

Pericyclische Reaktionen

Elektronenflüsse zwischen benachbarten Bindungen bei pericyclischen Reaktionen: synchron oder asynchron?**

Timm Bredtmann* und Jörn Manz*

Doktor Emma Auch-Dorsch gewidmet

Verlaufen Brüche und Bildungen alter und neuer chemischer Bindungen bei pericyclischen Reaktionen im elektronischen Grundzustand synchron oder asynchron? Diese Frage wurde während der letzten drei Jahrzehnte ausschließlich in Hinblick auf die Abfolge der Änderung der beteiligten Bindungslängen untersucht, und zwar zunächst lediglich aufgrund energetischer Betrachtungen von Potentialbarrieren (B) oder Übergangszuständen zwischen Reaktanten (R) und Produkten (P), später auch durch klassische Simulationen der Moleküldynamik.^[1-7] Zusätzlich gab es Informationen über die zeitunabhängigen Elektronenstrukturen von R, B und P, z.B. im Rahmen der Woodward-Hoffmann-Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie,^[8,9] sowie Untersuchungen zur Unterscheidung elektronischer Strukturen von Übergangszuständen und Intermediaten.^[10-13]

Hier betrachten wir erstmals die darüber hinausgehende, aber analoge Frage nach der Synchronizität der mit den Bindungsbrüchen und -bildungen einhergehenden Elektronenflüsse bei pericyclischen Reaktionen. Insbesondere erkunden wir, ob es signifikante Unterschiede der Elektronenflüsse solcher Reaktionen mit einer Energie E deutlich oberhalb oder unterhalb der Barriere B gibt. Das erste Szenario ($E > B$, kurz: Reaktion „über die Barriere hinweg“) lässt sich mithilfe von selektiven Laserpulsen initiieren;^[14] das zweite ($E < B$, kurz: Reaktion durch „Tunneln“) entspricht dem Fall des kohärenten Tunnelns bei tiefen Temperaturen.^[15] Unsere Untersuchung wurde durch die Entdeckung vielfältiger Effekte von Elektronenflüssen^[16] sowie durch grundlegende experimentelle und theoretische Fortschritte bei der Analyse der Kern-^[17] und der Elektronendynamik^[18-20] im Rahmen der Femto- und der Attosekundenchemie stimuliert. Dabei nutzen wir die Methoden und Modelle von Lit. [21-23]. In der Literatur finden sich auch komplementäre Zugänge zu Elektronenflüssen bei Prozessen, die zwischen zwei oder mehreren elektronischen Zuständen ablaufen, z.B. bei photochemischen Reaktionen (siehe z.B. Lit. [24-28]).

[*] T. Bredtmann, Prof. Dr. J. Manz

Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: bredt@chemie.fu-berlin.de
jmanz@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken den Profs. W. T. Borden, D. J. Diestler, K. N. Houk, D. A. Hrovat, H. Kono, B. Paulus, H. Quast, K. Takatsuka, W. Thiel und R. V. Williams für hilfreiche Diskussionen sowie Prof. H.-C. Hege und F. Marquardt für die Einführung in das Grafikprogramm Amira. Weiter danken wir der DFG (Projekt Ma 515/25-1) und dem FCI für ihre Förderung.

