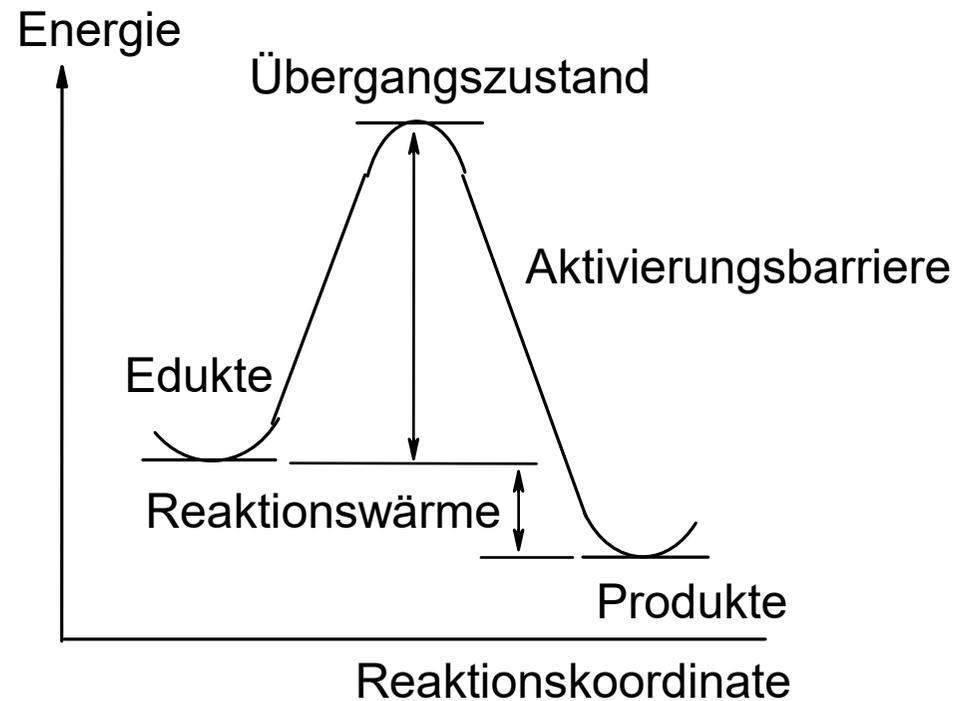


# Chemische Reaktionen (1)

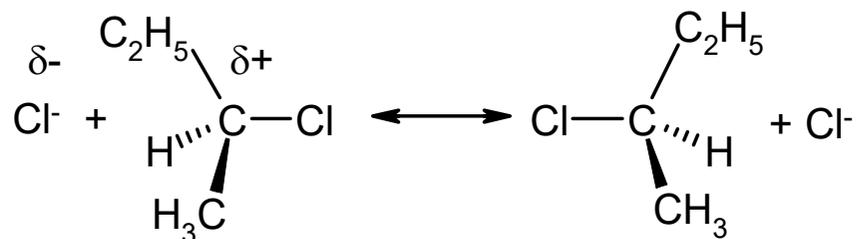
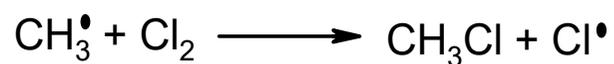
Bei einer chemischen Reaktion werden kovalente Bindungen gebrochen und/oder neu verknüpft. → Bindungstopologie ändert sich

Reorganisierung der Elektronen erforderlich, deshalb nur quantenmechanische Methoden praktikabel

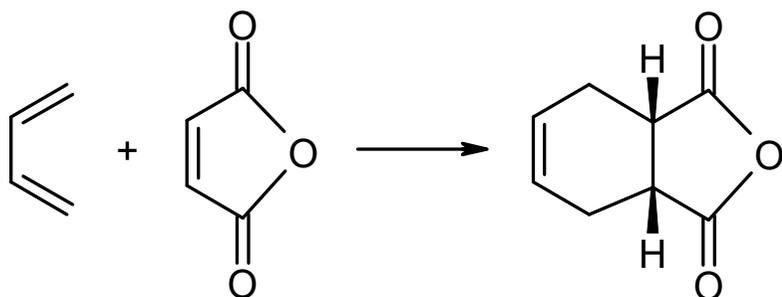


# Chemische Reaktionen (2)

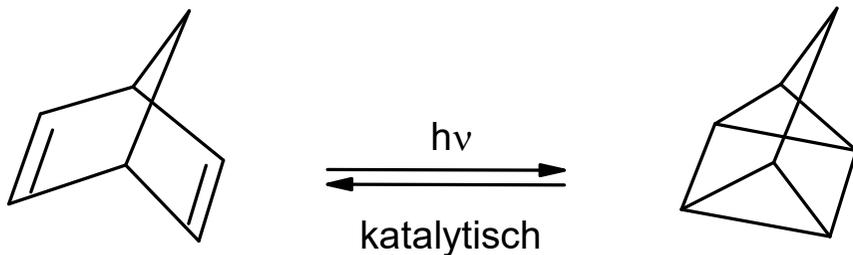
Beispiele:



heterolytische Bindungsspaltung



Elektrozyklische Reaktion



Photochemische Reaktion

# Chemische Reaktionen (3)

Klassifizierung von chemischen Reaktionen:

- Radikalische
- Zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronendichte
- Elektrozyklische
- Photochemische

Weiterführende Literatur:

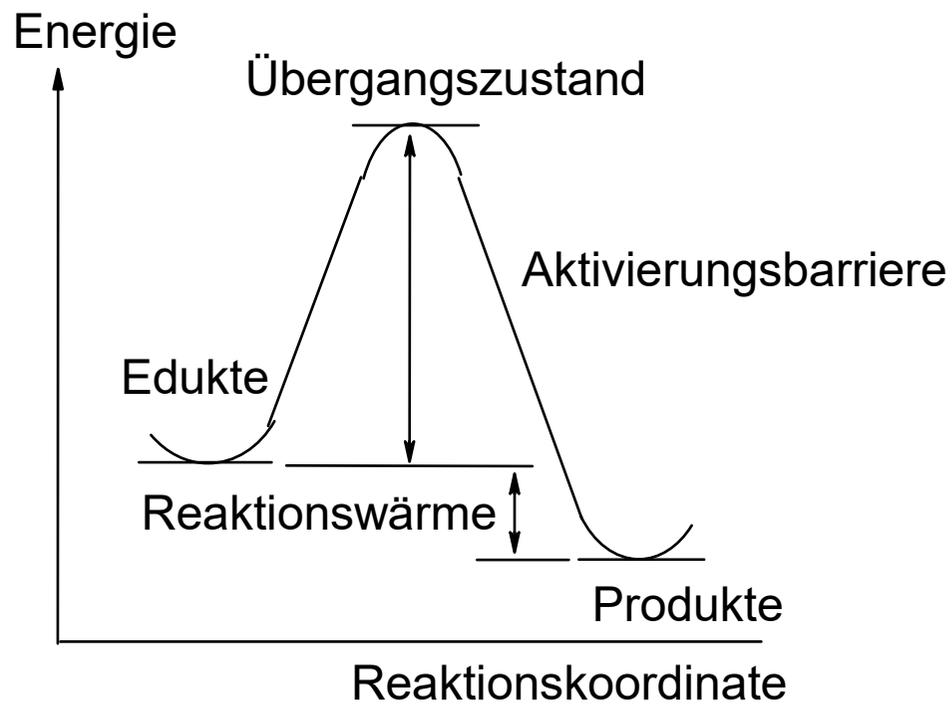
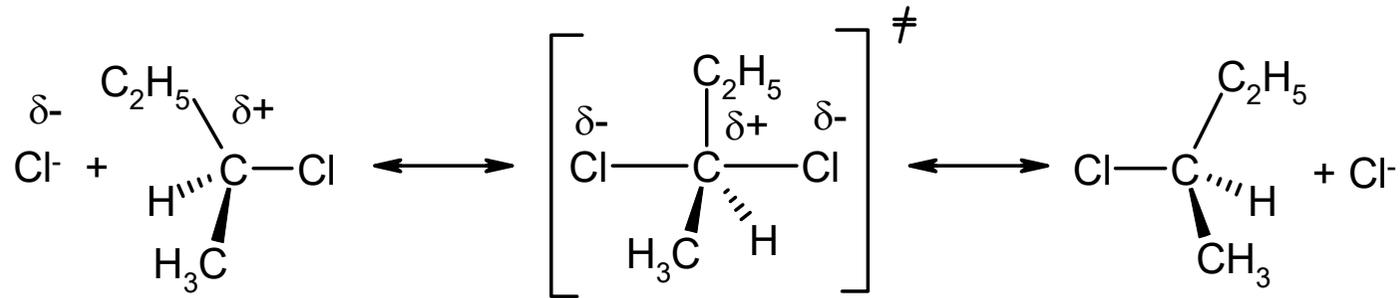
Ian Fleming

Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen

Streitwieser/Heathcock

Organische Chemie

# Chemische Reaktionen (4)

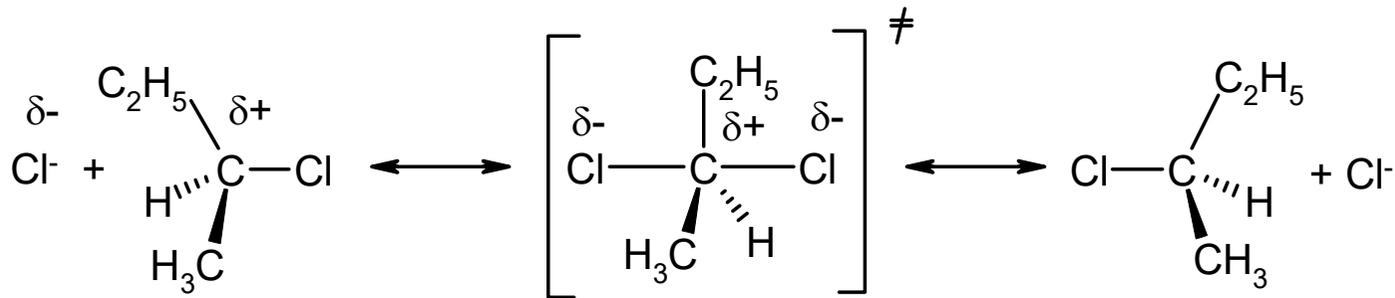


In diesem Beispiel sind Edukte und Produkte energetisch gleich, und damit ist ihre Reaktionswärme = 0

# Chemische Reaktionen (5)

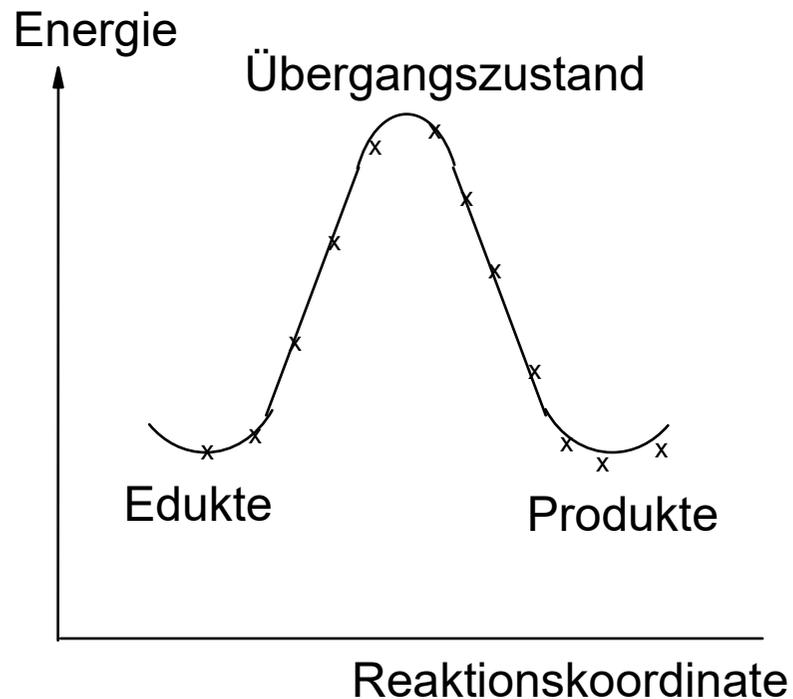
Einfachster Fall:

Edukt und Produkt können durch eine eindeutige Reaktionskoordinate verbunden werden, z.B. entlang den zwei Atomen, die eine neue Bindung ausbilden. Dieser Abstand wird dann kontinuierlich verringert (*constraint*) während alle anderen Freiheitsgrade optimiert werden.



# Chemische Reaktionen (6)

Trägt man die erhaltenen Energien aus jedem Schritt gegen den Abstand auf so erhält man ein Reaktionsprofil



Die stationären Punkte (Minima, Übergangszustand) auf dem Reaktionsprofil müssen überprüft werden! → 2. Ableitung

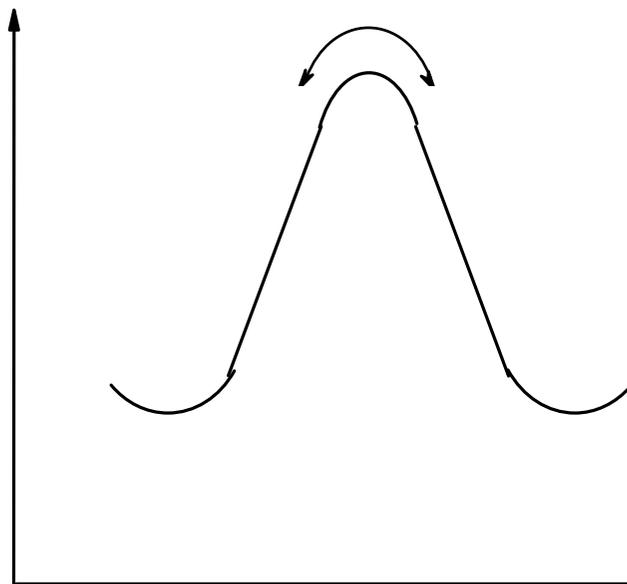
# Chemische Reaktionen (7)

Berechnung der Harmonischen Schwingungen (IR-Spektrum) aus der 2. Ableitung der Energie nach den Koordinaten:

Minimum: nur Vibrationen mit positivem Vorzeichen (reale Werte)

Übergangszustand: genau eine Vibration mit negativem Vorzeichen (imaginär)  $NIMAG=1$ . Entspricht der Schwingung die Edukt und Produkt verbindet. Es geht in eine Richtung bergab, orthogonal dazu bergauf.

Sattelpunkt höherer Ordnung:  $NIMAG > 1$ . Es geht in mehr als eine Richtung bergab. Vgl. die Energiehyperfläche aus Vorlesung 3



# Chemische Reaktionen (8)

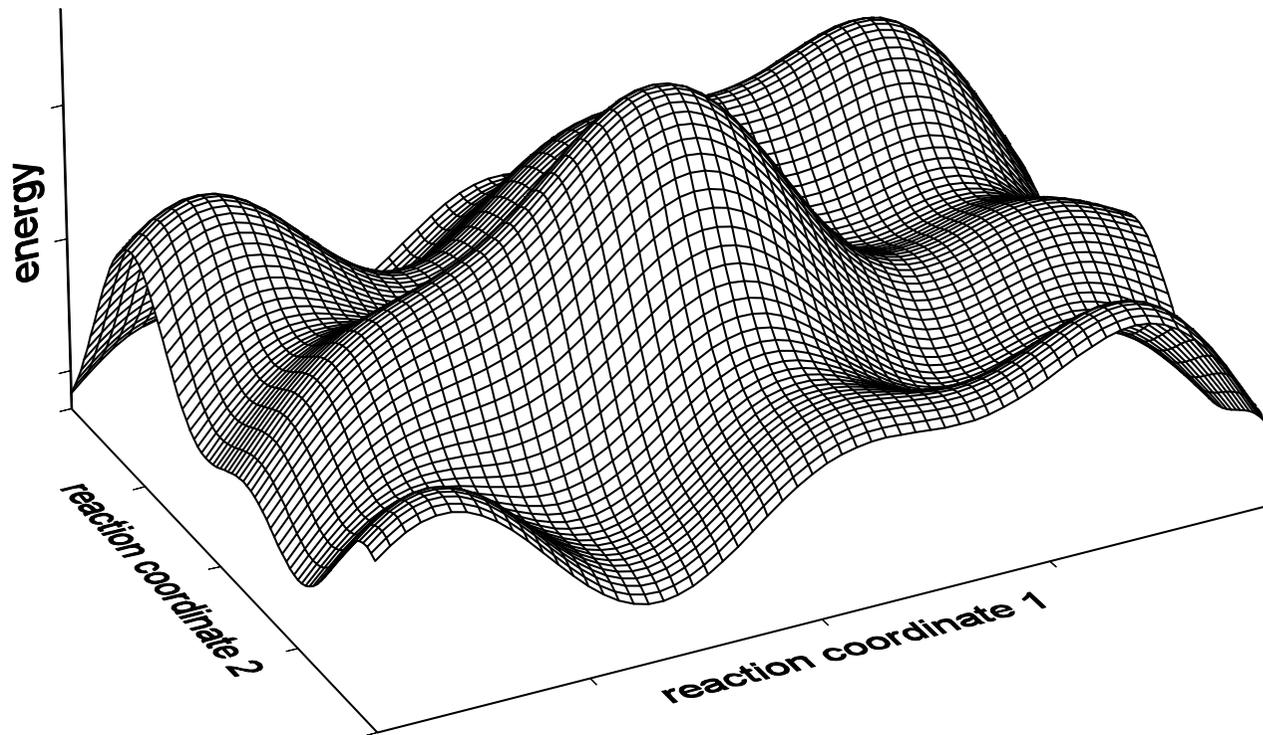
Auffinden des Übergangszustandes (*transition state*, TS)

