

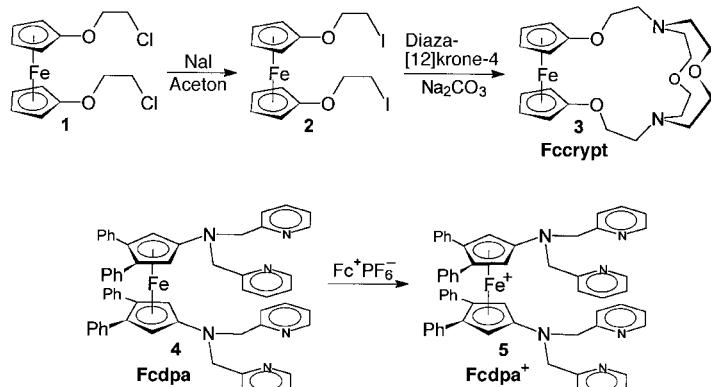
- [11] Im Röntgendiffraktogramm von z.B. **8c** bedingen die Alkylketten einen Reflex bei $2\theta = 17.6^\circ$ (Halo-Reflex). Bei $2\theta = 25.0^\circ$ tritt der (001)-Reflex auf, dessen *d*-Wert den intracolumnaren Abständen (3.6 Å) entspricht. Der sehr intensive (100)-Reflex bei $2\theta = 4.4^\circ$ entspricht einem intercolumnaren Abstand von ca. 20.0 Å ((200)-Reflex) bei $2\theta = 8.9^\circ$. Die hexagonale Überstruktur wird durch den schwachen (110)-Reflex bei $2\theta = 7.7^\circ$ belegt. Die Gitterkonstante *a* ergibt sich aus $a = 1.1547 \times d_{100} = 23.15$ Å.
- [12] a) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457–460; b) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häusling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141–143.
- [13] a) L. Dähne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12855–12860; b) L. Dähne, A. Horvath, G. Weiser, G. Reck, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 486–490.
- [14] Demgegenüber weisen andere Perylenmesogene zusätzliche Banden bei höheren Wellenlängen auf, die auf die Existenz von Aggregaten in Lösung hinweisen: a) Lit.[3]; b) D. Pressner, C. Göltner, H. W. Spieß, K. Müllen, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1362–1365; c) M. A. Biasutti, S. De Feyter, S. De Backer, G. B. Dutt, F. C. De Schryver, M. Ameloot, P. Schlichting, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 13–19.
- [15] U. Keller, K. Müllen, S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 490–493.
- [16] Die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der optischen Übergangsentnergie E_{\max} und $1/N$ resultiert aus dem Modell eines Teilchens im Kasten. Der Zusammenhang besteht z. B. auch bei π -konjugierten Oligomeren.[17]
- [17] a) J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292–295; b) P. Bäuerle, *ibid.* **1992**, 4, 102.

um so das Verhalten einer Regulationsfunktion imitieren zu können. Es soll hier gezeigt werden, daß ein redoxaktives, chelatisierendes Aminoferrocen, ein redoxschaltbarer Oxaferrocencryptand, ein Zn^{2+} - und ein Na^+ -Salz sowie ein Azamakrocyclus zusammen in der Lage sind, die Verfügbarkeit von Na^+ -Ionen zu steuern.

Die Bausteine, die dem hier beschriebenen künstlichen Regulationssystem zugrunde liegen, sind zwei Typen redoxaktiver, chelatisierender Liganden auf Ferrocenbasis. Chelatisierende Aminoferrocene können stabile Komplexe mit weichen Metallionen bilden; die Einlagerung eines Kations führt zu einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials des Ferrocens.[18] Komplexe der Oxaferrocencryptanden mit Alkali- und Erdalkalimetallionen hingegen werden bei der Oxidation der Ferroceneinheit wesentlich destabilisiert (Redoxschalter).[19, 20] Die Effizienz solcher redoxaktiver Liganden hängt jedoch ganz entscheidend von der elektronischen Kommunikation zwischen den beteiligten Metallzentren ab.[21] Wir konnten kürzlich zeigen, daß es vorteilhaft ist, wenn Donoratome des chelatisierenden Liganden direkt an das Ferrocen gebunden sind.[22]