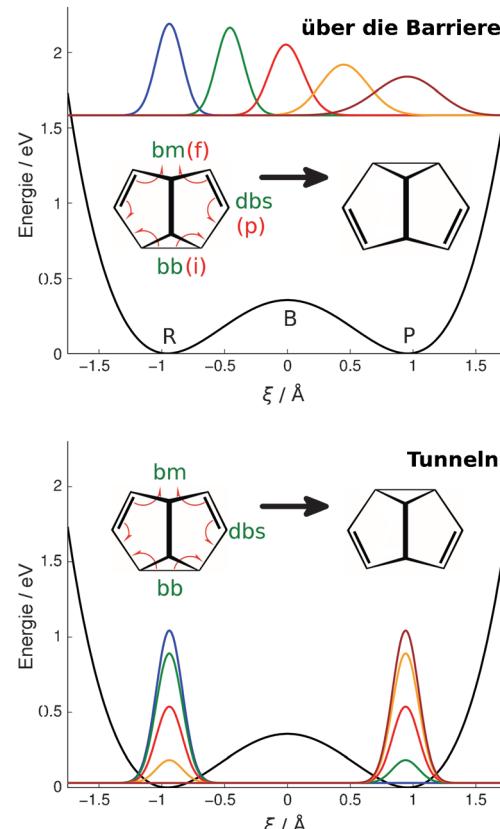


Abbildung 1. Entartete Cope-Umlagerung von Semibullvalen für Energien E klar oberhalb der Barriere B (oben) und unterhalb B (unten). Die Lewis-Strukturen der Reaktanten (R) und Produkte (P) sind in Vogelperspektive gezeigt. Die Flüsse pericyclischer Elektronen zwischen benachbarten Bindungen werden jeweils durch gebogene Pfeile symbolisiert. Der entsprechende Bruch der alten Bindung, die Bildung der neuen Bindung bzw. die Verschiebung der Doppelbindungen werden mit bb, bm bzw. dbs für „bond breaking“, „bond making“ bzw. „double bond shifting“ abgekürzt. Im Fall $E > B$ bezeichnen i für „initial“, f für „final“ bzw. p für „perpetual“ asynchrone Elektronenflüsse, die am Anfang oder am Ende dominieren bzw. kontinuierlich ablaufen. Für den Tunneleffekt $E < B$ fehlen diese Markierungen i und p, weil alle Elektronenflüsse synchron ablaufen. Die Wellenpaketdynamik der Atomkerne wird durch fünf Schnapschüsse der Kerndichten dargestellt, die in eindimensionale Schnitte der Potentialenergie entlang des Weges ξ von R nach P eingebettet sind (diese Potentialschnitte stammen aus Lit. [23]). Die Schnapschüsse wurden jeweils nach äquidistanten Zeitintervallen ermittelt, also $t_i = (i/4) \tau$, $i = 0, 1, 2, 3, 4$, mit $\tau = 20.4$ fs und 970 s^[15] für $E > B$ und $E < B$. Die jeweiligen Energien E fungieren als Basislinien für die Kerndichten.

Als Beispiel betrachten wir die entartete [3,3]-sigmatrope Verschiebung – auch: entartete Cope-Umlagerung (degenerate Cope rearrangement, DCR) – von Semibullvalen (SBV) im elektronischen Grundzustand (Abbildung 1). Dieses Modellsystem sowie verschiedene Derivate haben bereits als Musterbeispiele für mehrere Aspekte pericyclischer Reaktionen fungiert, von der Synthese^[11,29,30] über die Spektroskopie^[31,32] und Kinetik^[31] bis hin zur Elektronenstruktur^[11,33–35] und der damit verknüpften Thermochromie^[11,30] und zur Laserkontrolle.^[30] Ausführliche Literaturangaben sind in Lit. [23] zusammengestellt.

Unsere Untersuchung baut besonders auf den Ergebnissen von drei kürzlich erschienenen Publikationen auf:

- 1) Simulation der DCR von SBV durch Zhang et al.^[15] mithilfe der Theorie des Übergangszustands unter Berücksichtigung von Quanteneffekten.^[36] Demnach verläuft die Reaktion für Temperaturen unterhalb von 50 K durch kohärentes Tunneln innerhalb von $\tau = 970$ s.
- 2) Die Theorie zu Elektronenflüssen im Grenzfall des kohärenten Tunnelns ($E < B$), beispielhaft erläutert für die Cope-Umlagerung von Cyclooctatetraen.^[22] Hier wird sie auf SBV mit $\tau = 970$ s übertragen.^[15]
- 3) Die Theorie elektronischer Flüsse zwischen benachbarten Bindungen bei der DCR von SBV für $E > B$, insbesondere für die Flüsse „pericyclischer“ Elektronen, welche die Umwandlung der Lewis-Struktur von R nach P beschreiben.^[23] Um die Allgemeingültigkeit der Ergebnisse unabhängig von der Reaktionszeit τ aufzuzeigen, variieren wir E ($\tau = 27.3$ fs für $E = 1.04$ eV in Lit. [23] sowie $\tau = 20.4$ fs für $E = 1.58$ eV in dieser Arbeit).