- a) Maximierung des Gradienten  
Eigenvector Following Algorithmus  
Molekülgeometrie nahe am vermuteten TS notwendig
- b) SADDLE Algorithmus  
Annäherung zweier Geometrien vor und nach dem TS
- c) Conjugate Peak Refinement  
Sukzessive Annäherung an den/die TS ausgehend von den Edukt- und Produktgeometrien

In der Praxis aufwendiger als das Auffinden eines Minimums!  
(Geometrie nahe am erwarteten TS wird als Input benötigt)

# Chemische Reaktionen (9)

In der Realität: Mehr als eine Reaktionskoordinate. Visuell gut darstellbar und rechnerisch noch machbar:  
Energieprofil über zwei Reaktionskoordinaten



# Chemische Reaktionen (10)

Vom Übergangszustand aus lassen sich mehrere Pfade berechnen:

Intrinsic Reaction Coordinate (IRC):

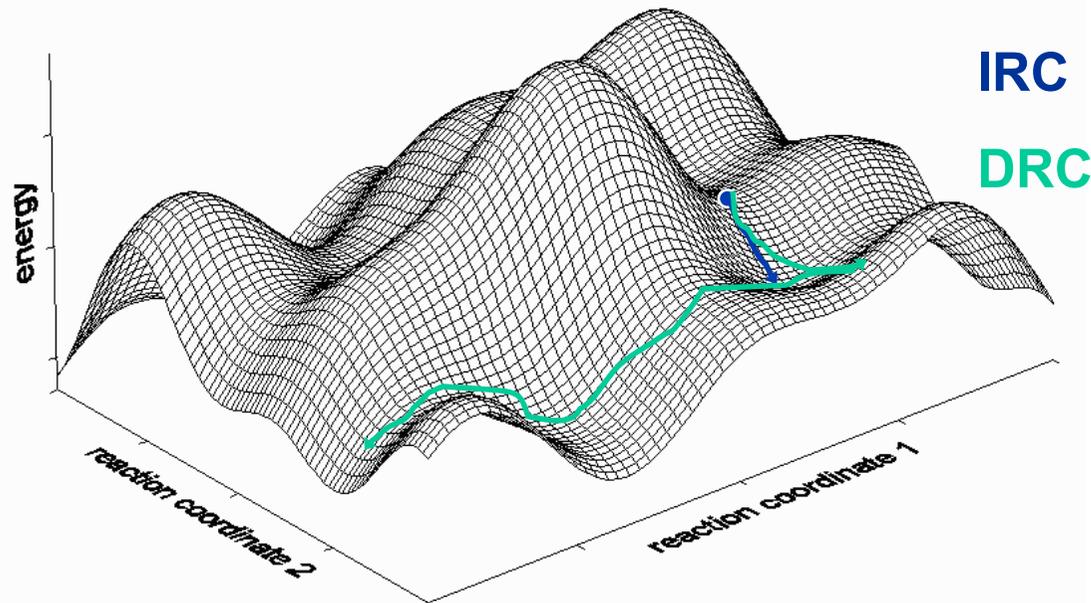
Pfad des maximalen Energieabfalls (zeitunabhängig)

Nach jedem Schritt wird die kinetische Energie auf Null gesetzt

Dynamic Reaction Coordinate (DRC):

Kinetische Energie wird beibehalten ( $E = V + T$ )

System kann vor und zurück schwingen, wie bei MD



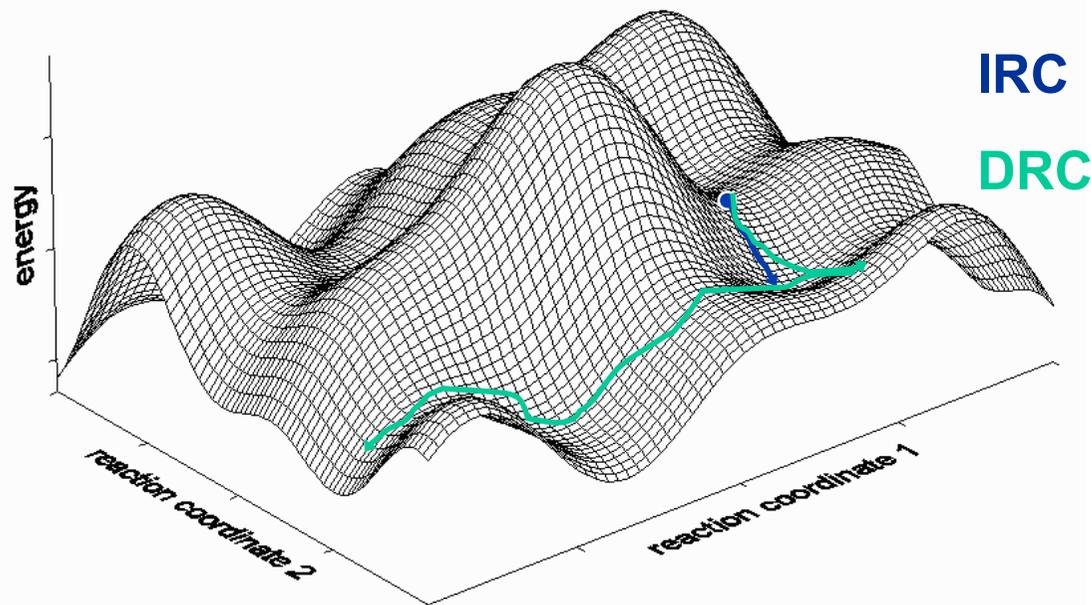
# Chemische Reaktionen (11)

Intrinsic Reaction Coordinate (IRC):

Ergibt Reaktionsprofil vom Edukt zum TS mit dem geringst möglichen Energieanstieg, bzw. vom TS zum Produkt mit maximalem Energieabfall.

Dynamic Reaction Coordinate (DRC): ( $E = V + T$ )

Entspricht realen Bedingungen, aber rechenaufwendig wegen der benötigten harmonischen Schwingungen.



# Reaktionen in der Gasphase (1)

Was unterscheidet diese von den analogen Reaktionen in Lösung?

In der Gasphase:

- Konzentration der Reaktanden sehr viel geringer als in Lösung
- (Viel) kleinere Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 1$ , deshalb stärkere elektrostatische Kräfte zwischen geladenen Ionen/Molekülen

In (verdünnter) Lösung:

- Dielektrizitätskonstante und Polarität abhängig vom Lösungsmittel

Wasser 78 bis 80

Dimethylsulfoxid (DMSO) 45

Diethylether 4.34

Kohlenwasserstoffe 1.6 bis 3

# Reaktionen in Enzymen (1)

Was unterscheidet diese von üblichen Reaktion in Lösung?

