedrigsten (Gibbs-Energie-)Barriere entspricht, kinetisch begünstigt wäre. Die nichtstatistische Dynamik könnte dagegen einen Kanal mit höherer Energiebarriere bevorzugen! Es scheint, daß die Cyclopropan-Stereomutation auf einer Potentialhyperfläche stattfindet, bei der solche Effekte eine Rolle spielen.

Die Stereomutation (Interkonversion von optischen Isomeren und *cis/trans*-Isomeren) substituierter Cyclopropane ist eine scheinbar einfache Reaktion, jedoch mit einigen versteckten mechanistischen Feinheiten. Was über viele Jahre hinweg die meiste Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, war vielleicht die Voraussage von Hoffmann,^[21] daß der Prozeß für das Cyclopropanmolekül selbst als konrotatorische Ringöffnung zu einem Trimethylen-Diradikal und selbstverständlich konrotatorischer Ringschluß zurück zum Cyclopropan verlaufen sollte. Interessanterweise wurde die relative Richtung der Doppelrotation der Methylengruppen (konrotatorisch oder disrotatorisch) – tatsächlich das Wesentliche der Hoffmannschen Voraussage – bisher experimentell nicht untersucht. Der Schwerpunkt lag eher auf der impliziten Voraussage, daß die korrelierte Doppelrotation gegenüber den unabhängigen Rotationen der endständigen Methylengruppen des Trimethylen-Diradikals begünstigt sein sollte. Hätte sich das Trimethylen-Diradikal in einer relativ tiefen Mulde auf der Potentialhyperfläche befunden, hätte man eher unkorrelierte als korrelierte Rotationen der Methylengruppen erwarten können.^[22]

Experimentell untersucht wurden die optisch aktiven Verbindungen $[1,2-D_2]$ Cyclopropan^[23] und $[^{13}C-1,2,3-D_3]$ Cyclopropan^[24]. In beiden Fällen resultierten zwei phänomenologische Geschwindigkeitskonstanten: k_a , die Geschwindigkeitskonstante für den Verlust der optischen Aktivität, und k_i , die Geschwindigkeitskonstante für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den geometrischen Isomeren. Das Verhältnis k_i/k_a kann in ein Verhältnis der mechanistischen Geschwindigkeitskonstanten für die Doppel- und die Einzelrotation der Methylengruppen, k_1 bzw. k_{12} , umgewandelt werden. Beim doppelt markierten Cyclopropan muß man einen geschätzten Wert für einen sekundären H/D-Isotopeneffekt berücksichtigen; im Fall des vierfach markierten Moleküls reicht die vernünftige Annahme, daß der $^{12}C/^{13}C$ -Isotopeneffekt vernachlässigbar ist.

Leider kamen diese konzeptionell eleganten und experimentell anspruchsvollen Untersuchungen zu widersprüchlichen Ergebnissen. Es gibt keinen vernünftigen Wert für den H/D-Isotopeneffekt, der die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen in Einklang bringen könnte, und daher gibt es auch auf die Frage, ob die Methylengruppen-Doppel- gegenüber der -Einfachrotation tatsächlich begünstigt ist, keine Antwort, die allgemeine Zustimmung findet.

Wenn man gewillt ist, den Voraussagen der modernen Elektronenstrukturtheorie für ein so kleines Molekül wie Cyclopropan zu trauen, könnte eine klare Antwort aus diesem Bereich kommen. Aber auch hier gibt es Fallgruben für die Unvorsichtigen. Alle modernen ab-initio-Berechnungen^[25] stimmen darin überein, daß bei der Cyclopropan-Stereomutation der energieärmste Übergangszustand der für die konrotatorische Ringöffnung ist, genau so, wie Hoffmann anhand seiner Extended-Hückel-Berechnungen vorausgesagt

hatte. Die Energieunterschiede zwischen konrotatorischen und disrotatorischen oder zwischen konrotatorischen und monorotatorischen Reaktionspfaden waren in den neueren Berechnungen jedoch viel kleiner als nach dem Extended-Hückel-Modell – so klein, daß bei den Temperaturen von mehr als 400 °C, die für eine vernünftige Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich sind, die Selektivität zwischen den Reaktionspfaden gering sein sollte.