Unser künstliches Regulationssystem bedarf mehrerer, in ihren Eigenschaften genau aufeinander abgestimmter Einzelbausteine: Dies sind ein redoxaktiver Ligand (chelatisierendes Aminoferrocen), ein Cofaktor (Zn^{2+} -Salz), ein redoxschaltbarer Ligand (Oxaferrocencryptand), ein Mediator (Redoxäquivalent) und ein Deaktivator (Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan). Die einzelnen Aufgaben, die von diesen Komponenten erfüllt werden, sind im Folgenden kurz geschildert. Ein redoxaktiver Ligand wird durch die Anlagerung eines Cofaktors (Zn^{2+} -Ion) zu einem Oxidationsmittel und stellt ein Redoxäquivalent zur Verfügung, welches als Mediator wirkt und so einen Redoxschalter betätigt, dessen Affinität für Na^+ -Ionen daraufhin stark abnimmt. Das Entfernen des Cofaktors durch einen hinzugefügten Deaktivator bewirkt durch Rückübertragung des Mediators die Umkehr des Schaltvorgangs, d.h. die erneute Bindung von Na^+ -Ionen. Insgesamt läßt sich in diesem Prozeß, der durch Zn^{2+} -Ionen indirekt (über einen Elektronentransfer) ausgelöst wird, die Verfügbarkeit von Na^+ -Ionen steuern.

Die Synthese der beiden Ferrocene, die für diesen Prozeß benötigt werden, ist in Schema 1 dargestellt. Aus dem



Schema 1. Synthese der redoxaktiven, chelatisierenden Ferrocene. $Fc^+ = [Fe(C_6H_5)_2]^+$.

Ein künstliches Regulationssystem durch Kopplung molekularer Schalter**

Herbert Plenio* und Clemens Aberle

Die Überlebensfähigkeit von Organismen beruht auf regulatorischen Mechanismen, die in komplexer Weise vernetzt sind und es den Lebewesen erlauben, flexibel auf Veränderungen ihrer Lebensbedingungen zu reagieren.[1] In den vergangenen Jahren versuchten Chemiker, einige der diesen Mechanismen zugrundeliegenden Funktionen zu imitieren. Als Ergebnisse dieser Arbeiten konnten viele komplexe Systeme hergestellt werden, z.B. molekulare Schalter,[2–9] Sensoren,[10] Sperräder[11] und Drähte,[12] künstliche Enzyme[13] oder selbstorganisierte Verbindungen,[14] um nur einige zu nennen.[15]

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Komplexität solcher Systeme dadurch zu erhöhen, daß mehrere molekulare Schaltfunktionen aufeinander abgestimmt werden,[16, 17]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. C. Aberle
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Fax: (+49) 761-203-5987
E-mail: plenio@uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Ungepaarte Elektronen in Chemie und Biologie“), vom Fonds der Chemischen Industrie sowie durch ein Heisenberg-Stipendium (H.P.) gefördert. Wir danken Dr. D. Burth für Diskussionen und einem Gutachter für seine konstruktive Kritik.

Dichlorid **1** wurde mit NaI in Aceton das Diiodid **2** in 90 % Ausbeute hergestellt, dessen Reaktion mit Diaza[12]krone-4 in 80 % Ausbeute den Oxaferrocryptanden **3** (Fccrypt) liefert.^[23] Der Na⁺-Komplex dieser Verbindung kann direkt aus NaCF₃SO₃ und Fccrypt in Acetonitril hergestellt und nach Entfernen des Lösungsmittels in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Das Aminoferrocen **4** (Fcdpa)^[18a] wurde mit Fc⁺PF₆⁻ zum entsprechenden Kation **5** oxidiert. Die Identität der Verbindungen **1–5** wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR, EI-MS sowie Elementaranalyse gesichert.