In Lösung:

- Die Reaktanden müssen sich finden (bimolekulare Reaktionen) diffusionsabhängig, Geschwindigkeitsverteilung
- Fluktuierende Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen (H-Brücken)

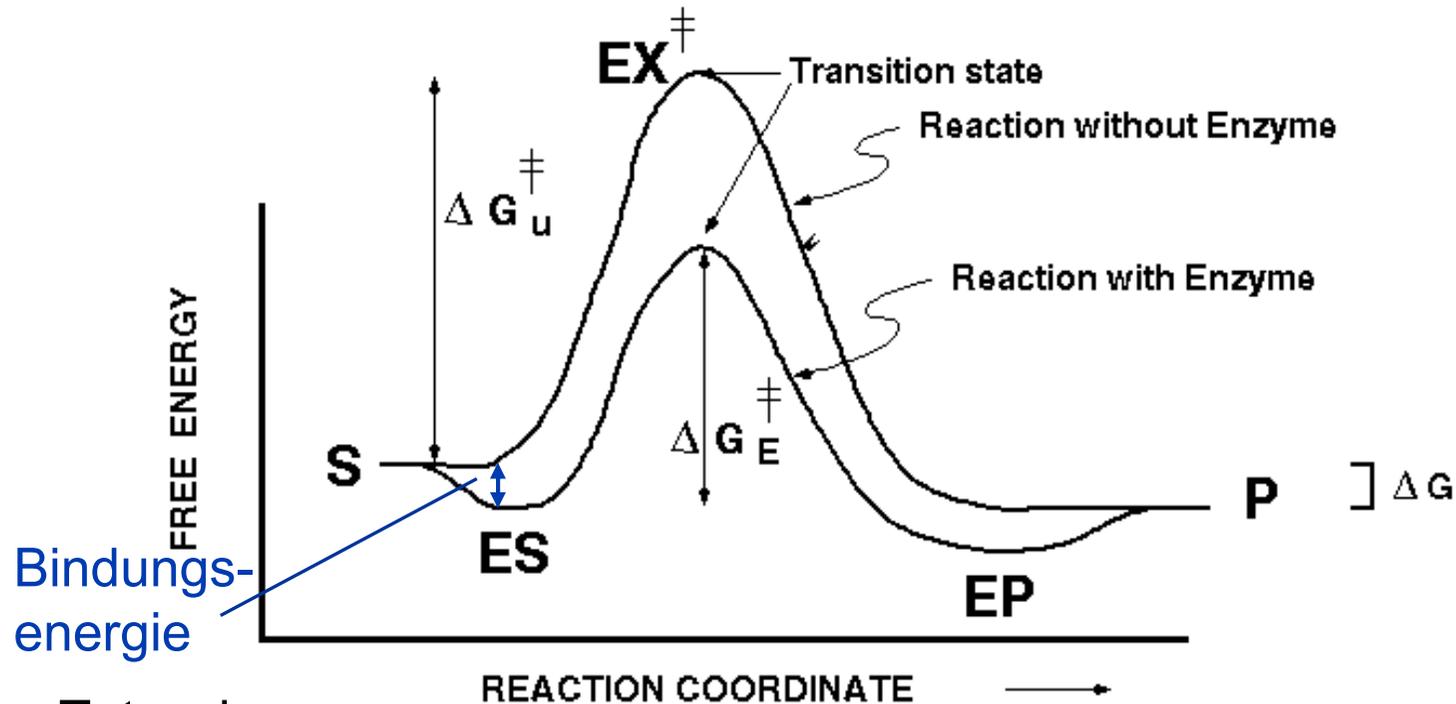
In der Bindungstasche eines Enzyms:

- Einmal gebundene Reaktanden stehen sich länger gegenüber
- Starre elektrostatische Umgebung, unter Umständen starke Polarisierung von kritischen Bindungen der Reaktanden, was die Reaktion erleichtert.

# Reaktionen in Enzymen (2)

Verbreiteter Irrtum:

„Als Biokatalysatoren reduzieren Enzyme die Aktivierungsenergie“

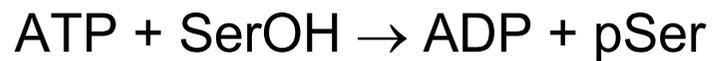
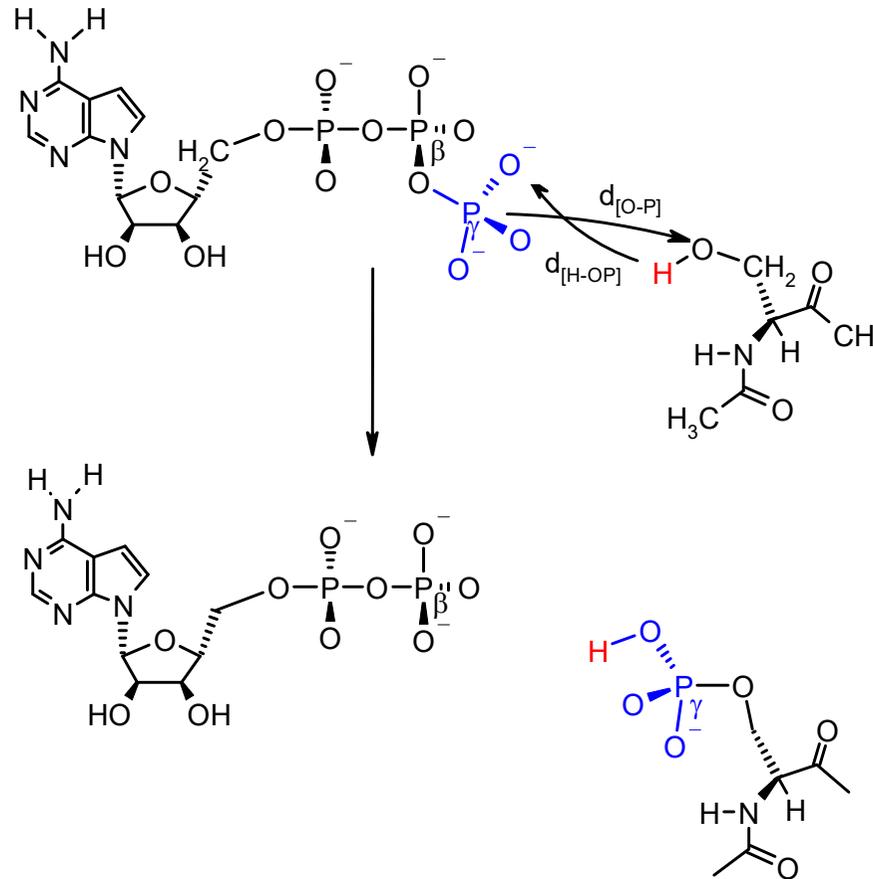


Tatsache:

Jeder Katalysator induziert einen Übergangszustand der von dem der nicht katalysierten Reaktion verschieden ist.