Zu einer weiteren Zurückdrängung der korrelierten Doppelrotation würden offensichtlich mikroskopische Mechanismen für die Stereomutation führen, die nur über Übergangszustände ablaufen, die denen der korrelierten Doppelrotation entsprechen, und die dennoch letztlich Einzelrotations-Ereignisse sind. Dies sind Pfade, bei denen sich das Trimethylen-Diradikal durch Disrotation bildet und durch Konrotation schließt oder umgekehrt.^[25] Solche Reaktionen verletzen nicht, wie man annehmen könnte, das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, da dieses Prinzip nur für Reaktionen gilt, die dem Reaktionspfad niedrigster Energie folgen. Moleküle, die den Ring über eine disrotatorische Übergangszustandsstruktur öffnen oder schließen, folgen diesem Pfad nicht. Trotzdem könnten solche Pfade signifikant zur Gesamtreaktion beitragen, wenn die Energieunterschiede zwischen konrotatorischen und disrotatorischen Übergangszustandsstrukturen gering sind (was die modernen Berechnungen nahelegen).

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von W. T. Borden an der University of Washington schlossen wir vor kurzem eine MD-Untersuchung der Stereomutation von $[1,2-D_2]$ Cyclopropan ab.^[26] Dabei paßten wir eine analytische Funktion an Punkte aus ab-initio-Elektronenstrukturberechnungen auf dem GVB/6-31G*- und CASPT2N/6-31G*-Niveau an. Projektionen der resultierenden Oberflächen sind in Abbildung 4 gezeigt. Mit Startpunkten in der Nähe der wesentlichen stationären Punkte (die konrotatorische und die disrotatorische Übergangszustandsstruktur und der monorotatorische stationäre Punkt zweiter Ordnung) wurden auf der Oberfläche 12000 Reaktionspfade ermittelt. Das Verhältnis von Doppel- zu effektiven Einzelrotationen wurde berechnet und

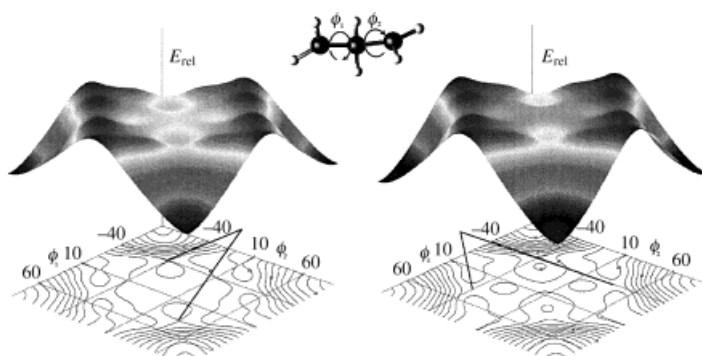


Abb. 4. Projektionen der analytischen Potentialhyperfläche für das Trimethylen-Diradikal, die in den MD-Simulationen der Cyclopropan-Stereomutation verwendet wurden. Die beiden geometrischen Koordinaten in jedem Diagramm sind die Diederwinkel für die Rotationen der terminalen Methylengruppen. Die Diagramme unterscheiden sich im Wert des C-C-C-Winkels. Links sind die konrotatorischen, rechts die disrotatorischen Übergangszustandsstrukturen gekennzeichnet. E_{rel} ist die relative potentielle Energie.

mit den Voraussagen nach der Übergangszustandstheorie verglichen. Der Unterschied war beeindruckend. Wie nach der oben skizzierten qualitativen Analyse zu erwarten, sagte die Übergangszustandstheorie für dieses Verhältnis einen Wert von nur 1.18 voraus. Die MD-Berechnungen auf derselben Potentialhyperfläche ergaben dagegen einen Wert von 4.73 ± 0.11 (wobei die Ungenauigkeit aus Fehlern bei der Stichprobennahme herrührt).

Die Hauptursache für den Unterschied ist, wie die MD-Simulationen ergaben, daß die meisten Trimethylen-Moleküle, die durch Disrotation gebildet werden, sich auch wieder durch Disrotation schließen – nicht durch Konrotation, wie es nach der Übergangszustandstheorie zu erwarten wäre. Der Grund dafür hängt eng mit dem Phänomen der Drehmomenterhaltung zusammen – hier in bezug auf die rotierenden Methylengruppen. Folglich wählen die meisten der durch Disrotation gebildeten Trimethylen-Moleküle für ihre Rückkehr zum Cyclopropan einen Reaktionsweg mit einer höheren Energiebarriere als notwendig. Dies ist ein deutliches Beispiel für nichtstatistisches Verhalten und daher eine Warnung für alle die unter uns, die für die reaktiven Intermediate eine Kinetik nach der Übergangszustandstheorie annehmen.