Die Differenzen der Redoxpotentiale von Fcdpa und Fccrypt sowie von deren Metallkomplexen bestimmen die Gleichgewichtslage der jeweiligen Elektronentransferreaktion; daher sollten alle vier Redoxpotentiale um einen Betrag von mindestens 200 mV voneinander separiert sein.^[24] Die cyclovoltammetrisch (CH₃CN, *n*Bu₄NPF₆, gegen Ferrocen (*E* = +0.40 V) oder Cobaltocen (*E* = -0.94 V) bestimmten Redoxpotentiale betragen: *E*(Fccrypt) = +0.15 V, *E*(Fccrypt · NaCF₃SO₃) = +0.395 V, *E*(Fcdpa) = -0.13 V, *E*(Fcdpa⁺ · 2Zn(CF₃SO₃)₂) = +0.665 V. Aus diesen Daten wird ersichtlich, daß es sich bei Fcdpa⁺ um ein sehr schwaches Oxidationsmittel handelt, während Fcdpa⁺ · 2Zn²⁺ ein recht starkes Oxidationsmittel ist. Demzufolge ist lediglich Fcdpa⁺ · 2Zn²⁺ in der Lage, Fccrypt · NaCF₃SO₃ zu oxidieren, was eine drastische Verringerung der Na⁺-Affinität des Ferrocryptanden zur Folge hat.^[25] Diese Verringerung des Werts der Stabilitätskonstante *K* für Fccrypt⁺ · Na⁺ gegenüber dem von *K* für Fccrypt · Na⁺ kann für starke Komplexe in guter Näherung über die Differenz der Redoxpotentiale $\Delta E = E_{LM} - E_L$ berechnet werden^[26] (*L* = Ligand, *M* = Metallatom). Für das Paar Fccrypt/Fccrypt · Na⁺ mit $\Delta E = 245$ mV resultiert bei der Oxidation von Fccrypt eine Verringerung der Stabilitätskonstante um mindestens 1.6 × 10⁴.

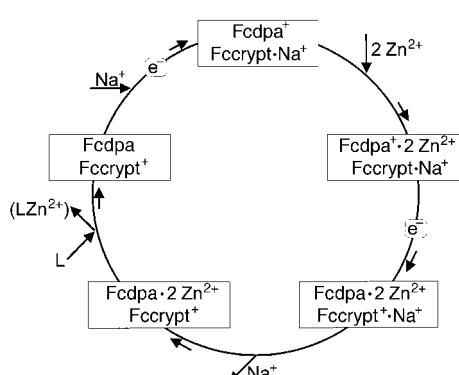
Nachdem durch die richtige Auswahl der Redoxpartner die grundlegenden thermodynamischen Voraussetzungen geschaffen sind, ist das eigentliche Experiment recht einfach (Schema 2). Ausgehend von einer äquimolaren Mischung aus Fccrypt · NaCF₃SO₃ und Fcdpa⁺PF₆⁻ in Acetonitril führt die Zugabe von zwei Äquivalenten Zn(CF₃SO₃)₂ zur Bildung des entsprechenden Zinkkomplexes. Das Aminoferrocen wird dadurch zu einem starken Oxidationsmittel, das Fccrypt · Na⁺

nahezu quantitativ oxidiert kann. Im Zuge dieser Oxidation sinkt die Affinität des Oxaferrocryptanden für Na⁺-Ionen stark ab. Die Bindungsfähigkeit dieses redoxaktiven Liganden für Na⁺-Ionen kann jedoch wiederhergestellt werden, sobald mit einem anderen starken Liganden das Zn²⁺-Ion aus dem Fcdpa/Zn²⁺-Komplex entfernt wird. Letztendlich bewirkt also die Zugabe von Cyclam zum Reaktionsgemisch die Bildung des wesentlich stabileren [Zn(Cyclam)]²⁺-Komplexes. Fcdpa allein, d.h. ohne komplexiertes Zn²⁺, ist aber ein Reduktionsmittel und wird daher sofort von Fccrypt⁺ zu Fcdpa⁺ oxidiert. Das neutrale Fccrypt kann nun wieder einen stabilen Komplex mit Na⁺ bilden, und man ist in Schema 2 wieder zur Ausgangssituation zurückgekehrt, in der Fcdpa⁺ und Fccrypt · Na⁺ vorliegen.