Zum Vergleich betrachten wir zunächst die Wellenpaketdynamik der Kerne bei DCR von SBV in den beiden Energiebereichen (Abbildung 1). Die Ergebnisse bestätigen bekannte Regeln: a) Kohärentes Tunneln verläuft viel langsamer ($\tau = 970$ fs^[15]) als die entsprechende Reaktion über die Barriere hinweg (hier: $\tau = 20.4$ fs). b) Beim kohärenten Tunneln setzt sich die Dichte der beteiligten Kerne im Wesentlichen aus den beiden Anteilen für R und P zusammen. Diese werden mit ab- und zunehmenden Gewichten oder Wahrscheinlichkeiten (probability, P) überlagert [Gl. (1)].^[22,37,38] Der Bereich zwischen R und P wird dabei praktisch nicht besetzt. Im Unterschied dazu verläuft die Reaktion über die Barriere hinweg so, dass das repräsentative Kernwellenpaket auf dem Weg von R nach P auch den Bereich zwischen R und P kontinuierlich durchläuft.

$$P_R(t) = \cos^2(1/2\pi t/\tau), P_P(t) = \sin^2(1/2\pi t/\tau) \quad (1)$$

Für eine qualitative Betrachtung vergleicht Abbildung 2 zunächst die Dynamik der elektronischen Wellenpakete in den beiden Energiebereichen. Schnappschüsse der Elektronendichten zeitgleich zu den Kerndichten aus Abbildung 1 lassen bereits signifikante Unterschiede erkennen. Offenbar überträgt sich die unterschiedliche Kerndynamik für $E < B$ und $E > B$ auf entsprechende Phänomene der Elektronendynamik, eingeschlossen die oben aufgeführten unterschiedlichen Zeitskalen (a). Ebenso setzt sich – wie oben unter (b) beschrieben – auch die Elektronendichte beim kohärenten

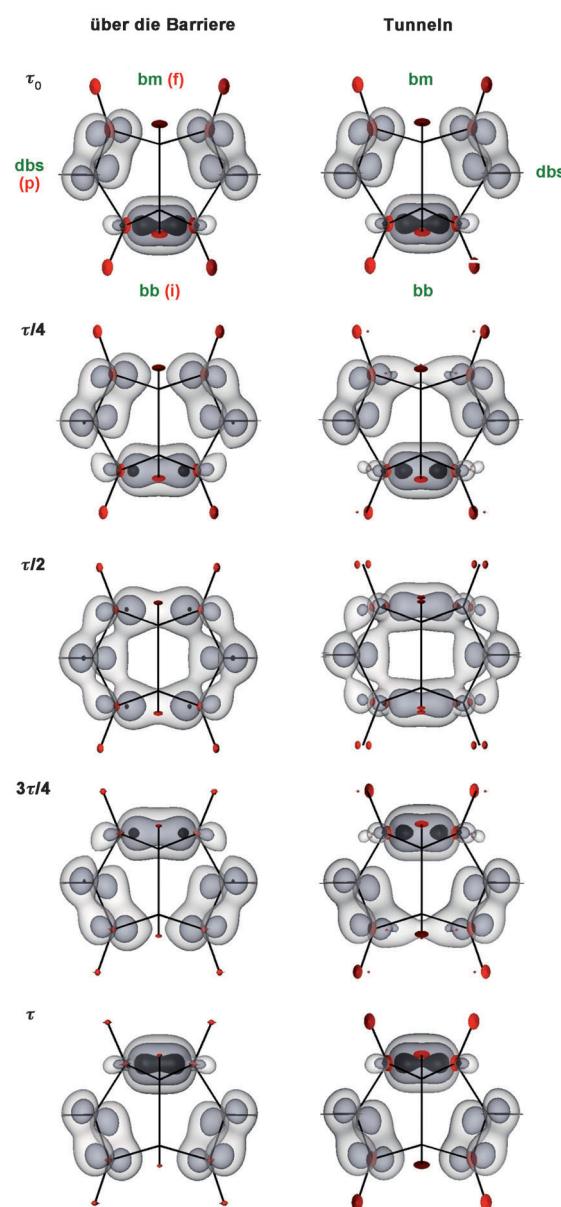


Abbildung 2. Vergleich der pericyclischen Elektronendynamik während der DCR von SBV mit Energien E klar oberhalb (links) und unterhalb (rechts) der Barriere B, dargestellt durch elektronische Äquidichtekonturen für die Werte 0.236 \AA^{-3} (hellgrau), 0.506 \AA^{-3} (grau) und 1.114 \AA^{-3} (dunkel). Die Abkürzungen sind so wie in Abbildung 1. Die Wellenpaketdynamik der Kerne ist in roter Farbe dargestellt. Die Schnappschüsse sind zu den gleichen Zeiten aufgenommen wie jene in Abbildung 1. Für die Visualisierung wurde das Grafikprogramm Amira^[39,40] verwendet.