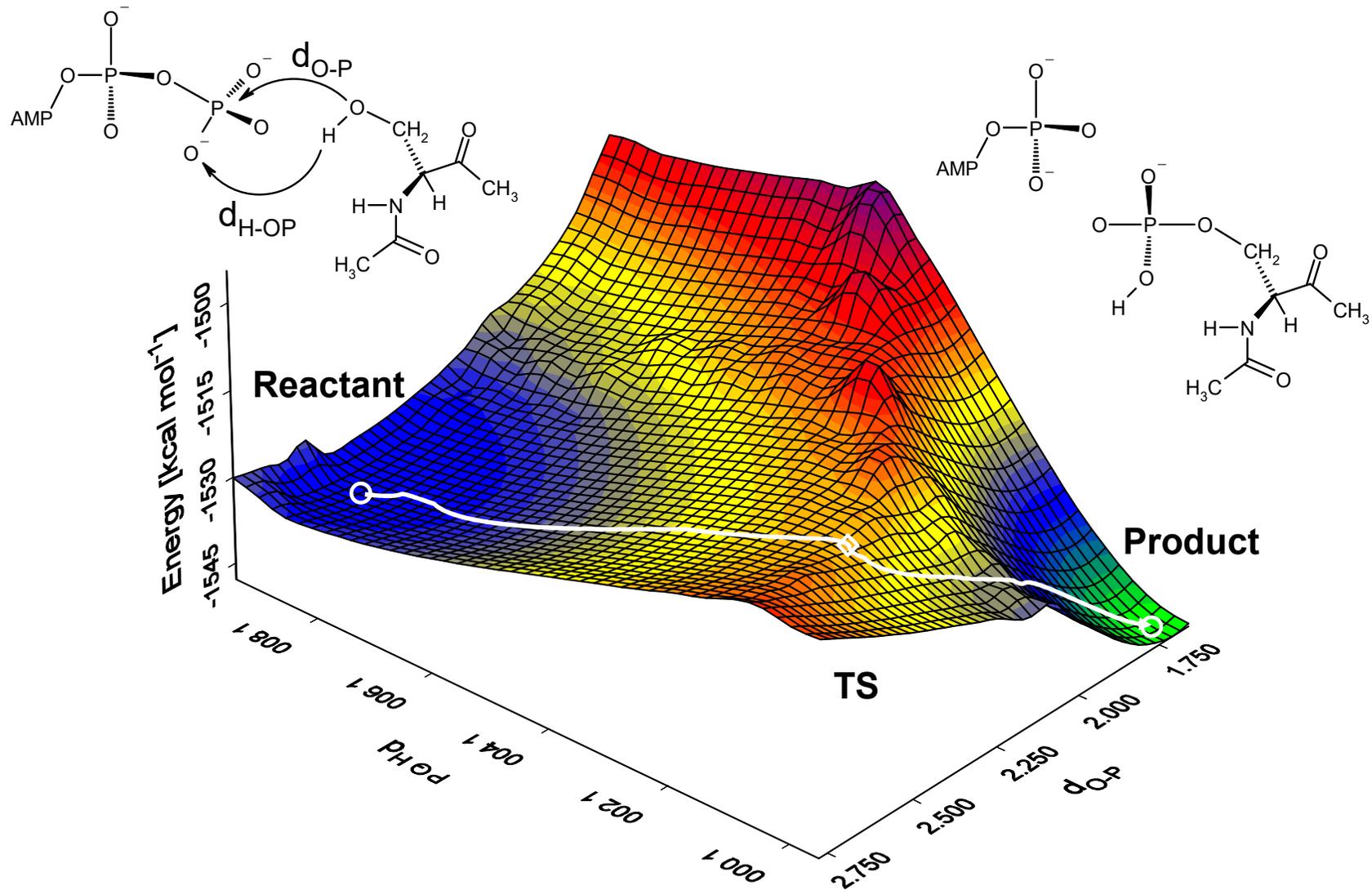
# Reaktionen in Enzymen (3)

Beispiel: Phosphoryl Transfer in cAMP-abhängiger Proteinkinase





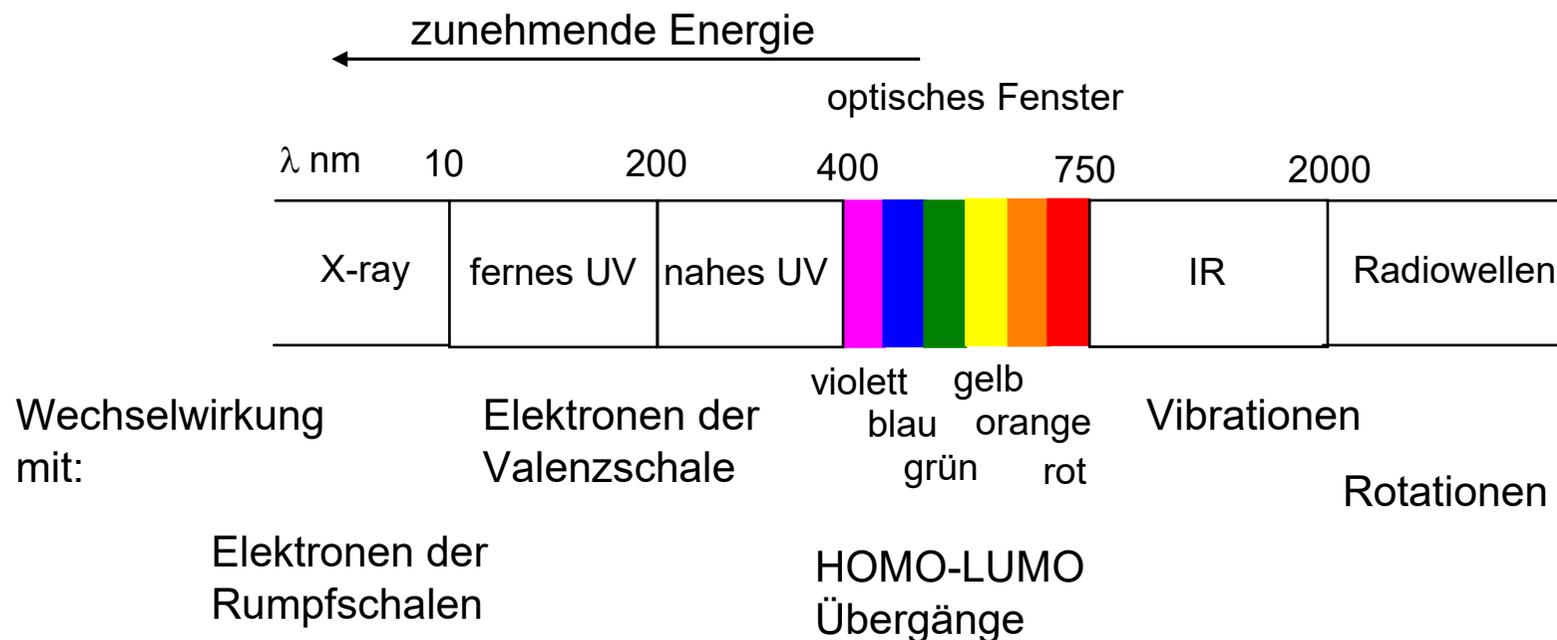
# Reaktionen in Enzymen (5)



# Photochemische Reaktionen (1)

Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie:

Die Lichtabsorption ist das Ergebnis der Dipolwechselwirkung zwischen dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes und der Elektronenhülle des Moleküls. Spektraler Bereich: 10 – 2000 *nm*



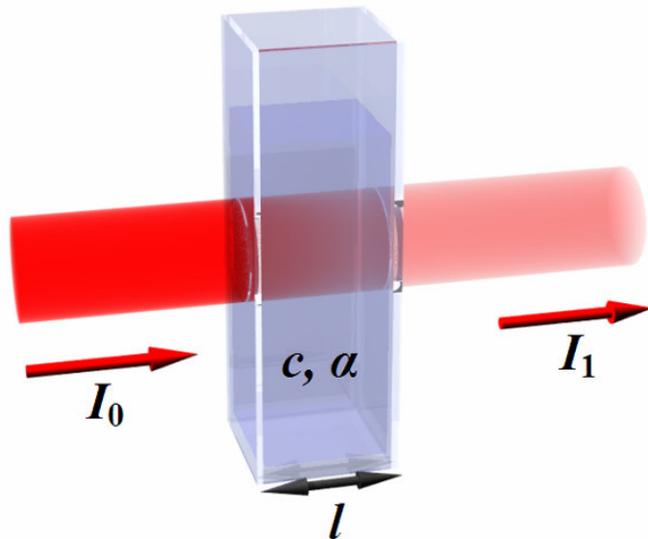
# Photochemische Reaktionen (2)

Die Lichtabsorption erfolgt gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$E = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$$I_0 = I_t + I_a$$

$I_0$	Lichtintensität
$\varepsilon$	molarer Extinktionskoeffizient
$c$	Konzentration [mol l <sup>-1</sup> ]
$d$	Schichtdicke
$I_t$	transmittiertes Licht
$I_a$	absorbiertes Licht



Quantenausbeute

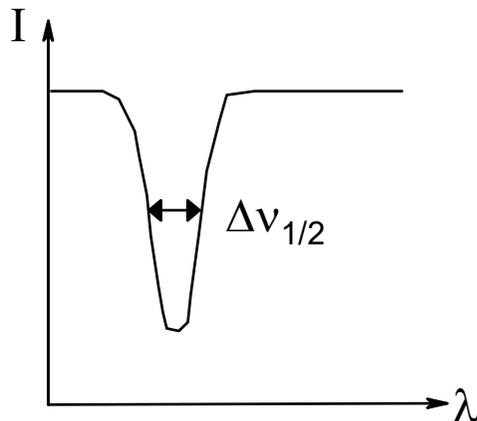
$$\Phi = \frac{n}{I_a \cdot t} = \frac{\text{Anzahl umgesetzter Moleküle}}{\text{Anzahl absorbierter Lichtquanten}}$$