In diesem Zusammenhang darf jedoch nicht vergessen werden, daß die oben angegebenen Redoxpotentiale lediglich die thermodynamische Machbarkeit des künstlichen Regulationsvorganges belegen; es bleibt zunächst einem NMR-Konkurrenzexperiment vorbehalten zu überprüfen, ob nicht bereits Zn²⁺ allein in der Lage ist, Na⁺ aus dem Oxaferrocryptanden zu verdrängen. Zu einer Lösung von Fccrypt · NaCF₃SO₃ in CD₃CN wurde daher ein Äquivalent Zn(CF₃SO₃)₂ titriert. Solange dieses Experiment in Gegenwart zweier Äquivalente Et₃N durchgeführt wird, bleibt das ¹H-NMR-Spektrum bei der Zugabe von Zinksalz unverändert, was die Na⁺-Selektivität von Fccrypt belegt. Ohne die Base führt die Zugabe von Zn(CF₃SO₃)₂ jedoch sofort zu ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen, die charakteristisch für einfache protoniertes Fccrypt sind, da Zn²⁺-Ionen die in Spuren im Reaktionsgemisch vorhandenen Wassermoleküle polarisieren.

Die in Schema 2 aufgeführten Reaktionen lassen sich leicht UV/Vis-spektroskopisch verfolgen, da Fcdpa, Fcdpa⁺, Fcdpa · 2Zn²⁺ und Fcdpa⁺ · 2Zn²⁺ charakteristische Absorptions aufweisen. Fccrypt und die davon abgeleiteten Verbindungen konnten im Reaktionsgemisch nicht spektroskopisch verfolgt werden, da ihre Extinktionskoeffizienten um etwa zwei Größenordnungen kleiner sind. Um den in Schema 2 dargestellten Prozeß experimentell zu belegen, wurden 2.0 Äquivalente Zn(CF₃SO₃)₂ zu einer Lösung von je 1.0 Äquivalenten Fcdpa⁺PF₆⁻ und Fccrypt · NaCF₃SO₃ sowie 2.0 Äquivalenten Et₃N titriert (alles gelöst in CH₃CN) und die UV/Vis-Spektren aufgezeichnet (Abb. 1). Aus diesem Experiment ist ersichtlich, daß die Absorptionen von Fcdpa⁺ im Verlauf der Titration verschwinden und statt dessen das einfache Spektrum von Fcdpa · 2Zn(CF₃SO₃)₂ erhalten wird. Nach Zugabe des Zinksalzes wurden 2.0 Äquivalente Cyclam hinzugefügt, und das UV/Vis-Spektrum belegte die erneute Bildung von Fcdpa⁺.

Die großen Unterschiede zwischen den Extinktionskoeffizienten der Aminoferrocene und denen der Oxaferrocene bedingen, daß UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen nur Informationen zu Spezies liefern, die sich von Fcdpa ableiten. Deshalb wurde ein anderes Titrationsexperiment durchgeführt, bei dem nach jeder Zinksalz Zugabe ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde (Abb. 2). Die Zugabe von Zn(CF₃SO₃)₂ zu einer CD₃CN-Lösung von je 1.0 Äquivalenten Fcdpa⁺PF₆⁻ und Fccrypt · NaCF₃SO₃ sowie 2.0 Äquivalenten Et₃N führt zum Verschwinden der mit Fccrypt · Na⁺



Schema 2. Elektronentransfer-vermittelte Regulation der Na⁺-Verfügbarkeit durch Zn²⁺-Ionen. L = Cyclam. Die eingerahmten Verbindungen dienen nur zur Verdeutlichung der Elementarschritte des Kreisprozesses und entsprechen nicht isolierten Zwischenstufen.

