



Juliane Grota (Autor)

**Reaktionen von Vinylcyclobutanen nach
Einelektronenoxidation Mechanistische Studien und
Anwendung in der Synthese**

Juliane Grota

**Reaktionen von Vinylcyclobutanen
nach Einelektronenoxidation**
Mechanistische Studien und
Anwendung in der Synthese



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2904>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Seitdem Menschen ihre natürliche Umgebung bewußt beobachten, spielt der menschliche Sehsinn für die Naturwissenschaften eine große Rolle. Dies gilt nicht nur für die humangeschichtliche Entwicklung, jeder Mensch erforscht von Geburt an seine Umgebung durch optische Wahrnehmung. Im Zeitalter der Moderne werden zunehmend Spektrometer und leistungsfähige Kameras als „technische Augen“ eingesetzt, den geübten Blick einer Naturwissenschaftlerin oder eines Naturwissenschaftlers können sie dennoch nicht vollständig ersetzen.

Die ersten Radikalkationen wurden zu Beginn des letzten Jahrhunderts von WIELAND und WECKER dargestellt.^[1, 2, 3] Die auffallendste Eigenschaft der erzeugten Spezies war ihre tiefe Farbigkeit, von violett bis tiefblau. Das Vorliegen der Radikalkationen fiel sozusagen „ins Auge“. Ihre Identifikation als Triarylaminium- bzw. Hydrazinium-Radikale und die eingehende Untersuchung dieser Spezies erfolgte jedoch erst später.^[4, 5, 6, 7]

Nicht nur stickstoffenthaltende Radikalkationen zeichnen sich durch Absorption von Licht des UV- bis NIR-spektralen Bereichs aus. Viele radikalkationische Spezies besitzen diese Eigenschaft, durch die Absorption von sichtbarem Licht erscheinen sie farbig. So zählt auch heute die spektroskopische Untersuchung von Radikalkationen zu den gängigen Analysemethoden dieser reaktiven Intermediate.

Während WIELAND und WECKER auf die Beobachtung relativ stabiler Radikalkationen beschränkt waren, können nun mit modernen Methoden wie der Matrixisolation kurzlebige Radikalkationen isoliert eingefroren und so der spektroskopischen Untersuchung zugänglich gemacht werden. Mittels Kurzzeitspektroskopie sind Radikalkationen zudem direkt im Reaktionsmedium zu beobachten.

Licht dient jedoch nicht nur der Analyse von Radikalkationen, es kann auch zu ihrer Herstellung eingesetzt werden. Dabei kann die Einelektronenoxidation neutraler Vorläufermoleküle direkt durch die Einstrahlung energiereicher elektromagnetischer Strahlung oder via photoinduzierten Elektronentransfer erfolgen.

2 Einführung in Elektronentransferprozesse

2.1 Der Elektronentransfer (ET)

Einelektronenübertragungen (SET, *single electron transfer*) sind wichtige Elementarreaktionen in oxidativen und reduktiven Prozessen. Sowohl in der Synthesechemie als auch im analytischen Bereich finden Verfahren, die Einelektronenübertragungen beinhalten, Verwendung. Manganometrie und Iodometrie, klassische Methoden der Redox-Titration, werden in der anorganischen Analyse eingesetzt. Reaktionen zur reduktiven Knüpfung von C-C-Bindungen - wie z. B. die Acyloin-Kondensation, die Pinakol-Reaktion oder die MCMURRY-Reaktion - sind nur einige der synthetisch relevanten Reaktionen der organischen Chemie, die über SET-Prozesse verlaufen. Des Weiteren spielen Einelektronenübertragungen vor allem bei der Erzeugung radikalischer Spezies eine wichtige Rolle, deren Untersuchung und synthetische Verwendung zunehmend an Bedeutung gewinnt.^[8, 9]

In der Natur ist die Photosynthese, die Umwandlung solarer Lichtenergie in chemische Energie, ein zentrales Prinzip der Energiegewinnung. Hierbei spielen Einelektronenübertragungen in den Photosystemen I und II eine entscheidende Rolle.^[10] Studien geeigneter Modellsysteme^[11] und die Kristallstrukturen^[12, 13] von cyanobakteriellen Photosystemen I und II haben zum Verständnis der in der Photosynthese relevanten Elektronentransferschritte beigetragen.