Tunneln aus zwei Beiträgen für R und P zusammen, die mit den gleichen Gewichten (1) wie die Kerndichten überlagert werden. Im anderen Fall, $E > B$, entwickeln sich die „Lappen“ der Elektronendichten dagegen kontinuierlich von R nach P. Man beachte dabei, dass sich verschiedene „Lappen“ unterschiedlich rasch entwickeln. Zur Zeit $t = \tau/4$ z. B. zeigen die hellgrauen elektronischen Äquidichtekonturen für den Tunneffall $E < B$ bereits die Bildung der neuen Bindung von R an, aber noch nicht für den Fall $E > B$ der Reaktion über die

Barriere hinweg. Zugleich dokumentieren die dunklen elektronischen Äquidichtekonturen den Bruch der alten Bindung, und zwar sowohl bei $E < B$ als auch bei $E > B$. Dieser Vergleich weist bereits auf einen großen qualitativen Unterschied der Elektronenbewegungen hin: Für $E > B$ beginnt die Elektronendynamik mit dem Fluss aus der alten Bindung heraus (i und bb); die Bildung der neuen Bindung erfolgt erst später (f und bm). Beide Prozesse bb und bm gehen einher mit kontinuierlichen Verschiebungen der Doppelbindungen (p und dbs). Bei $E < B$ dagegen verlaufen alle elektronischen Prozesse – bm, bb, dbs – synchron. Diese Unterschiede der elektronischen Wellenpaketzodynamik für die beiden Fälle $E < B$ und $E > B$ (Abbildung 2) entsprechen denen der Kernwellenpaketzodynamik (Abbildung 1).

Die qualitativen Schlüsse aus Abbildung 2 werden in Abbildung 3 durch die Ergebnisse für die Elektronenflüsse während der DCR von SBV quantifiziert; die linken und rechten Teilbilder von Abbildung 3 gehören dabei zu den

Fazit: Elektronenflüsse bei pericyclischen Reaktionen im elektronischen Grundzustand können sowohl synchron als auch asynchron ablaufen. Der Mechanismus unterscheidet sich je nach Präparation der Reaktanten, synchron bei tiefen Temperaturen ($E < B$), aber asynchron bei selektiver Laseranregung ($E > B$). Die Extrapolation dieser Ergebnisse auf Normalbedingungen hängt vom Wert $k_B T$ im Vergleich zu B ab; für die DCR von SBV gilt $k_B T < B$, folglich sollte ohne Laseranregung der Tunnelmechanismus dominieren. Bei Raumtemperatur sollten die Elektronenflüsse beim Bruch der alten und bei der Bildung der neuen Bindungen daher weitgehend synchron ablaufen. Das Beispiel der DCR von SBV soll allgemein systematische experimentelle^[18,19] und theoretische Untersuchungen solcher Elektronenflussphänomene bei pericyclischen Reaktionen anregen.

Eingegangen am 28. Juni 2011

Online veröffentlicht am 4. November 2011

Stichwörter: Elektronenflüsse · Pericyclische Reaktionen · Quantendynamik · Reaktionsmechanismen · Synchronizität

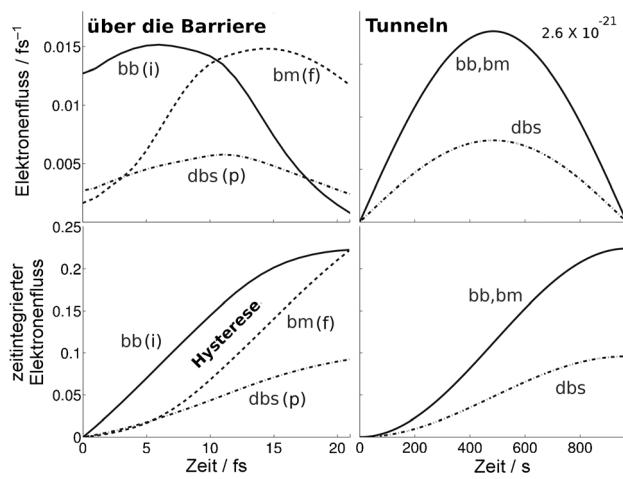


Abbildung 3. Vergleich der asynchronen (links) und der synchronen (rechts) Elektronenflüsse (oben) sowie der zeitintegrierten Flüsse (unten) während der DCR von SBV mit Energien E klar oberhalb (links) und unterhalb (rechts) der Barriere B. Die Abkürzungen sind so wie in Abbildung 1.

