

Steuerung chemischer Reaktivität

Konformationsselektive Laserchemie

Martin Goez*

Stichwörter:

Konformere · Laserchemie · Moleküldynamik · Photochemie · Umlagerungen

Die vollständige Kontrolle über eine chemische Reaktion ist eine grundsätzliche Herausforderung. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird dies bei thermischer Aktivierung niemals möglich sein, weil dabei die Energie statistisch auf die verschiedenen Freiheitsgrade eines Moleküls verteilt wird. Photochemische Anregung deponiert dagegen Energie weitaus selektiver in einem Molekül und lässt sich im Prinzip dazu verwenden, nur eine bestimmte Bindung zu aktivieren.

Höchstwahrscheinlich wird die ultimative Strategie für Photochemie mit vollkommen Spezifität dem jeweiligen Problem angepasste Mehrpuls-lasermethoden auf sehr kurzen Zeitskalen umfassen.^[1] Nachdem ein bestimmter Punkt einer Energiehyperfläche durch die Wirkung eines Pulses erreicht wurde, entwickelt sich die Wellenfunktion unter dem Einfluss des Hamilton-Operators; wenn diese Entwicklung im Detail bekannt ist, lassen sich Verzögerungszeiten und weitere Anregungen in geeigneter Weise kombinieren, bis das System an einem Punkt auf einer Hyperfläche angelangt ist, für den der gewünschte Reaktionskanal offensteht, während alle unerwünschten blockiert sind.

Gegenwärtig befinden sich Implementierungen dieser Strategie noch in der Anfangsphase, wenn auch bereits große Fortschritte erzielt wurden^[2] und dieser Weg sicherlich gangbar und vielversprechend erscheint. Eine extrem

vereinfachte Variante ist die Verwendung von (nicht notwendigerweise sehr kurzen) Doppelpulsen, bei denen der erste ein bestimmtes Konformer aus einem Reservoir thermisch verfügbarer Konfigurationen herstellt oder auswählt und der zweite eine chemische Umwandlung bewirkt; wenn unterschiedliche Konformationen zu unterschiedlichen Produkten führen, ist die Selektion eines Konformers äquivalent zu der Selektion eines Produktes. Potenziell stärkste Einschränkung dieses Konzeptes ist, dass elektronische Anregung oft von rovibronischen Übergängen begleitet ist. Es muss daher sichergestellt werden, dass der Reaktionspuls nicht den Effekt des Selektionspulses zunichte macht, indem er unerwünschte Konformationsänderungen auslöst.

Das erste Beispiel ist die selektive Erzeugung entweder des 2-Propylkations oder des eckenprotonierten Cyclopropans aus 1-Iodpropan in einem Molekülstrahl.^[3] Anfänglich liegt das Substrat als eine Mischung von zwei Konformeren, *anti* und *gauche*, vor. Durch resonante Ionisierung im Vakuum-UV (≈ 134 nm) werden Radikalkationen $C_3H_7I^+$ erhalten. Eine selektive Ionisierung ist möglich, weil sich die resonanten Übergänge der beiden Konformere um 0.32 nm unterscheiden; daher liefert die Anwendung eines entsprechend abgestimmten Selektionspulses $C_3H_7I^+$ entweder in der *anti*- oder in der *gauche*-Konformation. Die resonante Ionisierung wird nicht von Rotationsübergängen begleitet und ergibt das gewünschte Konformer von $C_3H_7I^+$ in reiner Form. Während der kurzen Verzögerungszeit von 100 ns bis zum Reaktionspuls ist eine wechselseitige Umwandlung der Konformere wegen der niedrigen Stoßhäufigkeit (Druck $< 10^{-7}$ Torr) und Rotationstemperatur

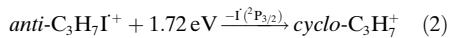
(etwa 35 K) im Molekülstrahl unmöglich. Ein Reaktionspuls variabler Wellenlänge (480...700 nm) im sichtbaren Bereich regt das Radikalkation sodann in seinen ersten elektronischen Anregungszustand an. Nachdem dieser in Bezug auf die C-I-Bindung repulsiv ist, erfolgt sofortige Dissoziation zu einem Carbokation $C_3H_7^+$ und einem Iodatom, weshalb Konformationsänderungen vor der Bindungsspaltung auszuschließen sind.