# Photochemische Reaktionen (3)

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Überganges (zwischen **G**rund- und **A**ngeregtem Zustand) ist die zugehörige Oszillatorstärke

$$f_{G,A} \approx 4.32 \cdot 10^{-9} \varepsilon \cdot \Delta\nu_{1/2}$$

aus der Halbwertsbreite der Absorptionsbande



Quantenmechanisch läßt sich die Oszillatorstärke über das Übergangsdipolmoment  $M_{G,A}$  berechnen

$$f_{G,A} = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3he} \Delta E_{G,A} \cdot M_{G,A}^2 \quad \text{wobei} \quad \Delta E_{G,A} = E_A - E_G$$

# Photochemische Reaktionen (4)

$$M_{G,A} = \int \psi_G \hat{\mathbf{R}} \psi_A d\tau$$

Analog zum klassischen Dipolmoment erhält man den Dipolmomentoperator  $\mathbf{R}$  mit den kartesischen Komponenten

$$\hat{R}_x = \sum_i Q_i x_i \quad \hat{R}_y = \sum_i Q_i y_i \quad \hat{R}_z = \sum_i Q_i z_i$$

Die Wellenfunktion  $\psi$  wird hier als Produkt elektronischer, vibronischer und Spinterme betrachtet:

$$\psi = \psi_{\text{el}} \cdot \psi_{\text{vib}} \cdot \psi_{\text{spin}}$$

Es kommen also neben der üblichen elektronischen Wellenfunktion noch zwei weitere Funktionen hinzu.

# Photochemische Reaktionen (5)

Da der Dipolmomentoperator  $\hat{R}$  nur auf den elektronischen Teil der Wellenfunktion wirkt, erhält man

$$M_{G,A} = \left( \int \psi_{\text{el}}^G \hat{R} \psi_{\text{el}}^A d\tau \right) \cdot \left( \int \psi_{\text{vib}}^G \psi_{\text{vib}}^A d\tau \right) \cdot \left( \int \psi_{\text{spin}}^G \psi_{\text{spin}}^A d\tau \right)$$

Daraus folgt, daß ein elektronischer Übergang nur dann stattfindet, wenn alle drei Integrale von Null verschieden sind.

Das Überlappungsintegral  $\int \psi_{\text{vib}}^G \psi_{\text{vib}}^A d\tau$  wird auch als

Franck-Condon-Faktor bezeichnet und drückt die Überlappung der Wellenfunktion des Grund- und angeregten Zustandes in Abhängigkeit von der jeweiligen Kernkonfiguration aus.

Weiterhin gelten die sog. Auswahlregeln.

# Auswahlregeln (1)

## 1. Spinauswahl-Regel ( $\Delta S=0$ ) Erhaltung der Multiplizität

Da  $\int \psi_x^G \psi_x^A d\tau = 0$  für  $\psi_x^G \neq \psi_x^A$  folgt, daß alle Übergänge die eine Änderung des Spinzustandes erfordern, verboten (beliebig unwahrscheinlich) sind. Die Kopplung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls führt aber insbesondere bei schwereren Elementen zu einer Lockerung dieses Spinverbots.

## 2. Regel Änderung der Nebenquantenzahl /

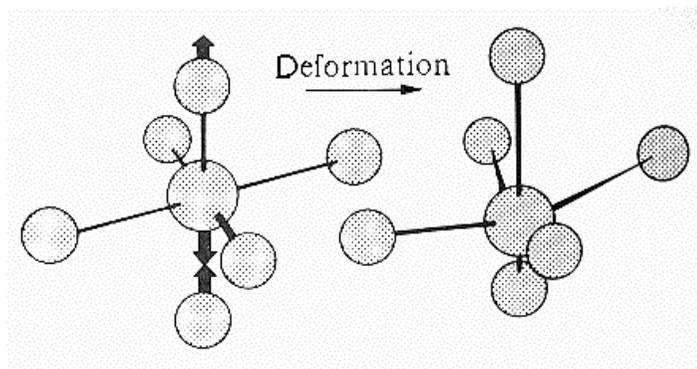
Übergänge sind nur erlaubt für  $\Delta l = \pm 1$

Auch für Atomspektren sind nur Übergänge der Art  $s \leftrightarrow p$ ,  $p \leftrightarrow d$ ,  $d \leftrightarrow f$  erlaubt

# Auswahlregeln (2)

## 3. Symmetrierauswahl-Regel

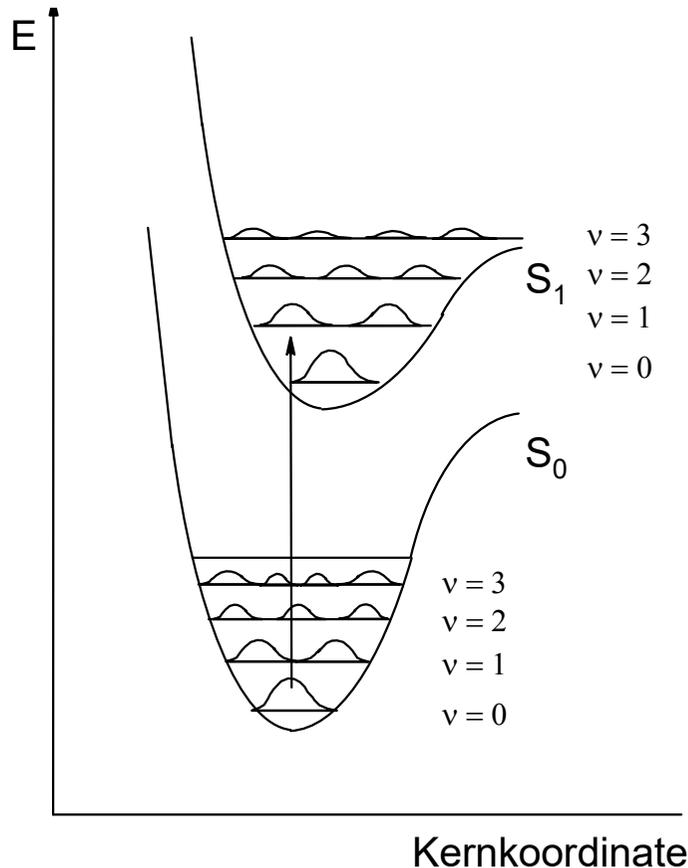
Aufgrund der antisymmetrischen Wellenfunktion hat der Dipolmomentoperator eine ungerade Parität. Dadurch sind Elektronenübergänge zwischen Zuständen (Orbitalen) gleicher Parität ( $g \rightarrow g$  und  $u \rightarrow u$ ) verboten. Dies betrifft v.a. zentralsymmetrische Moleküle, beispielsweise Übergänge zwischen  $d$ -Orbitalen in Metallkomplexen. Durch entsprechende (unsymmetrische) Gerüstschwingungen wird aber auch hier dieses Laporte-Verbot aufgehoben, wodurch vibronische Übergänge beobachtbar werden.



Aus: P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 1990  
9. Vorlesung

Computational Chemistry SS23

# Elektronische Übergänge (1)



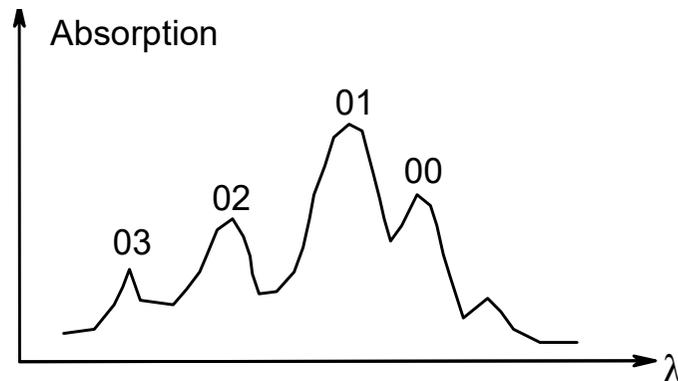
Durch die Wechselwirkung des elektrischen Vektors des Lichtes mit der Elektronenhülle des Moleküls kommt es zu einer Veränderung der Wellenfunktion. Da ein solcher elektronischer Übergang (ca.  $10^{-15}$  s) sehr viel schneller stattfindet als eine Kernschwingung ( $10^{-13}$  bis  $10^{-11}$  s) liegt zunächst noch dieselbe Kernkonfiguration vor wie im Grundzustand

Durch einen elektronischen Übergang liegen nun ungepaarte Elektronen vor, deren Beschreibung z.B. CI erfordert.