Fällen $E > B$ bzw. $E < B$. Wie bei der Diskussion von Abbildung 2 bereits absehbar, fließen die Elektronen im Fall $E > B$ zunächst (i) aus der brechenden, alten Bindung heraus, bevor sie schließlich (f) in die neue Bindung hineinfließen – dies bedeutet asynchrone Elektronenflüsse. Gleichzeitig gibt es kontinuierliche (p), aber vergleichsweise schwache Elektronenflüsse für die Verschiebung der Doppelbindungen. Die zugehörigen zeitintegrierten Elektronenflüsse (i) und (f) ergeben zusammen die Form einer Hysterese (vgl. das linke untere Teilbild von Abbildung 3). Im kohärenten Tunnelbereich ($E < B$) dagegen laufen alle Elektronenflüsse und die daraus resultierenden zeitintegrierten Flüsse gleichzeitig gemäß Gleichung (1)^[22] ab. Die im Fall $E > B$ entdeckte Hysterese kollabiert infolge der synchronen Elektronenflüsse für bb und bm daher in eine einzige Linie (rechte Teilbilder von Abbildung 3).

- [1] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 209.
- [2] W. T. Borden, R. J. Loncharich, K. N. Houk, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 213.
- [3] K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682.
- [4] R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4683.
- [5] H. Ushiyama, K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5903.
- [6] T. Rozgonyi, A. Bartók-Pártay, A. Stirling, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1207.
- [7] L. Xu, C. E. Doubleday, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3029.
- [8] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.
- [9] I. Fleming, *Pericyclic Reactions*, Oxford University Press, **1998**.
- [10] V. N. Staroverov, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7377.
- [11] R. V. Williams, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1185.
- [12] H. Lischka, E. Ventura, M. Dallos, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1365.
- [13] P. R. Griffiths, D. E. Pivonka, R. V. Williams, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9193.
- [14] I. Iwakura, A. Yabushita, T. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 374.
- [15] X. Zhang, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2798.
- [16] *Current-Driven Phenomena in Nanoelectronics* (Hrsg.: T. Seideman), Pan Stanford Publishing, Singapur, **2011**.
- [17] A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586.
- [18] F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 163.
- [19] *Quantum Dynamic Imaging* (Hrsg.: A. D. Bandrauk, M. Y. Ivanov), Springer, New York, **2011**.
- [20] T. Bredtmann, S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **2011**, *84*, 021401(R).
- [21] I. Barth, H.-C. Hege, H. Ikeda, A. Kenfack, M. Koppitz, J. Manz, F. Marquardt, G. K. Paramonov, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 118.
- [22] H.-C. Hege, J. Manz, F. Marquardt, B. Paulus, A. Schild, *Chem. Phys.* **2010**, *376*, 46.
- [23] D. Andrae, I. Barth, T. Bredtmann, H.-C. Hege, J. Manz, F. Marquardt, B. Paulus, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5476.

- [24] I. Barth, J. Manz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2962.
- [25] I. Barth, J. Manz, Y. Shigeta, K. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7043.
- [26] M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7995.
- [27] M. Okuyama, K. Takatsuka, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *476*, 109.
- [28] K. Nagashima, K. Takatsuka, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 15240.
- [29] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183.
- [30] M. Dohle, J. Manz, G. K. Paramonov, H. Quast, *Chem. Phys.* **1995**, *197*, 91.
- [31] A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2887.
- [32] M. Seefelder, M. Heubes, H. Quast, W. D. Edwards, J. R. Armantrout, R. V. Williams, C. J. Cramer, A. C. Goren, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3437.
- [33] M. Garavelli, F. Bernardi, A. Cembran, O. Castaño, L. M. Frutos, M. Merchán, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13770.
- [34] H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921.
- [35] E. C. Brown, D. K. Henze, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14977.
- [36] A. Fernandez-Ramos, B. A. Ellingson, B. C. Garrett, D. G. Truhlar, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 23, Wiley-VCH, Hoboken, NJ, **2007**, S. 125–232.
- [37] J. Brickmann, H. Zimmermann, *Z. Naturforsch. A* **1968**, *23*, 11.
- [38] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Wiley, New York, **1977**.
- [39] D. Stalling, M. Westerhoff, H.-C. Hege, *The Visualization Handbook*, Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- [40] „Visual analysis of quantum physics data“: H.-C. Hege, M. Koppitz, F. Marquardt, C. McDonald, C. Mielack in *Quantum Dynamic Imaging* (Hrsg.: A. D. Bandrauk, M. Y. Ivanov), Springer, New York, **2011**, S. 71–87.