In der Atmungskette verwerten aerobe Organismen die durch Photosynthese chemisch gebundene Energie. Entscheidend ist hierbei die durch das Enzym Cytochrom-Oxidase katalysierte Reduktion von molekularem Sauerstoff zu Wasser. Auch in diesen essentiellen Prozeß der Energiegewinnung sind Einelektronentransferschritte involviert.^[14]

Elektronentransfer in DNA und RNA ist nicht nur von biochemischem und medizinischem Interesse. Die Möglichkeit, molekulare Leiter auf DNA-Basis zu konstruieren, ist vor allem für die Bereiche Materialwissenschaften, Bioinformatik und *nanosciences* vielversprechend.^[15]

2.2 Thermodynamik und Kinetik des Elektronentransfers

Ein einfaches Modell für Elektronentransferprozesse ist die reversible Übertragung eines Elektrons von einem neutralen Elektronendonator D auf einen neutralen Elektronenakzeptor A. Die Gleichgewichtskonstante K ergibt sich aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers und des Rückelektronentransfers (BET *back electron transfer*), k_{ET} und k_{BET} . Anhand der Gleichgewichtskonstanten läßt sich auch die Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG ermitteln. Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^* besteht zudem ein exponentieller Zusammenhang (Gleichung 3).

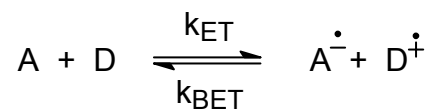


Abbildung 2.1: Einfaches Schema des Elektronentransfers als reversiblen Prozess.

$$K = \frac{k_{ET}}{k_{BET}} \quad \Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

Gleichung (1) Gleichung (2) Gleichung (3)

Theoretische Studien von MARCUS, 1992 mit dem Nobelpreis honoriert, stellten die Freie Aktivierungsenergie ΔG^* des Elektronentransfers in Lösung in Zusammenhang mit seiner Freien Standardreaktionsenthalpie ΔG (Gleichung 4).^[16, 17, 18] Ausschlaggebend ist der sogenannte Reorganisationsterm λ , der sich aus einem lösungsabhängigen Anteil und einem Schwingungsanteil zusammensetzt. Durch die von MARCUS eingeführte Theorie wird dem Umstand Rechnung getragen, daß der Elektronentransfer unter Beachtung des Energieerhalts und des FRANCK-CONDON-Prinzips reversible Umordnung der Lösungsmittelmoleküle erfordert.^[16, 17, 18] Eingesetzt in Gleichung 3 ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Freien Standardreaktionsenthalpie ΔG eines Elektronentransferprozesses in Lösung und seiner Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} (Gleichung 5).^[19]

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \cdot \left(1 + \frac{\Delta G}{\lambda}\right)^2$$

Gleichung (4)

$$k_{ET} = A \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4k_B T}\right)$$

Gleichung (5)

Die Verknüpfung von ΔG und ΔG^* bzw. von ΔG und k_{ET} führte MARCUS zur Vorhersage der *inverted region*. Für schwach exergonische Prozesse ($-\Delta G < \lambda$) nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmend negativen Werten für ΔG zu. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten einer chemischen Reaktion und wird von MARCUS als normaler Bereich bezeichnet. Bei $-\Delta G = \lambda$ erreicht die Geschwindigkeitskonstante ein Maximum, bevor sie für stark exergonische Prozesse ($-\Delta G > \lambda$) mit zunehmend negativen Werten für ΔG abnimmt, ein ungewöhnlicher Verlauf, der darum inverser Bereich oder *inverted region* genannt wird.^[16]

Das Auftreten der *inverted region* wurde 1984 von MILLER, CALCATERRA und CLOSS durch Untersuchungen an durch *spacer* verbundene Elektronendonatoren und -akzeptoren belegt.^[20] Die Geschwindigkeit von intra- und intermolekularen Elektronentransferprozessen in diesen Systemen wurde in Lösung^[20] und in fester Phase^[21] bestimmt.