Man muß sich stets überlegen, wie stark die Ergebnisse einer MD-Simulation von den gemachten Annahmen abhängen – vor allem von der Näherung für die Potentialhyperfläche des Systems. Im Fall der Cyclopropan-Stereomutation gibt es dazu einige Hinweise. Zur gleichen Zeit wie die oben beschriebene Simulation wurde von Doubleday, Bolton und Hase eine Simulation mit der DDT ausgeführt.^[27] Obwohl ihre Potentialhyperfläche sich etwas von unserer unterschied, waren die Ergebnisse ähnlich: Während bei ihrer Hyperfläche nach der Übergangszustandstheorie die Doppelrotation gegenüber der Einzelrotation mit 1.5:1 begünstigt sein sollte, ergaben ihre MD-Simulationen ein Verhältnis von 2.9:1 bis 3.5:1. Man kann somit einigermaßen darauf vertrauen, daß der Unterschied zwischen den MD- und den Übergangszustandstheorie-Modellen bei unseren Untersuchungen nicht das Ergebnis irgendwelcher Unregelmäßigkeiten in den Berechnungen ist.

7. Experimenteller Beweis für mechanistisch signifikante direkte Trajektorien

Ein Hauptthema der bisherigen Diskussion war die Aussage, daß direkte Trajektorien eine mechanistische Bedeutung haben, da sie das Verhalten nachahmen können, das für eine konzertierte Reaktion – d. h. einen Prozeß, der auf einem Teil der Potentialhyperfläche stattfindet, auf dem es kein einem Intermediat entsprechendes lokales Minimum gibt – erwartet wird. Direkte Trajektorien können insbesondere zu Produktverhältnissen führen, die nicht der Symmetrie der Potentialhyperfläche entsprechen. Wann läuft eine Reaktion wirklich nach kompetitiven Mechanismen auf unterschiedlichen Teilen der Potentialhyperfläche ab und wann unter Koexistenz nichtstatistischer und statistischer dynamischer Populationen eines gewöhnlichen „Intermediats“? Eine kürzlich von uns

entwickelte experimentelle Technik könnte eine solche Unterscheidung ermöglichen.

Die Idee, die dem Experiment zugrunde liegt, ist zu versuchen, die vermuteten direkten Trajektorien durch Zusammenstoß des Intermediats mit einem chemisch nicht reaktiven Partner zu unterbrechen. Die Umverteilung der inneren Energie als Folge des Zusammenstoßes käme bei einer direkten Trajektorie einer Ablenkung von der ballistischen Kurve zum Produkt gleich und könnte zur Umwandlung in eine gefangene, vermutlich statistische Trajektorie führen. Die Folge davon wäre eine Änderung des Produktverhältnisses. Hierzu läßt sich das in Abbildung 5b gezeigte Kinetikmodell aufstellen. In diesem Schema wird für

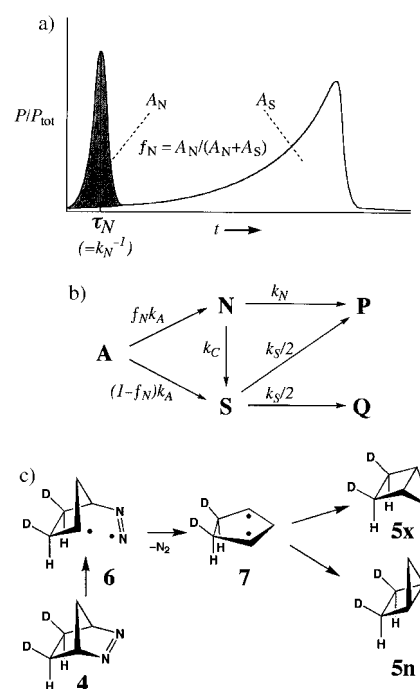


Abb. 5. Erläuterungen zu dem im Text beschriebenen Experiment, mit dem die mechanistische Bedeutung von direkten Trajektorien nachgewiesen werden konnte. a) Verallgemeinerte schematische Darstellung der Simulationsergebnisse aus Abb. 2; P/P_{tot} = relative Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Lebensdauer t des Intermediats, A_N/A_S = Anteil an nicht-statistischer/statistischer Population; b) Kinetikmodell; c) experimentell untersuchte Reaktion.