Die mittlere freigesetzte kinetische Energie $\langle T \rangle$ des $C_3H_7^+$ -Fragmentes wurde mit Flugzeitmassenspektrometrie bestimmt (durch Auswertung der Flugzeiten, die sich ergaben, wenn der Polarisationswinkel des Lasers zur Vermeidung von Anisotropieeffekten auf 54.7° festgehalten wurde). Auftragungen von $\langle T \rangle$ als Funktion der Photonenenergie ergaben in beiden Fällen Geraden, sodass Extrapolation zum Schnittpunkt mit der Geraden $\langle T \rangle = 0$ die Schwellenergie E_{th} der Dissoziation des jeweiligen Konformers lieferte. Wie gefunden wurde, unterscheiden sich die Werte von E_{th} um 0.3 eV (*gauche* 1.3 eV, *anti* 1.6 eV). Nachdem dies zwanzigmal höher ist als der Energieunterschied zwischen den beiden Konformeren von $C_3H_7I^+$ und sich keine Hinweise auf eine Überlagerung von Komponenten ergaben, ist die naheliegendste Schlussfolgerung, dass jedes Konformer einen anderen Dissoziationsweg aufweist, und dass sich die Produkte in ihren Bildungswärmen um 0.3 eV unterscheiden.

Thermodynamikberechnungen liefern eine einfache Erklärung: Unter der Annahme, dass das Iodatom in seinem ${}^2P_{3/2}$ -Zustand gebildet wird, spiegeln die berechneten Reaktionsenthalpien der Dissoziationen [Gl. (1) und (2)] die experimentell beobachteten Werte sehr gut wider.

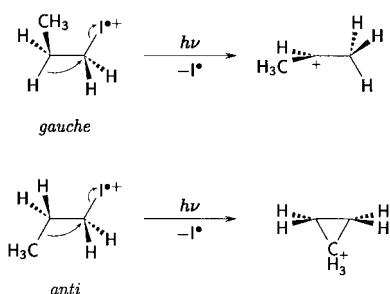
[*] Prof. Dr. M. Goez

Fachbereich Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale
(Deutschland)
Fax: (+49) 345-55-27345
E-mail: goez@chemie.uni-halle.de



Weder für den ${}^2\text{P}_{1/2}$ -Zustand des Halogens noch für die Bildung eines 1-Propylkations – das bekanntermaßen ohnehin keine stabile Gasphasenspezies ist – lässt sich eine solche Übereinstimmung erreichen.

Ergänzt wurde dieses Bild durch eine aufwändige quantenmechanische Untersuchung (CIS, „single excitation configuration interaction“) der Reaktionswege, die eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnliche Unterstützung der Spaltung der C-I-Bindung durch die Gruppe in der anti-Position zum Iodatom zeigt (Schema 1). Weitere



Schema 1. Die Spaltung der C-I-Bindung im gauche- und anti-Konformer des Radikalkations von Iodpropan wird durch die Gruppe in anti-Position zum Iodatom unterstützt.

Untermauerung ergab sich aus einer Untersuchung unterschiedlicher Iodbutane, deren Ergebnisse mit Nachbargruppeneffekten vom selben Typ konsistent waren.^[4] Das eckenprotonierte Cyclopropan in der Reaktion des anti-Konformers ist ein bekanntes Intermediat bei 1,2-Alkylwanderungen von Carbokationen, d.h. bei Wagner-Meerwein-Umlagerungen.^[5]

In bemerkenswertem Gegensatz zur Anregung zum ersten angeregten Zustand wurde keine Konformationsspezifität beobachtet, wenn die Wellenlänge des Reaktionspulses zum Erreichen höher angeregter Zustände erniedrigt wurde: In diesen Fällen ging der Dissoziation ein strahlungloser Übergang in den Grundzustand voraus, der von einer wechselseitigen Umwandlung der Konformationen begleitet war.^[6]

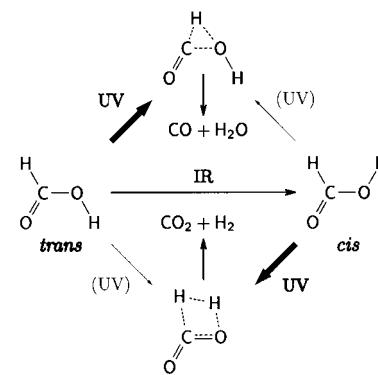
Während bei diesen Experimenten in der Gasphase die Informationen über die Produktstrukturen bedingt durch

das Detektionsprinzip lediglich indirekt sind, waren bei dem zweiten, kürzlich publizierten Beispiel konformationsselektiver Laserchemie direkte Bestimmungen möglich;^[7] das Substrat war dort Ameisensäure in fester Phase (Argonmatrix bei 8 K), und detektiert wurde mit FTIR-Spektroskopie.

