

Atomtunneln in organischen Transformationen**

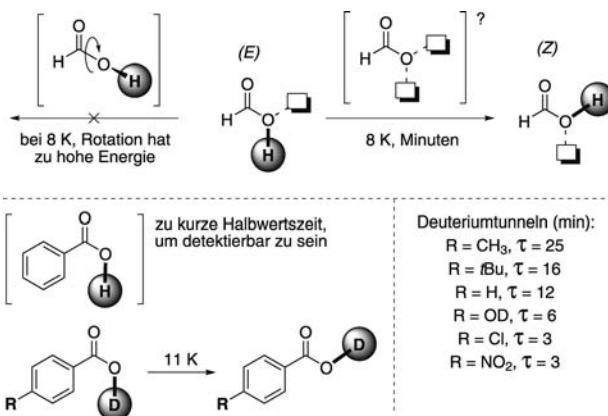
Frederic W. Patureau*

Atomtunneln · Kinetischer Isotopeneffekt · Übergangszustand

„*Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme.*“^[1] Hätte Lavoisier von der heutigen Quantenphysik und -chemie gewusst, von dem Tunnelverhalten von Atomen, würde er sein berühmtes Zitat dann immer noch so, unverändert, formulieren? Die klassische Definition des Übergangszustands, wonach chemische Reaktionen als Resultat der „gleitenden“ Bewegung von Atomen durch den Raum beschrieben sind, indem ausgewählte kovalente Bindungen in den Substraten gebrochen und in den Produkten neu gebildet werden, ist ein etabliertes Modell in organischen Umsetzungen, auf welchem die Konzepte der kinetischen und thermodynamischen Kontrolle gemeinhin beruhen.^[2] Wenngleich dies auch eine sehr intuitive, visuelle und daher praktische Theorie ist, haben viele kritische Wissenschaftler der modernen Zeit ihren Verdacht geäußert, dass Atome eine andere Art der Bewegung besitzen könnten.^[3] Atomtunneln, das ist das Verschwinden eines Atoms an einem gegebenen Ort und sein gleichzeitiges Wiedererscheinen an einem anderen, also das Umgehen eines sonst energetisch hohen Übergangszustands als Konsequenz des Welle-Teilchen-Dualismus.^[4] Bis vor kurzem erhielten Tunneleffekte keine große Aufmerksamkeit auf dem Gebiet der organischen Chemie. In dieser Hinsicht ist die Entdeckung von Pettersson et al. im Jahr 2002, dass (*E*)-Ameisensäure durch einen Tunnelvorgang des sauren Protons in das stabilere und allgegenwärtige (*Z*)-Isomer isomerisiert, sehr bedeutungsvoll.^[5] In einer Reihe von Berichten zwischen 2008 und 2012 haben Schreiner und Allen kürzlich exakte Tunnelereignisse durch den Vergleich von Isomerisierungsgeschwindigkeiten einiger Hydroxycarbene^[6] sowie einiger Carbonsäurederivate^[7] als Funktion des entsprechenden Isotops (Wasserstoff oder Deuterium) gemessen. Ihr überwältigender Beweis, dass Tunnelereignisse in organischen Transformationen tatsächlich nicht selten sind – zumindest sofern ein Wasserstoffatom beteiligt ist –, verdient es, von organischen Chemikern begriffen zu werden. Im Folgenden werden einige ausgewählte Beispiele vorgestellt,

die die Wichtigkeit eines Verständnisses von Tunnelereignissen in organischen Transformationen aufzeigen sollen.

In einer bahnbrechenden Arbeit über den Tunneleffekt von Atomen in kleinen organischen Molekülen isolierten und charakterisierten Pettersson et al. mittels IR-Spektroskopie das (*E*)-Isomer der Ameisensäure, was aufgrund seiner inhärent hohen Isomerisierungsreakтивität zum (*Z*)-Isomer nur bei sehr niedrigen Temperaturen möglich ist. Dieses Ereignis geschieht innerhalb von Minuten, sogar bei 8 K.^[5] Ihre Berechnungen zeigten jedoch, dass der Rotationsübergangszustand zwischen den (*E*)- und (*Z*)-Isomeren energetisch so hoch liegt, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit einige zehn Billionen mal langsamer sein sollte als experimentell beobachtet. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das H-



Schema 1. Isomerisierung von (*E*)-Ameisensäure bei 8 K (oben), und von (*E*)-[D]-Benzoesäuren (11 K, unten). τ : Halbwertszeiten des (*E*)-Isomers (in min).

Atom sich selbst durch Tunneln verlagert (Schema 1). Des Weiteren ist die Isomerisierung von (*E*)-[D]-Ameisensäure (HCO_2D) um mindestens drei Größenordnungen langsamer, was den Tunnelmechanismus bestätigt.^[8] Später, im Jahre 2010, erweiterten Schreiner et al. das Verständnis vom H-Tunneln in Carboxylresten durch den Vergleich der Tunnelgeschwindigkeiten in einer Reihe von substituierten Benzoesäurederivaten.^[7] Die Autoren entdeckten, dass, anders als bei der Ameisensäure, (*E*)-Benzoesäuren in der Zeitskala der Reaktion (Minuten) nicht zu detektieren sind, auch nicht bei 11 K. Berechnungen deuten darauf hin, dass die Breite der Energiebarriere zwischen den (*E*)- und (*Z*)-Isomeren tatsächlich schmäler ist, sodass die Lücke oder Distanz (z.B.