die Potentialhyperfläche ein Symmetrieelement angenommen, durch das statistische Pfade mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu den beiden Produkten **P** und **Q** führen. Die direkten Trajektorien dagegen sollen nur ein Produkt ergeben (in diesem Fall **P**). Die phänomenologischen Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_Q für die Bildung von **P** bzw. **Q** aus **A** können mit den mikroskopischen Geschwindigkeitskonstanten des mechanistischen Schemas in Beziehung gesetzt werden, indem auf die Diradikal-Populationen **N** und **S** die gewöhnliche Steady-State-Näherung angewendet wird. Es ergibt sich Gleichung (1). Erwartungsgemäß gehen folgende

$$\frac{k_P}{k_Q} = \frac{k_C + (1 + f_N)k_N}{k_C + (1 - f_N)k_N} \quad (1)$$

Größen in das Verhältnis der phänomenologischen Geschwindigkeitskonstanten ein: die Stoßfrequenz k_C , der Bruchteil f_N an nichtstatistischen Trajektorien (siehe Abb. 5a) und die Geschwindigkeitskonstante k_N , mit der die nicht-statistische Population zum Produkt führt.

Um die direkten Trajektorien zu unterbrechen, muß k_C ähnlich groß sein wie k_N . Die bereits erwähnten Simulationen ergaben eine durchschnittliche Lebensdauer der nichtstatistischen Populationen von Singulett-Diradikalen ($\tau_N = k_N^{-1}$) im Bereich von 100 bis 300 fs.^[5, 26, 27] Das heißt, es sind Stoßfrequenzen im Bereich von 10^{12} bis 10^{13} s^{-1} erforderlich. In der Gasphase sind so hohe Stoßfrequenzen nicht einfach zu erhalten. Erreichbar sind sie jedoch in überkritischen Flüssigkeiten,^[28] bei denen durch Druckänderung die Dichte und daher die effektive Stoßfrequenz über einen weiten Bereich eingestellt werden können.^[28, 29] Aus dem Dynamikmodell ist nach Gleichung (1) zu erwarten, daß sich das Produktverhältnis dem Wert eins nähern sollte, wenn der Druck (und damit die Stoßfrequenz) zunimmt. Dies steht im Widerspruch zu den Erwartungen, die sich aus dem Modell der kompetitiven Mechanismen ergeben, wie sich an der im folgenden besprochenen speziellen Reaktion zeigen läßt.

Die Azoverbindung **4** ergibt die stereoisomeren Bicyclopentane **5x** und **5n** (Abb. 5c) in der Gasphase etwa im Verhältnis 3:1 zugunsten des *exo*-Isomers.^[30] Nach Korrektur für die Umwandlung der Produkte während der Reaktion erhielten wir ein intrinsisches Verhältnis k_P/k_Q , das sich im Temperaturbereich von 130 bis 180 °C als konstant mit $(4.7 \pm 0.9):1$ erwies.^[16] Ein Mechanismus zur Erklärung der bevorzugten Bildung von **5x** wäre der konzertierte Ablauf einer C-C-Bindungsbildung und einer C-N-Bindungsspaltung ausgehend vom Diradikal **6**, das mittlerweile allgemein als das zuerst gebildete Intermediat angesehen wird.^[31] Wenn diese konzertierte Reaktion mit einer Inversion der Konfiguration an dem Kohlenstoffatom, von dem N_2 abgespalten wird, einherginge, würde sich tatsächlich **5x** ergeben.^[30] **5n** könnte aus einem kompetitiven Prozeß stammen, bei dem die Spaltung der C-N-Bindung vor der Bildung der C-C-Bindung stattfindet und der zu Cyclopentan-1,3-diyl führt, das beide Bicyclopentan-Stereoisomere ergeben könnte.