Das Reservoir der Moleküle besteht praktisch nur aus dem trans-Konformer, weil das cis-Konformer eine erheblich höhere Energie (21.4 kJ mol^{-1}) hat. Durch geeignete Selektionspulse im IR (abwechselnd ca. 6930 und ca. 6934 cm^{-1}) kann der erste Oberton der O-H-Streckschwingung gepumpt werden, der Übergänge zwischen den Konformationen induziert; wenn die Beleuchtungsintensität hinreichend hoch ist, kann ein stationäres Konzentrationsverhältnis beider Konformere von 1:1 erreicht werden. Die Relaxation von cis-Ameisensäure zum trans-Konformer ist nicht konkurrenzfähig, weil sie unter diesen Bedingungen auf einer Zeitskala von Minuten abläuft.

Ein Reaktionspuls mit 193 nm regt das Molekül in einen repulsiven elektronischen Zustand an, der wiederum zu einer sofortigen Spaltung ohne vorausgehende Äquilibrierung der Konformationen führt. Es gibt drei Kanäle der Photodissoziation: Angeregte Ameisensäure kann zu $\text{C}+\text{H}_2\text{O}$, zu CO_2+H_2 oder zu $\text{HOC}^+\cdot\text{OH}$ zerfallen. Die dritte Möglichkeit wurde bei diesen Festphasenexperimenten nicht gefunden, die beiden anderen dagegen schon; sie konnten durch die IR-Signale von CO und CO_2 beobachtet werden. Quantitative Auswertung der IR-Spektren ergab ein Produktverhältnis CO_2/CO von etwa 0.2 für das trans-Konformer und von etwa 2.6 für das cis-Konformer. Die Spaltung der Ameisensäure ist somit ganz offensichtlich konformationsselektiv. Schema 2 fasst die Befunde einschließlich der berechneten Geometrien der Übergangszustände für die beiden Dissoziationskanäle zusammen.

Bei beiden Beispielen scheint der Grund für die beobachtete Konformationsselektivität oder sogar -spezifität zu sein, dass der bevorzugte Reaktionskanal derjenige mit der geringsten Bewegung der Atome ist (vergleiche die beiden Schemata 1 und 2). In Anbetracht des Hammond-Postulats ist dies nicht weiter verwunderlich. Wenngleich



Schema 2. Beobachtete Reaktionskanäle der Photodissoziation von Ameisensäure.

dieses Postulat heutzutage meist in einer Fassung gelehrt und angewendet wird, die eine Entscheidung darüber zulässt, ob ein Übergangszustand reaktantenähnlich oder produktähnlich ist, war Hammonds ursprüngliche Formulierung – vor fast einem halben Jahrhundert – weit allgemeiner: „If two states ... occur consecutively during a reaction process and have nearly the same energy content, their interconversion will involve only a small reorganization of molecular structure.“^[8] Im Umkehrschluss ist klar, dass bei alternativen Reaktionswegen derjenige Übergangszustand am leichtesten erreichbar sein sollte, der die geringste strukturelle Veränderung erfordert. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass sich viele andere photochemische Reaktionen, sei es in der Gasphase oder in kondensierter Phase, durch konformationsselektive Laserchemie in ähnlicher Weise wie hier beschrieben steuern lassen.

- [1] N. E. Henriksen, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 37–42, zit. Lit.
- [2] T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Gerber, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, *46*, 1–54.
- [3] S. T. Park, S. K. Kim, M. S. Kim, *Nature* **2002**, *415*, 306–308.
- [4] S. T. Park, M. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7614–7621.
- [5] M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 53–59.
- [6] S. T. Park, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 124–131.
- [7] L. Khriachtchev, E. Maçôas, M. Pettersson, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10994–10995.
- [8] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338.