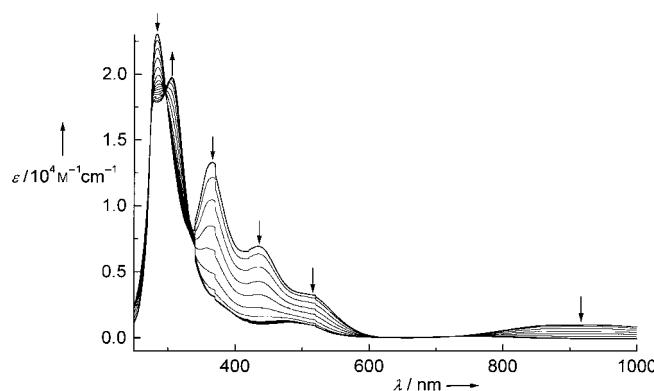


Abb. 1. UV/Vis-Spektren für die Titration von $\text{Fcdpa}^+\text{PF}_6^-$, Fccrypt- NaCF_3SO_3 und Et_3N mit $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in CH_3CN ($c = 10^{-4}$ M). Die Pfeile im Diagramm zeigen Verstärkung oder Abschwächung der Absorptionsbanden im Verlauf der Salzzugabe an. Das anfängliche UV/Vis-Spektrum der Mischung ist identisch mit dem von Fcdpa^+ , das nach Zugabe von $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ist identisch mit dem von $\text{Fcdpa} \cdot 2\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

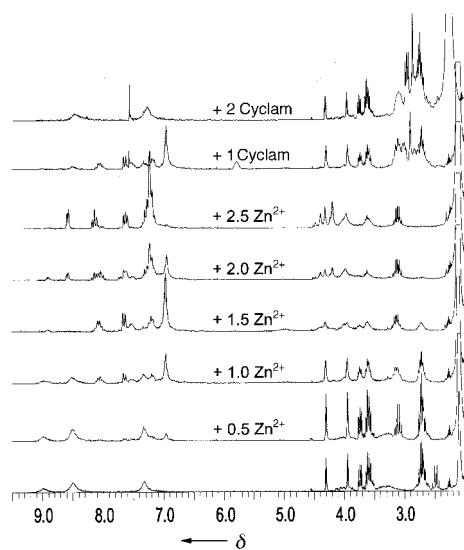


Abb. 2. ^1H -NMR-Titrationsexperiment von $\text{Fcdpa}^+\text{PF}_6^-$, Fccrypt- NaCF_3SO_3 und Et_3N mit $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (Zugabe von viermal 0.5 Äquiv.) in CD_3CN ($c = 10^{-3}$ M), gefolgt von der Zugabe von zweimal 1.0 Äquivalenten Cyclam. Charakteristische Signale der Fcdpa-Spezies liegen zwischen 6.8–9.1 ppm (grau unterlegt); charakteristische Signale der Fccrypt-Spezies liegen zwischen 3.4–4.6 ppm (grau unterlegt).

assoziierten Signale (statt dessen werden paramagnetisch verbreiterte Signale beobachtet) und zum Auftreten neuer Signale, die $\text{Fcdpa} \cdot 2\text{Zn}^{2+}$ zugeordnet werden. Die Umkehr des Elektronentransfers nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten Cyclam wird durch das Verschwinden der ^1H -NMR-Signale von $\text{Fcdpa} \cdot 2\text{Zn}^{2+}$ und das Wiederauftreten der Signale von Fccrypt- Na^+ dokumentiert. Die Geschwindigkeiten der Metallionen- bzw. Elektronentransferprozesse wurden bisher nicht bestimmt, aber bei den oben beschriebenen Titrationsexperimenten werden keine Induktionszeiten festgestellt.

Die hier beschriebenen Experimente belegen, daß die Kombination zweier molekularer Schaltfunktionen die Modellierung eines Regulationsvorgangs erlaubt, was allerdings nur dann funktioniert, wenn alle Einzelkomponenten zusam-

menarbeiten und in ihren Bindungs- und Redoxeigenschaften genau aufeinander abgestimmt sind. Es sei angemerkt, daß in dem von uns beschriebenen System die Zugabe eines redoxinaktiven Zinksalzes einen Elektronentransferprozeß auslösen kann, der die Affinität eines redoxschaltbaren Liganden für Na^+ -Ionen drastisch verringert; ebenso induziert die Zugabe von Cyclam einen Elektronentransfer in umgekehrter Richtung, wobei die Affinität des redoxschaltbaren Liganden wiederhergestellt wird.