Eine andere Erklärung für die beobachtete Stereochemie ergab sich aus der Kombination von Experimenten^[16] und MD-Simulationen.^[16, 32] Dabei geht die Spaltung der zweiten C-N-Bindung der Bildung der C-C-Bindung stets voraus. Ein Bruchteil f_N der Population des resultierenden Cyclopentan-1,3-diyls schließt sich zum Produkt **5x**, bevor die statistische Verteilung der inneren Energie stattfinden kann. Die bevorzugte Bildung von **5x** kann hier der besseren dynamischen Übereinstimmung zwischen dem Eingangskanal zu Cyclopentan-1,3-diyl und dem Ausgaskanal für die Inversion zugeschrieben werden.^[16]

Wie bereits erwähnt legt einem das Dynamikmodell die Erwartung nahe, daß bei der Reaktion in einer überkritischen Flüssigkeit k_P/k_Q mit zunehmendem Druck abnehmen sollte. Nach dem Modell kompetitiver Mechanismen hingegen ist zu erwarten, daß das Produktverhältnis mit zunehmendem Druck zunimmt, weil hier als einziger Einfluß einer Druckänderung ein aus Unterschieden im Aktivierungsvolumen für die beiden Reaktionspfade herrührender vorstellbar ist.

Es ist bekannt, daß die Aktivierungsvolumina für ungeladene Systeme mit der Zahl an Bindungen zusammenhängen, die in der geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustandsstruktur geknüpft und gebrochen werden.^[33, 34] Dementsprechend müßte das Aktivierungsvolumen für einen konzertierten Reaktionspfad kleiner als für einen schrittweisen sein; d.h., bei hohem Druck sollte der konzertierte Ablauf bevorzugt sein, was zu einer Zunahme von k_P/k_Q führen müßte. (Es sollte jedoch angemerkt werden, daß der hier untersuchte Druckbereich kleiner ist als derjenige in den Untersuchungen, bei denen solche Effekte nachgewiesen wurden.^[33]) Dieser Unterschied der aus den beiden Modellen erwarteten Ergebnisse gilt nicht speziell für die hier untersuchte Reaktion. Vielmehr wird das Dynamikmodell im allgemeinen mit zunehmendem Druck niedrigere Produktverhältnisse vorherzusagen, das Modell der kompetitiven Mechanismen höhere (zumindest für die übliche Situation, in der die konkurrierenden Mechanismen schrittweise und konzertierte Versionen derselben Umwandlung sind).

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 6 gezeigt.^[35] Die Linien durch die Datenpunkte entsprechen den

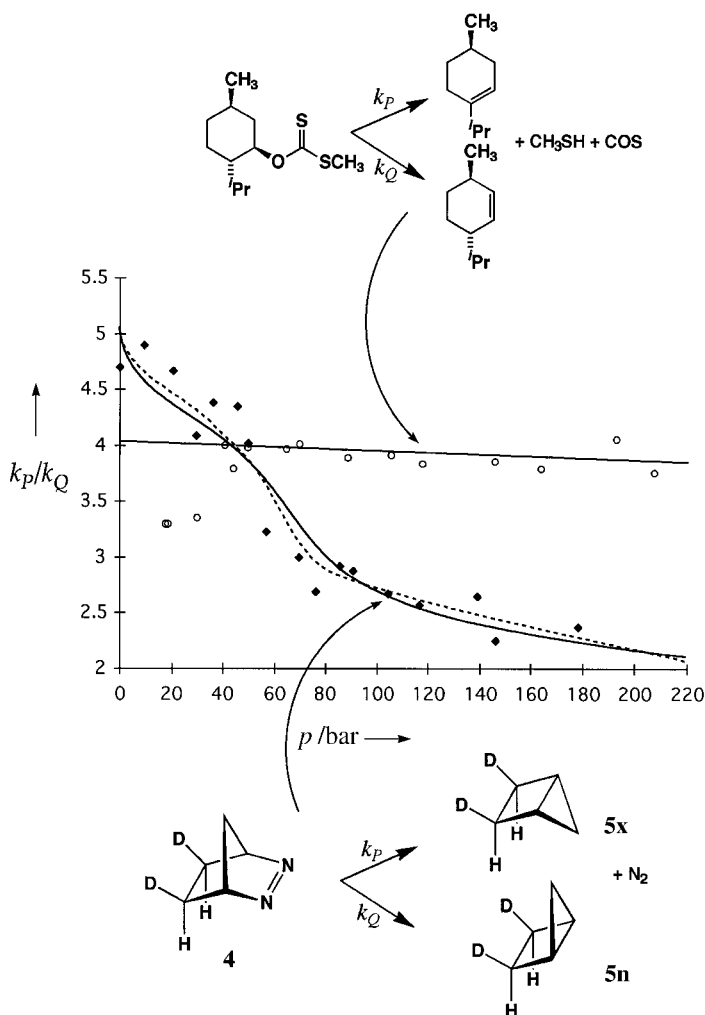


Abb. 6. Experimentelle Ergebnisse für das Verhältnis der phänomenologischen Geschwindigkeitskonstanten als Funktion des Drucks in überkritischem Propan bei 140 °C. Die Kurven durch die Daten für die Azoverbindung entstammen dem IBC-Modell (durchgezogene Linie) und dem Troe-Modell (gestrichelt).