Anhand von Geschwindigkeitskonstanten intermolekularer Elektronentransferprozesse in Acetonitril-Lösungen, bestimmt mit Hilfe der Fluoreszenzlöschung, fanden REHM und WELLER für Prozesse mit $\Delta G < -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ statt der *inverted region* einen Grenzwert der Geschwindigkeitskonstanten ($1.6 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[22] Dieser Wert entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante diffusionskontrollierter Reaktionen in Lösung. Für geringer exergonische Reaktionen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit positiver werdendem ΔG . Dies entspricht dem normalen Bereich nach MARCUS.

Diffusion spielt beim Rückelektronentransfer (BET) in nichtgetrennten Ionenpaaren keine Rolle. Für die Geschwindigkeitskonstante k_{BET} bei nichtgetrennten Ionenpaaren in flüssiger Phase konnte das Auftreten der von MARCUS vorausgesagten *inverted region* nachgewiesen werden.^[23]

2.3 Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET)

Elektronentransfer zwischen stabilen Molekülen oder Ionen, wie sie in der organischen Synthese Verwendung finden, ist oftmals stark endergonisch. Durch Zuführen von Lichtenergie zu einem der Reaktanden können diese unter thermischen Bedingungen nicht ablaufenden Elektronentransferprozesse initiiert werden. Dies bezeichnet man als photoinduzierten Elektronentransfer (PET). Durch Lichtabsorption ändern sich die Redox-

eigenschaften des Elektronendonators bzw. des Elektronenakzeptors, der Elektronentransfer kann stattfinden (Abbildung 2.3). Man unterscheidet zwischen reduktivem und oxidativem PET, je nachdem, ob der Elektronendonator D oder der Elektronenakzeptor A angeregt wird.

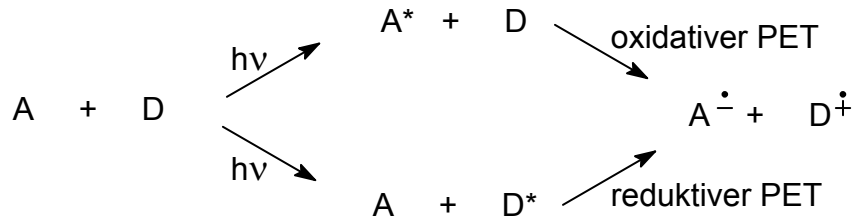


Abbildung 2.2: Allgemeines Schema des PET.

Die Änderung der Redoxeeigenschaften wird durch die Energie des absorbierten Lichtes definiert. Wird der Elektronenakzeptor A mit Licht der Frequenz ν_A angeregt, erhöht sich die Elektronenaffinität E_A um den Energiebetrag $\Delta E = h\nu_A$. Bei Anregung des Elektronendonators mit Licht der Frequenz ν_D erniedrigt sich das Ionisierungspotential I_P um den Energiebetrag $\Delta E = h\nu_D$.^[19, 24]

