

Hydroxycarben: einem molekularen Maulwurf bei der Arbeit zugeschaut

Götz Bucher*

Carbene · Matrixisolation · Quantenchemie ·
Reaktive Zwischenstufen · Tunneleffekt

Stellen Sie sich vor, Sie befinden sich vor einem großen Erdhaufen. Auf der anderen Seite befindet sich Ihr Partner. Um zu ihr/ihm zu gelangen, müssen Sie Energie aufwenden, um den Erdhaufen zu umgehen, und ihn dabei möglicherweise ein Stück weit erklimmen. Sie kämen jedoch sicher nicht auf die Idee, einen Gang durch den Erdhaufen zu graben. Es gibt jedoch kleine Tiere, Maulwürfe genannt, die genau das mit besonderer Vorliebe tun würden.

Von der Biologie des Maulwurfs zur Chemie: Auch in der Chemie werden Atome oder Moleküle normalerweise „den Weg über den Erdhaufen“ suchen und auf klassischem Wege durch thermische Aktivierung abreagieren. Die Quantenmechanik hat aber eine Ausnahme vorgesehen: Besonders kleine und leichte Teilchen (Elektronen, aber auch noch Wasserstoffatome) können eine Barriere auch durchtunneln. Anders ausgedrückt: Ihre Wellenfunktion gibt eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch auf der anderen Seite der Barriere vor.

Unser Titelmolekül Hydroxycarben ist ein Singulett-Carbene. Es ist ein kleines, hochreaktives Molekül, das nun erstmals charakterisiert wurde. Und es zeichnet sich durch eine bemerkenswerte Reaktivität selbst bei Temperaturen knapp über dem absoluten Nullpunkt aus, für die der Tunneleffekt verantwortlich ist.

Singulett-Carbene sind geschlossenschalige Verbindungen des zweibindigen Kohlenstoffs. Wegen der zwei fehlenden Valenzen weisen sie zwei nichtbindende Orbitale am Carben-Kohlenstoffatom auf, die entscheidend für ihre Reaktivität sind. Ein nichtbindendes Orbital vom σ -Typ liegt in der Ebene des Carben-Kohlenstoffatoms und der beiden Substituenten und ist doppelt besetzt. Ein weiteres Orbital vom p -Typ ist orthogonal zum freien Elektronenpaar und leer. Dementsprechend wirken elektronegative Substituenten mit freien Elektronenpaaren (z.B. eine Hydroxygruppe) doppelt stabilisierend, da das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom durch den σ -Elektronenzug des Sauerstoffatoms energetisch abgesenkt wird und die π -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom mit dem leeren p -Atomorbital am Kohlenstoffatom ebenfalls stabilisierend wirkt (Abbildung 1).

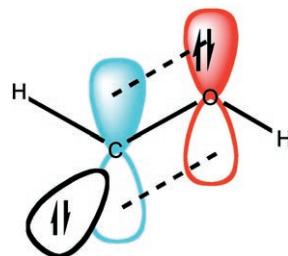


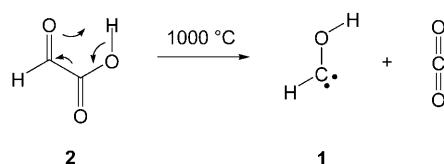
Abbildung 1. Elektronische Struktur von Hydroxycarben.

Alle Eigenschaften der Singulett-Carbene, wie ihre meist ausgeprägte Elektrophilie, aber auch ihre nucleophilen Eigenschaften, lassen sich aus dem Vorhandensein dieser beiden Orbitale ableiten. Ihre Reaktivitätsskala reicht von hochreaktiven Molekülen wie dem Vinyliden ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)^[1] bis hin zu den wohlbekannten, stabilen Verbindungen vom Typ der Arduengo(Wanzlick)-Carbene^[2] oder dem vor kurzem bekannt gewordenen stabilen Cyclopropenyliden.^[3] Typische reaktive Singulett-Carbene wie das Phenoxychlorcarben $\text{PhO}-\text{C}-\text{Cl}$ sind oft untersuchte „Arbeitspferde“ der physikalisch-organischen Chemie^[4,5] und weisen normalerweise Lebensdauern im Mikrosekundenbereich auf. Sie können bequem durch Photolyse oder Thermolyse von Diazirinen erzeugt werden. Sind jedoch die Diazirine (oder Diazoverbindungen) mangels Stabilität nicht zugänglich, dann bereitet die Herstellung der entsprechenden Singulett-Carbene große Probleme. Einer dieser Problemfälle ist das Hydroxycarben, $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ (**1**), das schon verschiedentlich wegen seines möglichen Auftretens im interstellaren Raum oder wegen seiner Rolle in der Hochtemperaturchemie seines stabilen Isomers Formaldehyd diskutiert wurde. In einer aktuellen Arbeit konnte das Hydroxycarben nun mit den Mitteln der Matrixisolation und mithilfe einer ganzen Reihe von quantenchemischen Verfahren charakterisiert werden.^[6,7] Als unkonventionelles Ausgangsmaterial zur Herstellung von **1** diente wasserfreie Glyoxylsäure **2**, die bei der Blitzvakuumpyrolyse bei 1000°C mit anschließendem Auffangen des Produktgemisches in festem Argon bei 10 K in mäßiger Ausbeute **1** liefert (Schema 1). Weitere Produkte sind Formaldehyd und Kohlenmonoxid.