besten Anpassungen im Modell eines isolierten Zweierstoßes (isolated-binary collision, IBC; durchgezogene Linie)^[36] und in einem Modell vom Troe-Typ (gestrichelt), bei dem die Stoßfrequenz in überkritischem Propan als Inverse des Eigendiffusionskoeffizienten eingeht.^[37] Das Verhältnis der phänomenologischen Geschwindigkeitskonstanten nimmt mit zunehmendem Druck ab, wie es für das Dynamikmodell zu erwarten ist. Die Daten fügen sich gut in die früher bestimmten Gasphasen- und Lösungswerte für k_p/k_o ^[16] ein. Außerdem ergeben sich bei der besten Anpassung in beiden Modellen für die einstellbaren Parameter physikalisch vernünftige Werte.^[35] Besonders interessant sind der Anteil f_N an Reaktionen, die über direkte, nichtstatistische Trajektorien verlaufen (bei beiden Modellen gleich 0.67), und die Lebensdauer τ_N der nichtstatistischen Population, die nach dem IBC-Modell (130 ± 22) fs und nach dem Troe-Modell (103 ± 13) fs beträgt.^[35]

Abbildung 6 zeigt auch die Ergebnisse für eine Vergleichsreaktion (oben), bei der die Produkte tatsächlich aus zwei kompetitiven Mechanismen stammen. Man nimmt an, daß in diesem Fall beide Reaktionspfade konzertierte Reaktionen sind.^[38] Dementsprechend ist in dem Bereich, in dem der Reaktant mit der überkritischen Flüssigkeit mischbar ist (oberhalb etwa 40 bar), nur eine geringe Abhängigkeit des Produktverhältnisses vom Druck festzustellen.^[35] Die Azo-Verbindung **4** ist dagegen über den gesamten Druckbereich des Experiments hinweg mit Propan mischbar.^[35]

Diese Experimente belegen, daß die Untersuchung von Reaktionen in überkritischen Medien allgemein nützlich sein könnte, um dynamisch kontrollierte Reaktionen von solchen zu unterscheiden, die nach wirklich unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Ist die dynamische Kontrolle die bessere Beschreibung, sind mit solchen Untersuchungen auch Werte für kritische Parameter zugänglich, die mit Simulationsergebnissen verglichen werden können.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Zentrales Thema dieser Übersicht waren die signifikanten Abweichungen von einem Verhalten nach der Übergangszustandstheorie, die für einige reaktive Intermediate erwartet werden können. Bisher befaßten wir uns vorwiegend mit dem Verhalten von Singulett-Diradikalen, aber es gibt keinen offensichtlichen Grund, warum andere Intermediate nicht ähnliche nichtstatistische Dynamiken zeigen sollten. Tatsächlich sprechen erste Ergebnisse unserer experimentellen wie theoretischen Untersuchungen von Reaktionen mit Radikalpaaren und Singulett-Carbenen dafür, daß hier ein ähnliches Verhalten auftritt.

Daneben haben wir angefangen, in Zusammenarbeit mit der Gruppe um M. N. Paddon-Row an der University of New South Wales die Rolle der Moleküldynamik beim intramolekularen Elektronentransfer zu untersuchen. Hierbei geht es vor allem darum, inwieweit sich Molekülschwingungen günstig auf einen Elektronentransfer auswirken können. Wir versprechen uns davon eine interessante Ergänzung zu früheren Untersuchungen, bei denen die Identifizierung von

besonderen strukturellen Gegebenheiten, die die Reaktion erleichtern können, im Vordergrund stand.