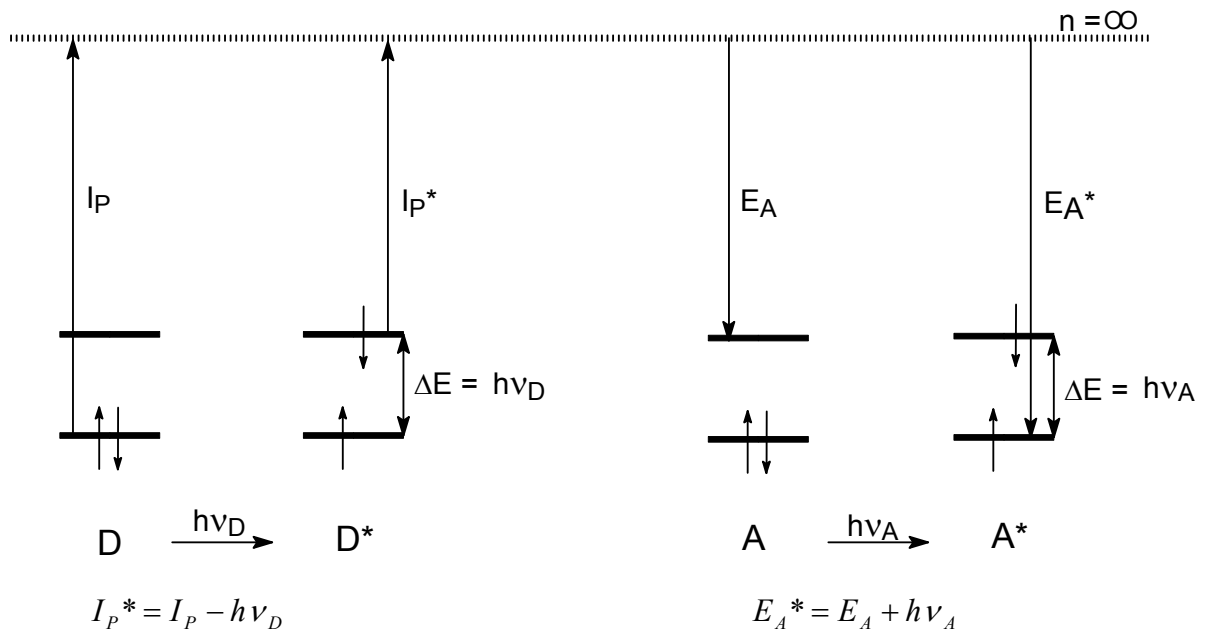


Abbildung 2.3: Schema der Änderung der Redoxeeigenschaften durch Lichtabsorption.

Ist das Ionisierungspotential eines angeregten Elektronendonators kleiner als die Elektronenaffinität eines nicht-angeregten Elektronenakzeptors ($I_P^*(D) < E_A(A)$), erfolgt reduktiver PET,

ist jedoch die Elektronenaffinität eines angeregten Elektronenakzeptors größer als das Ionisierungspotential eines nicht-angeregten Elektronendonators ($E_A^*(A) > I_P(D)$), findet oxidativer Elektronentransfer statt.^[24] Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Elektronenaffinität für exergonische Prozesse definitionsgemäß einen positiven Wert hat.^[25]

Die elektronischen Prozesse bei Anregung, Elektronentransfer und Rückelekttronentransfer lassen sich in vereinfachender Weise an Grenzorbitalschemata veranschaulichen (Abbildung 2.4 und 2.5).^[19] Die Absorption von Lichtenergie bewirkt elektronische Anregung, d. h. die Promotion eines Elektrons vom HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ins LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Elektronentransfer kann nun aus dem ehemaligen LUMO des angeregten Elektronendonators in das tieferliegende LUMO des Elektronenakzeptors erfolgen (reduktiver PET). Beim oxidativen PET wird die Elektronenlücke im ehemaligen HOMO des angeregten Elektronenakzeptors durch Elektronentransfer aus dem höherliegenden HOMO des Elektronendonators aufgefüllt.

In beiden Fällen entsteht ein Radikalienpaar, das auf unterschiedliche Weise weiterreagieren kann. Die ineffizienteste Reaktion des Radikalienpaares ist der Rückelekttronentransfer, bei dem die neutralen nicht-angeregten Edukte regeneriert werden.