Stichwörter: Elektronentransfer • Koordinationschemie • Metallocene • Molekulare Schalter • Supramolekulare Chemie

Eingegangen am 17. Dezember 1997 [Z11267]

- [1] G. Krauss, *Biochemie der Regulation und Signaltransduktion*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [2] S. Blanc, P. Yakirevitch, E. Leize, M. Meyer, J. Libman, A. Van Dorsselaer, A.-M. Albrecht-Gary, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4934.
- [3] F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5556.
- [4] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Goméz-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 152.
- [5] N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. Delange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, *273*, 1686.
- [6] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [7] M. P. Debreczeny, W. A. Svec, M. R. Wasilewski, *Science* **1996**, *274*, 584.
- [8] A. Doron, M. Portnoy, M. Liondagan, E. Katz, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8937.
- [9] a) R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10863; b) A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713.
- [10] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [11] T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1866.
- [12] G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 39.
- [13] Y. Murakami, J. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721.
- [14] B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669.
- [15] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, 1996.
- [16] J.-P. Collin, P. Gaviña, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*.
- [17] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [18] a) H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* **1996**, *15*, 4054; b) H. Plenio, D. Burth, *Organometallics* **1996**, *15*, 1151.
- [19] J. C. Medina, T. T. Goodnow, M. T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10583.
- [20] P. D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 79.
- [21] H. Plenio, J. Yang, R. Diodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4098.
- [22] a) H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Commun.* **1996**, 2123; b) H. Plenio, C. Aberle, *Organometallics* **1997**, *16*, 5950.
- [23] 3: ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.56\text{--}2.67$ (m, NCH_2 , 4H), 2.73–2.89 (m, NCH_2 , 8H), 3.50–3.59 (m, OCH_2 , 4H), 3.66–3.77 (m, OCH_2 , 4H), 3.84 (,t, $J = 1.9$ Hz, C_5H_4 , 4H), 3.92 (t, $J = 7.5$ Hz, OCH_2 , 4H), 4.09

- (,,t“, $J=1.9$ Hz, C_5H_4 , 4H); ^{13}C -NMR (CD₃CN): $\delta=55.87$, 57.03, 62.63, 71.32, 71.44, 128.42; korrekte Elementaranalyse.
- [24] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [25] S. R. Miller, D. A. Gustowski, Z. Chen, G. W. Gokel, L. Echegoyen, A. E. Kaifer, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2021.
- [26] Der Wert von $\lg K$ für den Komplex $[Na([2.1.1]Cryptand)]^+$ beträgt 9.09, für $Frypt \cdot Na^+$ sollte er ähnlich sein. R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271.

Der angeregte Zwillingszustand als Sonde für den Übergangszustand in konzertierten unimolekularen Reaktionen: die Semibullvalen-Umlagerung**

Shmuel Zilberg,* Yehuda Haas, David Danovich und Sason Shaik

Die Charakterisierung von Übergangszuständen ist ein zentrales Thema in der heutigen Chemie, und diesbezüglich werden immer wieder neue experimentelle Methoden er-sonnen.^[1] Unser Beitrag hierzu basiert auf dem Konzept des „Zwillingszustandes“,^[2] wonach dem Übergangszustand (ÜZ) von chemischen Reaktionen ein zwillingssartiger angeregter Zustand^[3] zugeordnet ist, der unter bestimmten Umständen gebunden ist und dessen Geometrie mit der Geometrie im ÜZ-Bereich im wesentlichen zusammenfällt. Als gebundener Zustand ist der Zwillingszustand im Prinzip beobachtbar und könnte somit Informationen über den ÜZ liefern. Mit dieser Idee folgen wir Bersukers^[4] Vorschlag, daß zu jedem ÜZ ein gebundener angeregter Zustand ähnlicher Struktur gehört, dessen Eigenschaften im Prinzip spektroskopisch bestimmt werden können und Rückschlüsse auf den ÜZ zulassen. In der Tat wurde bereits ausführlich die Allgemeingültigkeit der Situation diskutiert, daß mit einem Übergangszustand zugleich auch ein Potentialflächenminimum eines angeregten Zustandes ähnlicher Geometrie vorliegt.^[5] Wir zeigen hier,

daß diese Situation das Resultat von Zwillingszuständen ist, und untermauern diese Vorstellung durch Rechnungen zur entarteten Cope-Umlagerung von Semibullvalen^[6] (im folgenden „Semibullvalen-Umlagerung“ genannt). Diese Ideen, die durch unsere Rechnungen gestützt werden, liefern eine physikalische Begründung für die merkwürdigen experimentellen Befunde von Quast et al.,^[7] daß substituierte Semibullvalene ohne einen bei langen Wellenlängen absorbierenden Chromophor farbig und thermochrom sind.