Die Steigerung der Leistungsfähigkeit von Computern erleichtert die Simulation der Dynamik großer Moleküle, so daß es möglich werden sollte, MD-Techniken in einem viel größeren Bereich organischer Reaktionen anzuwenden. Zudem lassen sich dank zunehmender Rechnergeschwindigkeit immer genauere Methoden zur Berechnung der zugrundeliegenden Potentialhyperfläche einsetzen. Arbeiten hierzu verlaufen derzeit in drei Richtungen: Beim ersten Ansatz werden für spezielle Reaktionen semiempirische Verfahren gegen die Ergebnisse anspruchsvoller ab-initio-Modelle rückkalibriert,^[6] beim zweiten wird die Dichtefunktionaltheorie, die die Näherung der lokalen Dichte verwendet, eingesetzt, um die potentielle Energie und ihre Ableitungen zu ermitteln,^[39] und beim dritten kommen Hybridverfahren aus Quantenmechanik und Molekülmechanik zum Einsatz.^[40] Alle drei Verfahren führten zu guten Ergebnissen.

Falls die bisher durchgeführten Arbeiten repräsentativ sind, könnten weitere Untersuchungen zeigen, daß die einfachen Kinetik- und Strukturmodelle, die wir als Organiker in der Vergangenheit verwenden mußten, uns nicht immer so gut gedient haben, wie wir erhofft hatten.

Die experimentelle Überprüfung der theoretischen Voraussagen ist eine besondere Herausforderung. Die in dieser Übersicht vorgestellten Experimente in überkritischen Flüssigkeiten versprechen einige nützliche Einblicke sowie quantitative Daten, die mit Simulationsergebnissen verglichen werden können. Jedoch gibt es sicherlich genug Spielraum für „Mechanisten“, sich andere Techniken auszudenken, um die Rolle der Dynamik in Reaktionen, die unter den Bedingungen eines typischen Organik-Laboratoriums durchgeführt werden, zu erforschen. Dies ist eine neue Aufgabe für die Physikoorganiker und eine, von der ich hoffe, daß einige Leser sich ihrer annehmen werden.

Abschließend sei angemerkt, daß wohl niemand sich gezwungen sehen möchte, für jede Reaktion eine vollständige Simulation der Moleküldynamik durchzuführen, um herauszufinden, ob Abweichungen vom statistischen Verhalten zu erwarten sind. Es bleibt zu hoffen, daß die Organiker fähig sind, bei der Moleküldynamik das zu machen, was sie ziemlich erfolgreich bei der Elektronenstrukturtheorie getan haben, nämlich einfache, qualitative oder halbquantitative Regeln abzuleiten, die das Wesentliche der Theorie enthalten. Im Moment sind wir davon noch ziemlich weit entfernt. Wir werden es möglicherweise auch so lange bleiben, bis so viele vollständige Simulationen und Experimente durchgeführt worden sind, daß die Verhaltensmuster von reaktiven Intermediaten allmählich sichtbar werden.

Ich danke der National Science Foundation für die Unterstützung der hier beschriebenen Arbeiten. Besonders danken möchte ich den Doktoranden und Postdoc-Mitarbeitern, die die neuen theoretischen Modelle experimentell überprüft haben. Auch die gute Zusammenarbeit mit der Gruppe von Dr. Borden und der stimulierende Austausch sowohl mit Dr. Doubleday als auch mit Dr. Hase über die Berechnungen der Cyclopropan-Stereomutation haben viel zum Erfolg der hier vorgestellten Untersuchungen beigetragen. Schließlich möchte

ich mich noch für die Möglichkeit bedanken, die Einrichtungen der University of New South Wales nutzen zu können, sowie für die freundliche Aufnahme durch Prof. Michael Paddon-Row während meines Freisemesters dort, in dem der größte Teil dieser Übersicht entstand.

Eingegangen am 20. Januar 1997 [A270]
Übersetzt von Dr. Manuela Reichert, Tübingen