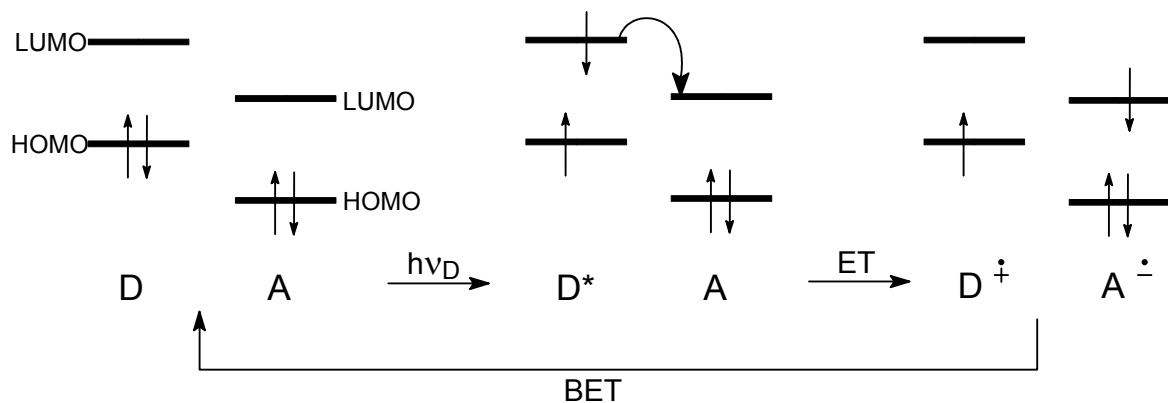


Abbildung 2.4: Grenzorbitalschema des reduktiven PET.

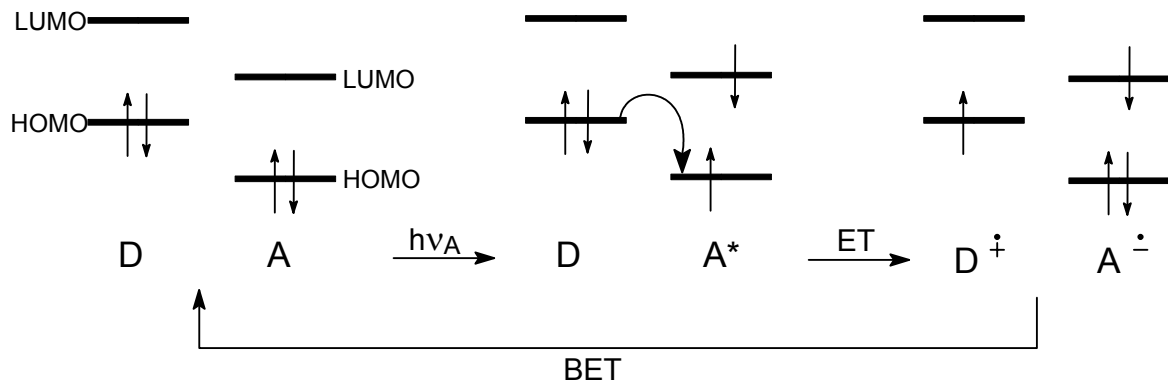


Abbildung 2.5: Grenzorbitalschema des oxidativen PET.

Entscheidend für die Abläufe von Rückelektronentransferprozessen ist die thermodynamische Triebkraft dieser Reaktionen. Stark exergonische BET-Prozesse liegen oftmals im MARCUS-inversen Bereich, verlaufen also mit kleinen Geschwindigkeitskonstanten. Die Trennung des Radikationenpaares, und damit die Solvataion der Radikationen, beeinflusst maßgeblich die Größe der Freien Standardreaktionsenthalpie ΔG des Rückelektronentransfers und damit die Geschwindigkeitskonstante (siehe Gleichung 5).^[26]