Das Konzept des Zwillingszustands basiert auf der Valenz-bindungstheorie (VB-Theorie) der Reaktivität.^[3, 8] Man konnte damit^[2] eine physikalisch einleuchtende Erklärung für die scheinbar „anomale“ Frequenzerhöhung der b_{2u} -Mode^[9] von Benzol und allgemein von Acenen geben, wenn die Moleküle vom elektronischen Grundzustand $S_0(1^1A_{1g})$ in den elektronisch angeregten Zustand 1^1B_{2u} überführt werden. Diese Frequenzerhöhung erwies sich als natürliche Folge der Tatsache, daß die beiden Elektronenzustände im wesentlichen gleichphasige und phasenverschobene Kombinationen zweier Kekulé-Strukturen sind;^[2a,c,d] andere VB-Strukturen spielen dabei eine geringere Rolle.^[10] Abbildung 1 zeigt das Konzept

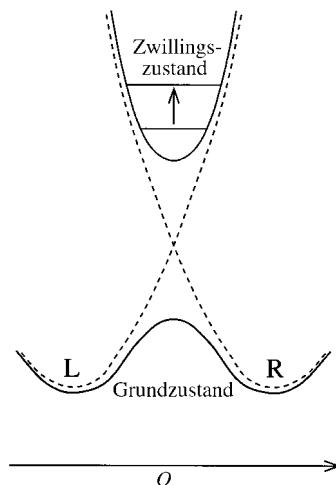


Abb. 1. Schematische Darstellung einer entarteten Valenzisomerisierung und das zugehörige Energieniveauschema, bei dem eine Kreuzung der Potentialflächen vermieden wird.

des Zwillingszustands für eine entartete Umlagerung zwischen zwei spiegelbildlichen Molekülen, deren VB-Strukturen sich nur durch eine Bindungsverschiebung voneinander unterscheiden. Die Semibullvalen-Umlagerung ist dafür ein gutes Beispiel, wie anhand der beiden entarteten spiegelbildlichen Strukturen **1** und **2** deutlich wird; dieselben Argumente gelten allerdings auch für andere Cope-Umlagerungen und weitere thermisch erlaubte^[11] entartete Umlagerungen wie *i,j*-Wasserstoffverschiebungen.^[12]

Wir bezeichnen die Grundzustandswellenfunktion des Edukts mit $|L\rangle$ und die des Produkts mit $|R\rangle$. Bei einer Bewegung des Systems entlang der Reaktionskoordinate Q läßt sich die Wellenfunktion als Linearkombination ausdrücken [Gl. (1)]. Aus Symmetriegründen ist der Übergangszustand bei $Q=0$ lokalisiert, wo gilt: $|c_L|=|c_R|$. Für Fälle wie Semibullvalen, wo sich eine ungerade Zahl von Elektronen-

[*] Dr. S. Zilberg, Prof. Y. Haas

Department of Physical Chemistry und
Farkas Center for Light Induced Processes
The Hebrew University
Jerusalem, 91904 (Israel)
Fax: (+972) 2-5618033
E-mail: shmuel@chem.ch.huji.ac.il
yehuda@chem.ch.huji.ac.il

Dr. D. Danovich, Prof. S. Shaik
Department of Organic Chemistry und
Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
The Hebrew University
Jerusalem, 91904 (Israel)
Fax: (+972) 2-6585345
E-mail: dodik@yfaat.ch.huji.ac.il
sason@yfaat.ch.huji.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation der israelischen Academy of Sciences and Humanities gefördert. Das Farkas Center for Light Induced Processes und das Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry werden von der Minerva Gesellschaft mbH, München, gefördert.