Das Besondere an **1** ist seine Instabilität bei 10 K. Eigentlich liegt **1** in einer derart tiefen Potentialmulde, dass es – eingebettet in Argon bei Temperaturen knapp über dem absoluten Nullpunkt – völlig stabil sein sollte. Dennoch lagert es

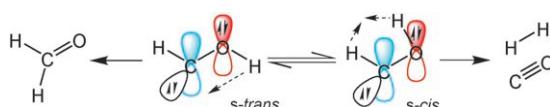
[*] Dr. G. Bucher

University of Glasgow, Joseph Black Building
University Avenue, Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
E-Mail: goebu@chem.gla.ac.uk



Schema 1. Erzeugung von Hydroxycarben durch Blitzvakuumpyrolyse von Glyoxylsäure.

sich auch unter diesen extremen Bedingungen mit einer Halbwertszeit von zwei Stunden in Formaldehyd um. Die Umlagerung in Formaldehyd oder die Spaltung in CO und Wasserstoff können aber auch photochemisch eingeleitet werden. Weitere experimentelle Befunde: Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung ist zwischen 11 und 20 K temperaturunabhängig, und die Wahl des Matrixmaterials (Argon, Krypton oder Xenon) spielt keine Rolle. All dies deutet darauf hin, dass ein Fall von Wasserstoffatom-Tunneln vorliegt. Einen eindeutigen Beweis dafür konnten Schreiner und Mitarbeiter liefern, indem sie an der Carboxygruppe deuterierte Glyoxylsäure verwendeten. Deren Pyrolyse lieferte an der Hydroxygruppe deuteriertes Hydroxycarbene ($\text{H}-\text{C}-\text{OD}$), das bei 10 K völlig stabil war. Zur Absicherung der experimentellen Daten wurden, wie heute bei jeder physikalisch-organischen Arbeit üblich, umfangreiche quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Rechnungen auf höchstem Theorenniveau (AE-CCSD(T)/cc-pVQZ mit Berücksichtigung des anharmonischen Potentials) ermöglichten es, sowohl die Fundamental- als auch die Kombinations-Schwingungsmoden des Hydroxycarbens mit großer Genauigkeit ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) zu reproduzieren. Ein Vergleich der experimentellen und der berechneten Infrarotspektren zeigt, dass Hydroxycarbene bevorzugt als *s-trans*-Konformer vorliegt, was nach den Rechnungen auch das stabilere Konformer ist. Das *s-trans*-Konformer sollte den Rechnungen zufolge zu Formaldehyd abreagieren, während das *s-cis*-Konformer sich in Wasserstoff und Kohlenmonoxid spalten sollte (Schema 2).



Schema 2. Zerfallswege für Hydroxycarbene.

Das Bemerkenswerte am Tunneln von Hydroxycarbene ist nicht das Wasserstoffatomtunneln an sich – es ist im Unterschied zum Schweratomtunneln kein extrem seltenes Phä-

nomen –, sondern die Tatsache, dass hier eine recht hohe Energiebarriere von berechneten $29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ durchtun- nelt wird. Da die Höhe der Barriere neben ihrer Breite entscheidend in die Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit eingeht, haben Tunnelvorgänge mit hoher Barriere generell eine geringe Wahrscheinlichkeit. Die Geschwindigkeitskonstante des Wasserstoffatomtunnelns wurde ebenfalls berechnet. Für die Umlagerung von **1** in Formaldehyd ergab sich eine berechnete Halbwertszeit von $t_{1/2} = 122 \text{ min}$, für das deuterierte Isotopomer $\text{H}-\text{C}-\text{OD}$ jedoch $t_{1/2} \approx 1200 \text{ Jahre}$ – in perfekter Übereinstimmung mit den experimentellen Be- funden.

Welche Schlussfolgerungen können wir aus der Arbeit von Schreiner und Mitarbeitern ziehen? Zunächst: Es ist unwahrscheinlich, dass Hydroxycarbene eine Komponente der interstellaren Materie ist, da es selbst bei sehr tiefen Temperaturen innerhalb kürzester Zeit verschwinden wird. Zweitens: Es lohnt sich, nach unkonventionellen Vorstufen für interessante reaktive Zwischenstufen zu suchen. Und drittens: Die physikalisch-organische Chemie ist gesund und munter, und wir können uns in den nächsten Jahren auf viele neue, überraschende Entdeckungen freuen. Zum Beispiel, dass nicht ein Maulwurf sein muss, was wie ein Maulwurf aussieht: Dihydroxycarbene, hergestellt durch Pyrolyse von wasserfreier Oxalsäure, reagiert nicht durch Wasserstoffatomtunneln ab, sondern ist unter den Bedingungen der Matrixisolation stabil – wahrscheinlich, weil die zweite Hydroxygruppe durch ihre π -Wechselwirkung das Carbenzentrum ausreichend stabilisiert.^[8]

Online veröffentlicht am 8. August 2008

- [1] Y. Osamura, H. F. Schaefer III, S. K. Gray, W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1904–1907.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [3] V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, *312*, 722–724.
- [4] M. A. Kesselmayer, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 844–845.
- [5] R. A. Moss, L. A. Perez, J. Włostowska, W. Guo, K. Krogh-Jespersen, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4177–4180.
- [6] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard IV, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyus, A. G. Császár, *Nature* **2008**, *453*, 906–911.
- [7] M. Räsänen, *Nature* **2008**, *453*, 862–863.
- [8] P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, DOI: 10.1002/ange.200802105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, DOI: 10.1002/anie.200802105.