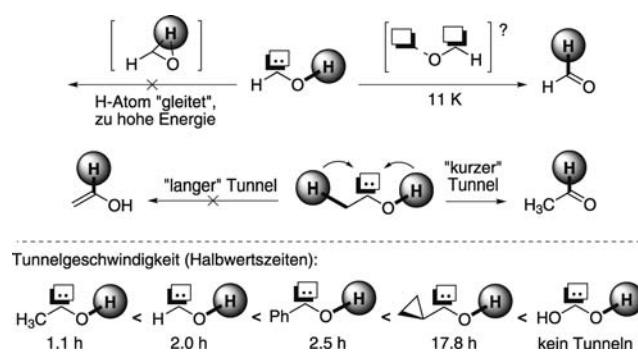
[*] Prof. Dr. F. W. Patureau

Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße, Geb. 52, 67663 Kaiserslautern
(Deutschland)
E-Mail: patureau@chemie.uni-kl.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-kl.de/index.php?id=patureau>

[**] Diese Arbeit wurde durch das von der DFG geförderte Forschungszentrum SFB/TRR 88 „Kooperative Effekte in Homo- und Heterometallischen Komplexen (3MET)“ unterstützt. Dank geht an Corinna Nimpfius für hilfreiche Diskussionen.

ausgedrückt in Å) zwischen „Abfahrts“- und „Ankunfts“ort kleiner ist. Demzufolge erfolgt das Tunneln schneller. Diese Beobachtung impliziert intuitiv, dass Tunneln durch räumliche Nähe erleichtert wird. Der Wechsel zu den $[D_1]$ -deuterierten Analoga erwies sich jedoch als lohnend, da in diesem Fall die Halbwertszeiten τ des (*E*)-Isomers experimentell messbar waren. Sie liegen zwischen 3 und 25 min, je nach elektronischem Substitutionsmuster des Benzolrings. Temperaturänderungen (11–20 K) beeinflussen diese Geschwindigkeiten nicht, was einen Rotationsübergangszustand (über die Barriere) ausschließt. Diese Entdeckung ist sehr bedeutsam, da sie belegt, dass das azide Deuteriumatom einer elektronenarmen Carbonsäure schneller tunneln als das einer elektronenreichen. Die Autoren argumentieren, dass Variationen in der Energiebarriere der Hauptgrund für diesen Effekt sind. Zu beachten ist außerdem, dass Deuterium, wenn auch doppelt so schwer, immer noch mit beträchtlichen Geschwindigkeiten in diesen Transformationen tunneln. Aus diesem Grund sollte das zeitgleiche verschwinden von zwei Nukleonen (oder mehr) in organischen Transformationen nicht unterschätzt werden.^[9]

Schreiner et al. untersuchten ebenfalls die prototrope Isomerisierung verschiedener Klassen von Hydroxycarbenden zu den stabileren Isomeren, den Aldehyden.^[6] Diese Transformation ist besonders interessant, da hier, anders als im vorherigen Beispiel, das H-Atom an eine andere Position im Molekül wandert. 2008 berichteten Schreiner und Allen über die Isolierung und Charakterisierung des instabilen Hydroxymethylens bei 11 K und dessen Isomerisierung zum stabilen Formaldehydisomer durch einen Tunnelmechanismus ($\tau = 2$ h). Andererseits ist das deuterierte Analogon stabil, was alle Arten eines „gleitenden“ Mechanismus ausschließt.



Schema 2. Isomerisierung von Hydroxycarbenderivaten bei 11 K.

(Schema 2). 2011 nahmen die Autoren den schwierigen Fall des Methylhydroxycarbens in Angriff. Dieser schwierige Fall ist deshalb besonders interessant, weil es nun zu einer Konkurrenz zwischen H-Tunneln des Hydroxyprotons (Acetaldehydprodukt) und H-Tunneln eines Methylprotons (Vinylalkoholprodukt) kommen kann. Berechnungen sagen voraus, dass die Energie des klassischen Übergangszustandes für das Tunneln eines Methylprotons 5 kcal mol⁻¹ niedriger ist als für das Tunneln des Hydroxyprotons. Das Experiment führt jedoch ausschließlich zum Acetaldehydprodukt, da hier die Tunneldistanz kürzer ist. Dieses Experiment ist bedeut-