- [1] B. K. Carpenter, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 520–528.
- [2] a) H. Pelzer, E. Wigner, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 15, 445–471; b) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1940**.
- [3] a) O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1617–1629; b) O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 617–620; c) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 225–242; d) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 1065–1079; e) R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, 55, 894–907; f) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 352–368; g) P. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley, New York, **1971**; h) W. Forst, *Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York, **1973**.
- [4] Eine interessante Diskussion zu diesem Thema findet sich in: K. L. Kompa, R. D. Levine, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 91–93.
- [5] a) R. D. Kay, L. M. Raff, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1007–1017. b) B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6336–6344; c) B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10329–10330;
- [6] Ein Beispiel und Verweise auf die wesentlichen Veröffentlichungen finden sich in: Y.-P. Liu, D. Lu, A. Gonzalez-Lafont, D. G. Truhlar, B. C. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7806–7817.
- [7] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909.
- [8] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–264.
- [9] Die Berechnungen wurden mit der 2. verbesserten Version des MOPAC93-Programmpaketes (J. J. P. Stewart, Fujitsu Limited, Tokio, Japan, **1993**) durchgeführt.
- [10] J. A. Berson, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5503–5504.
- [11] a) J. E. Baldwin, K. D. Belfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 296–297; b) F.-G. Klärner, R. Drewes, D. Hasselman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 297–298.
- [12] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [13] a) M. J. Davis, S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 5389–5411; b) M. J. Davis, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3978–4003; c) M. Simonson, K. S. Bradley, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 19–26; d) A. A. C. C. Pais, A. I. Voronin, A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7480–7487; e) S. R. Vande Linde, W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2349–2351; f) W. L. Hase, *Science* **1994**, 266, 998–1002.
- [14] J. A. Berson, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1096–1097.
- [15] Eine ausgezeichnete Übersicht über das Konzept des Phasenraums findet sich in: R. Q. Topper in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1997**.
- [16] a) T. H. Peterson, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 766–767; b) B. A. Lyons, J. Pfeifer, T. H. Peterson, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2427–2437.
- [17] B. A. Horn, J. L. Herek, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8755–8756.
- [18] Siehe beispielsweise: R. E. Lehr, A. P. Marchand in *Pericyclic Reactions*, Vol. 1 (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, **1977**, Kap. 1.
- [19] W. von E. Doering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, 78, 5279–5283.
- [20] J. E. Baldwin, *J. Comput. Chem.* **1997**, 19, 222–231, zit. Lit.
- [21] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1475–1485.
- [22] S. W. Benson, H. O'Neal, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1866–1887.
- [23] a) L. D. Pedersen, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 238–240; b) J. A. Berson, L. D. Pedersen, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 122–143; c) S. J. Cianciosi, N. Ragunathan, T. R. Freedman, L. A. Nafie, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8204–8206.
- [24] S. J. Cianciosi, N. Ragunathan, T. R. Freedman, L. A. Nafie, D. K. Lewis, D. A. Glenar, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1864–1866.
- [25] a) S. J. Getty, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2085–2093; b) J. E. Baldwin, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7513–7522; c) C. Doubleday, Jr., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3520–3526.
- [26] D. A. Hrovat, S. Fang, W. T. Borden, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5253–5254.
- [27] C. Doubleday, Jr., K. Bolton, W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5251–5252.
- [28] T. W. Randolph, J. A. O'Brien, S. Ganapathy, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4173–4179, zit. Lit.
- [29] Für ein frühes Experiment, bei dem der Einfluß eines ähnlichen Phänomens auf die phänomenologische Geschwindigkeitskonstante untersucht wurde, siehe: M. L. Dutton, D. L. Bunker, H. H. Harris, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2614–2617.
- [30] a) W. R. Roth, M. Martin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 702, 1–7; b) W. R. Roth, M. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4695–4698; c) E. L. Allred, R. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7133–7134.
- [31] a) C. J. S. M. Simpson, G. J. Wilson, W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4728–4732; b) J. S. Adams, K. A. Burton, B. K. Andrews, R. B. Weisman, P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7935–7938; c) J. S. Adams, R. B. Weisman, P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9115–9121.
- [32] D. C. Sorescu, D. L. Thompson, L. M. Raff, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 7910–7924.
- [33] F.-G. Klärner, B. Krawczyk, V. Ruster, U. K. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7646–7657.
- [34] Ausgezeichnete Beschreibungen der physikalischen Grundlage von Druckeffekten bei Elementarreaktionen, einschließlich einiger Warnungen bezüglich der Interpretation von Aktivierungsvolumina, finden sich in: a) J. A. Montgomery, Jr., D. Chandler, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4056–4066; b) J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 357–365; c) W. L. Hase, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 365–74.
- [35] M. B. Reyes, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1641–1642.
- [36] K. E. Schultz, D. J. Russell, C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 5431–5438.
- [37] a) B. Otto, J. Schroeder, J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 202–213; b) H. Hippler, V. Schubert, J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3931–3941; c) G. Maneke, J. Schroeder, J. Troe, F. Voß, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 896–906.
- [38] H. R. Nace, *Org. React. (N.Y.)* **1962**, 12, 57–100.
- [39] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471–2474.
- [40] F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1606–1616.