# Elektronische Übergänge (2)

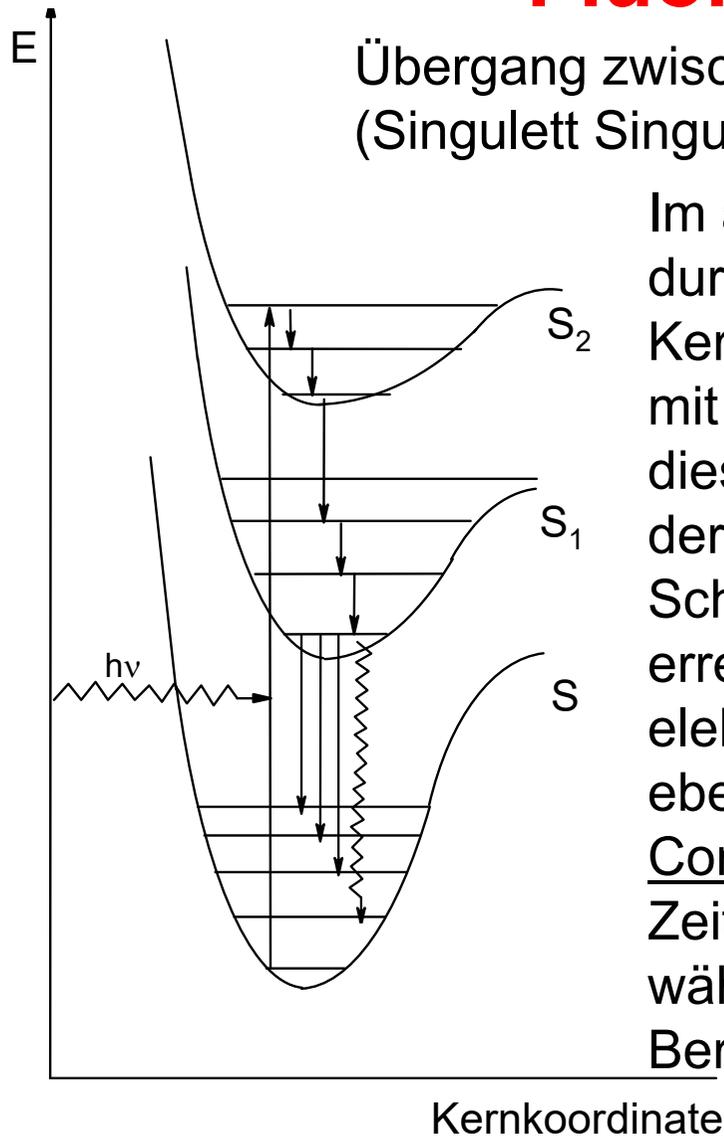
Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip erfolgt ein solcher senkrechter (vertikaler) Übergang zu demjenigen Schwingungszustand der genau darüber liegt.

Aus den Übergängen zwischen unterschiedlichen vibronischen Zuständen erklärt sich die Feinstruktur der Absorptionsbanden.

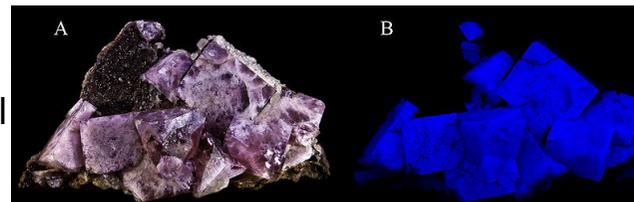


# Fluoreszenz (1)

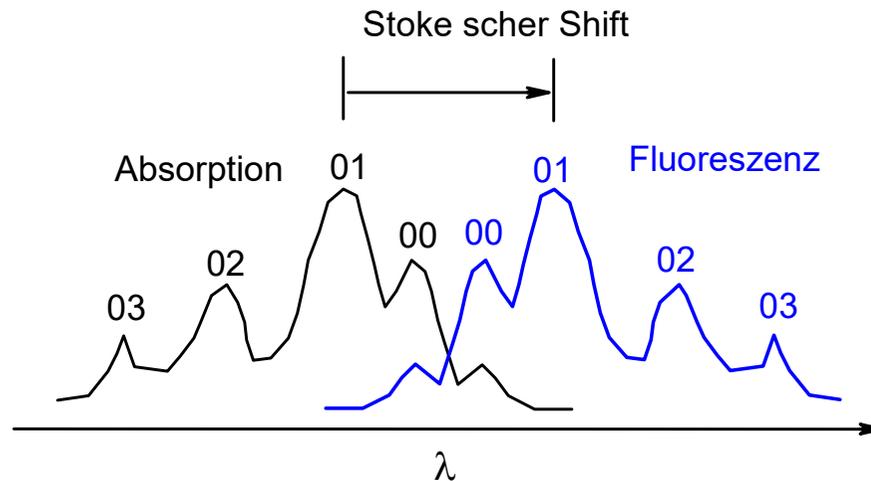
Übergang zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität (Singulett Singulett)



Im angeregten Zustand verliert das Molekül durch Energieübertragung auf Kernschwingungen oder durch Kollisionen mit Lösungsmittelmolekülen Energie. Durch diese Strahlungslose Relaxation (SR) wird der jeweils energieärmste Schwingungszustand eines Anregungsniveaus erreicht. Der Übergang in Niveaus anderer elektronischer Zustände erfolgt durch die ebenfalls strahlungslose Internal Conversion (IC). IC und SR laufen auf einer Zeitskala von ca.  $10^{-11}$  bis  $10^{-13}$  s ab, während die sichtbare Fluoreszenz im Bereich von ca.  $10^{-8}$  s stattfindet.



# Fluoreszenz (2)

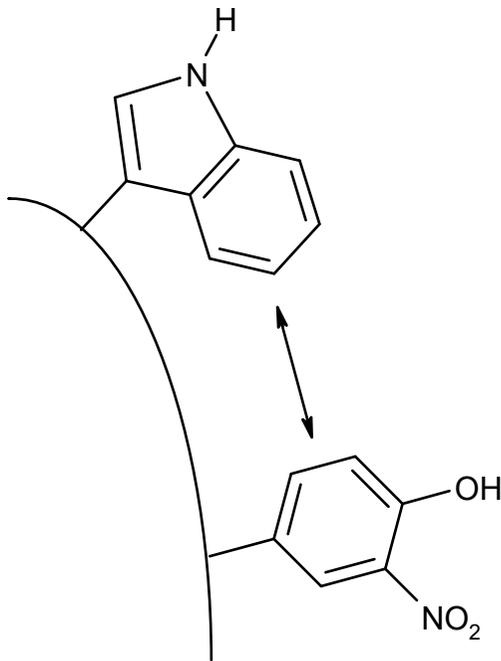


Das Fluoreszenzemissionsspektrum erscheint (in der Regel) spiegelbildlich und zu höheren Wellenlängen verschoben zum Absorptionsspektrum (Rotverschiebung der Fluoreszenz). Falls die 00 Übergänge der Absorption und Fluoreszenz zusammenfallen, besitzt das Molekül im angeregten Zustand dieselbe Geometrie wie im Grundzustand.