Die Solvataion der Radikationen hängt vom Abstand der Neutralteilchen im *encounter complex* (ENC) vor dem Elektronentransfer bzw. von der Separation der Radikationen nach dem Elektronentransfer ab (Abbildung 2.6). Hierbei wird zwischen Kontaktionenpaar (CIP *contact ion pair*) bzw. Exciplex (EXP *excited complex*), solvent-getrenntem Ionenpaar (SSIP *solvent separated ion pair*) und freien Ionen (FRI *free ions*) unterschieden (siehe Abbildung 2.6).^[24] Die Trennung des Radikationenpaares wird vor allem durch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst, da elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Ionen durch Solvataion in polaren Lösungsmitteln minimiert werden, unpolare Lösungsmittel schirmen die entgegengesetzten Ladungen jedoch nur unzureichend voneinander ab.

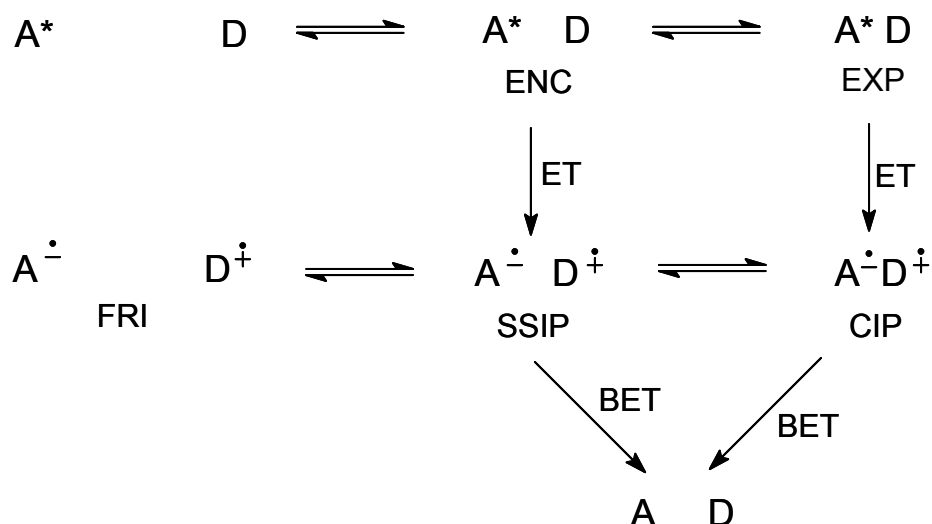


Abbildung 2.6: Solvenseinflüsse bei PET-Prozessen.

Während Rückelektronentransfer in den freien Ionen aufgrund des Abstands der Ladungsträger zueinander zu vernachlässigen ist, findet sowohl im SSIP als auch im CIP Rückelektronentransfer statt. Hierbei führt die starke Exergonität des Rückelektronentransfers, vor allem im CIP, oftmals zu MARCUS-inversem Verhalten.^[26]

Rückelektronentransfer mit extrem negativen ΔG -Werten kann zudem zur Bildung der neutralen Moleküle in angeregten Zuständen führen. So erzeugt Rückelektronentransfer zwischen dem Radikalanion von 9,10-Dicyanoanthracen (DCA) und dem Radikalkation von Methyl-2,3-diphenylcyclopropen-carboxylat (CP) neutrales DCA im Grundzustand und CP im Triplettzustand.^[26]

Voraussetzung für die Erzeugung von Triplett-Molekülen mittels Rückelektronentransfer ist *intersystem crossing* (ISC) im Radikalenpaar.^[26]

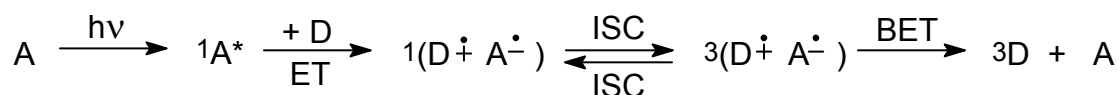


Abbildung 2.7: Erzeugung von Molekülen im Triplettzustand durch BET.^[21, 26]