sam, da es formal einen Tunnelvorgang nachweist und somit kinetische und thermodynamische Annahmen außer Kraft setzt. Demzufolge wird die Chemoselективität durch den Tunnelvorgang kontrolliert. Ebenfalls sehr aufschlussreich ist, dass die Tunnelgeschwindigkeit stark vom elektronischen Charakter der Substituenten des Hydroxycarbens abhängt. Der π -Donor- oder π -Akzeptor-Charakter der Substituenten (z.B. Methyl, durch Hyperkonjugation von C-H- σ -Bindungen, oder Konjugation mit einem Aren usw.) scheinen wichtig zu sein.^[6c] Dennoch bleibt es schwierig, eine direkte und allgemeine Verbindung zwischen entfernter elektronischer Substitution und der Tunnelgeschwindigkeit herzustellen. Denn der Mechanismus des Atomtunnels ist noch unzureichend verstanden und beinhaltet möglicherweise noch andere lokale physikalische Parameter. Eine weitere faszinierende Frage ist, wo und wie das Atom auf der Energiepotentialfläche verschwindet und erscheint. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Prozesses (Tunnelzeit) ist ebenfalls Gegenstand intensiver Diskussionen.^[10] Dennoch eröffnen diese Experimente den Weg für neue aufregende Entdeckungen bezüglich der Natur von Atomen und ihrer Umgebung durch die experimentellen Studien organischer Reaktionen.

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass Tunneleffekte von Wasserstoff und Deuterium in prototropen organischen Reaktionen allgegenwärtig sind. Die Untersuchung dieser Vorgänge wird meistens unter tiefkalten Bedingungen durchgeführt, um thermische Nebenreaktionen zu minimieren. Es gibt jedoch keinen Grund, dass dieses Ereignis nicht in jeder durchschnittlichen organischen Reaktion stattfinden sollte. Für die kommenden Jahre steht zu erwarten, dass man Tunnelvorgänge auch bei Raumtemperatur analysieren wird. Tunnelvorgänge finden möglicherweise auch in vielen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen statt, zumindest in solchen, an denen ein Metallhydrid beteiligt ist (Hydrierungen, C-H-Aktivierungen),^[11] was tiefgreifende Konsequenzen für Katalysatordesign und Reaktionsoptimierung haben sollte.

Eingegangen am 6. Februar 2012
Online veröffentlicht am 21. März 2012

[1] „Nichts erscheint, nichts verschwindet, aber alles verwandelt sich.“ Dieser Erhaltungssatz wird im Allgemeinen de Lavoisier zugeschrieben und wird von manchen Wissenschaftlern als das Ende der Ära der Alchemie und der Beginn der modernen Chemie angesehen. A. L. de Lavoisier, *Traité Élémentaire de Chimie* 1789.

- [2] a) H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107; b) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875.
- [3] a) Siehe Lit. [2a] sowie auch: b) R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1980.
- [4] a) L. de Broglie, *Nature* **1923**, 112, 540; b) Der Begriff „Tunneln“ ist mit dem Teilchencharakter von Atomen vereinbar, wenn gleich der Vorgang mehr mit dem Wellencharakter in Einklang ist.
- [5] a) M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11715, zit. Lit.; b) M. Pettersson, E. M. S. Maçãas, L. Khriachtchev, J. Lundell, R. Fausto, M. Räsänen, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9095.
- [6] Arbeiten zu Hydroxycarbenden: a) 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; Highlights: b) M.

- Räsänen, *Nature* **2008**, *453*, 862; c) G. Bucher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6957; d) D. Gerbig, H. P. Reisenauer, C.-H. Wu, D. Ley, W. D. Allen, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7273; e) P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C.-H. Wu, W. D. Allen, *Science* **2011**, *332*, 1300; f) D. Ley, D. Gerbig, J. P. Wagner, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13614.
- [7] S. Amiri, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15902.
- [8] Ein kinetische Isotopeneffekt ($KIE = k_H/k_D$) größer als 7 impliziert, dass ein Tunneleffekt geschwindigkeitsbestimmend ist.
- [9] Ausgewählte Beispiele für das Tunneln von Schweratomen:
a) B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1700; b) P. S. Zuev, R. S. Sheridan, T. V. Albu, D. G. Truhlar, D. A. Hrovat, W. Thatcher Borden, *Science* **2003**, *299*, 867; c) R. A. Moss, R. R. Sauers, R. S. Sheridan, J. Tian, P. S. Zuev, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10196; d) O. M. Gonzalez-James, X. Zhang, A. Datta, D. A. Hrovat, W. Thatcher Borden, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12548; e) D. Gerbig, D. Ley, P. R. Schreiner, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3526, zit. Lit.
- [10] P. C. W. Davies, *Am. J. Phys.* **2005**, *73*, 23, zit. Lit.
- [11] a) P. W. N. M. Van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer, Dordrecht, **2004**; b) *C-H Activation* (Hrsg.: J.-Q. Yu, Z.-J. Shi), *Top. Curr. Chem.* **2010**, 292. Siehe auch: c) J. E. Bercaw, G. S. Chen, J. A. Labinger, B.-L. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17654; d) Z. Pan, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7776; e) E. J. Klinker, S. Shaik, H. Hirao, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1291; f) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1496, zit. Lit.