# Fluorescence Resonance Energy Transfer

Eigentlich: **Förster-Resonanzenergietransfer**

Die Energie eines angeregten Zustandes kann auch auf ein anderes Molekül übertragen werden. Sog. *quenching*

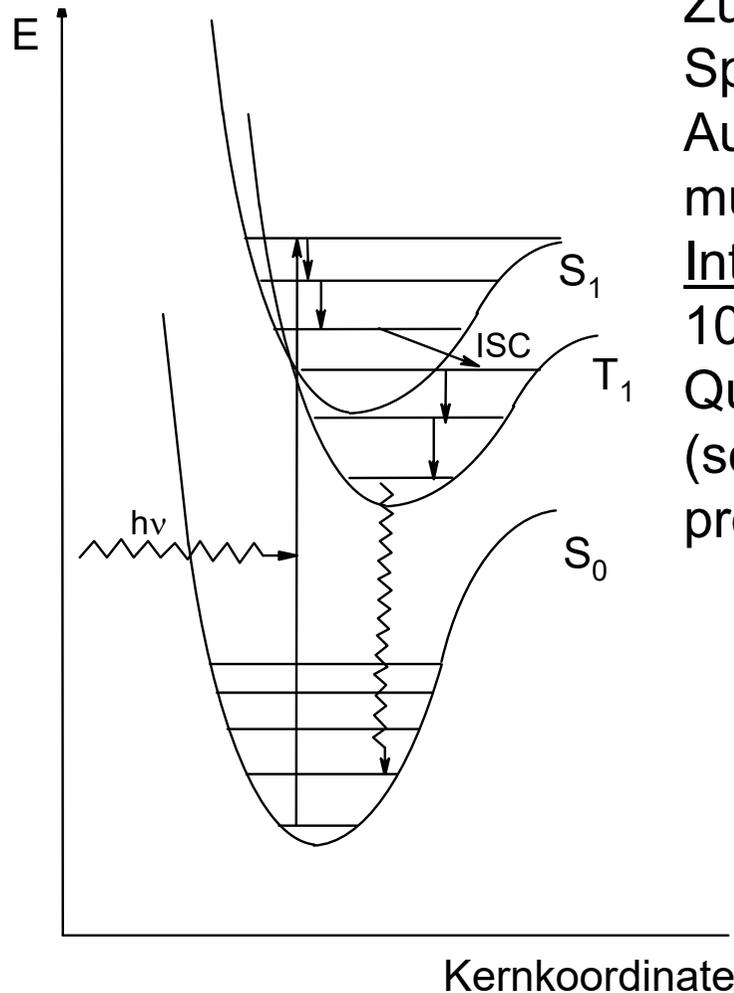


Besonders selektiv kann dies mittels sog. *spin labels* erfolgen, die eine charakteristische Fluoreszenzemission aufweisen. Durch entsprechend modifizierte Aminosäuren lassen sich z.B. Faltungsvorgänge in Echtzeit untersuchen. (Proteinfaltung ist langsamer als der FRET).

Hier erfolgt die Energieübertragung von einem Tryptophan (ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem) auf ein nitriertes Phenylalanin.

FRET kommt bsp. in den Lichtsammelkomplexen bei der Photosynthese vor.

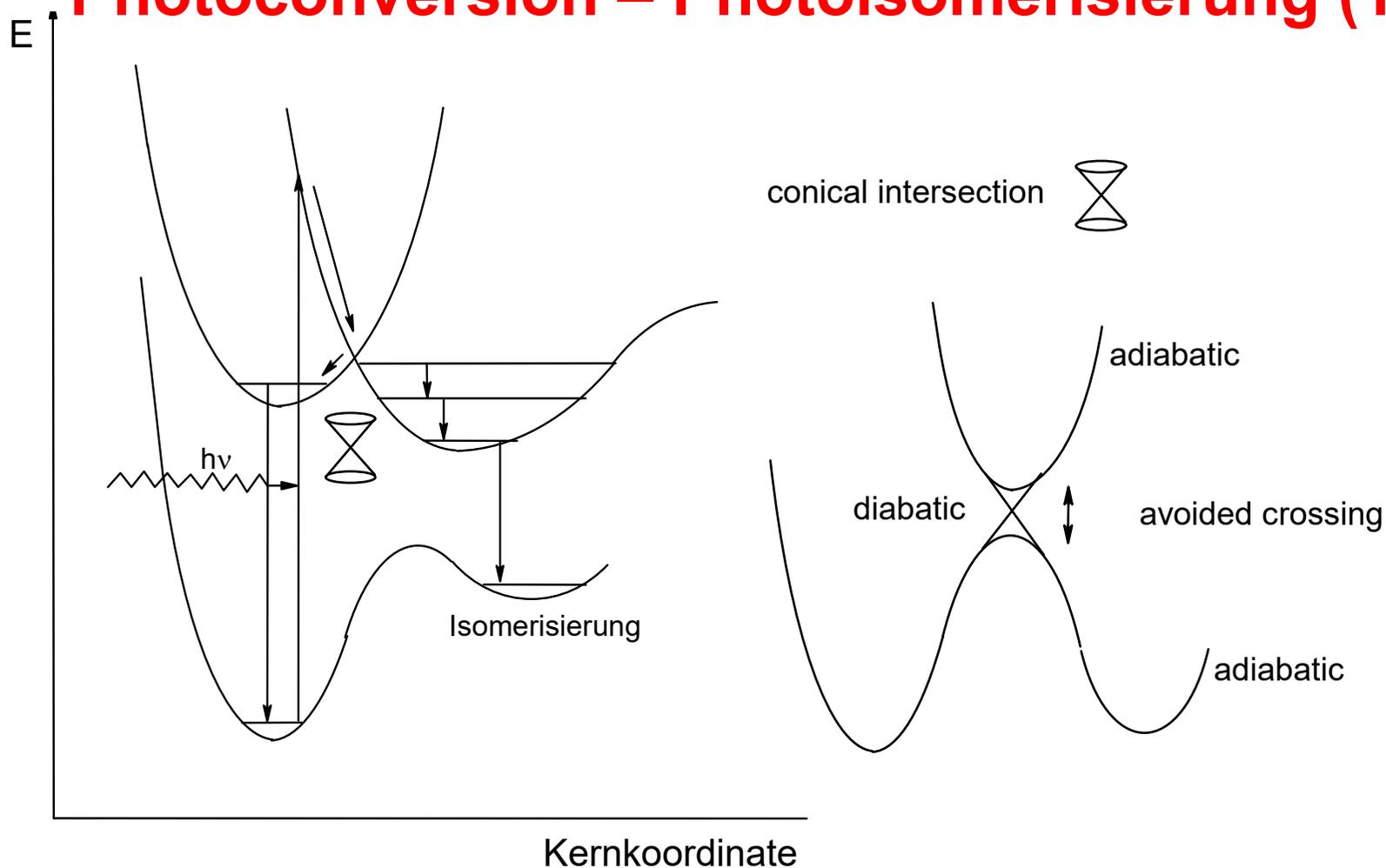
# Phosphoreszenz



Da ein Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität aufgrund der Auswahlregeln formal verboten ist, muß eine Spin-Bahn-Kopplung das Inter-System-Crossing (ISC) ( $10^{-9} - 10^{-6}$  s) ermöglichen. Das ISC ist zum Quadrat der Ordnungszahl ( $Z^2$ ) des (schwersten) Elementes proportional.

In der Regel ist die bei der Phosphoreszenz ( $10^{-5} - 10^2$  s) emittierte Strahlung energieärmer als die bei der Fluoreszenz (der T<sub>1</sub> Zustand liegt immer unterhalb des S<sub>1</sub> Zustands)

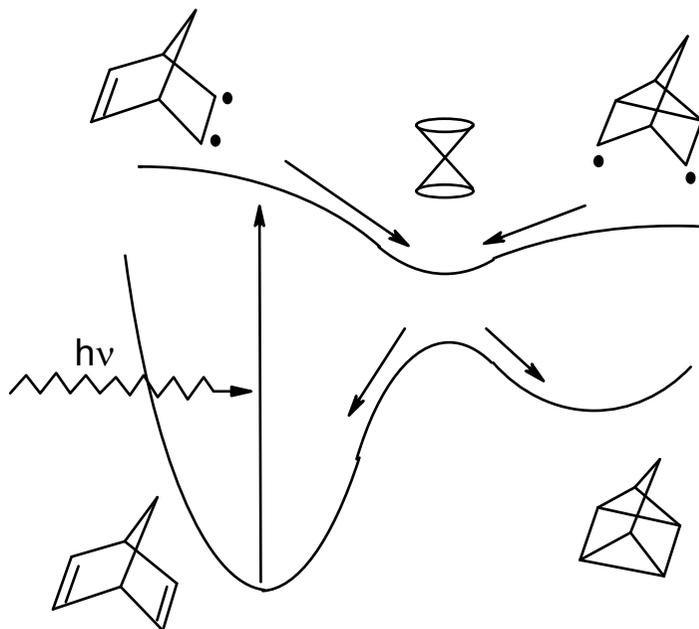
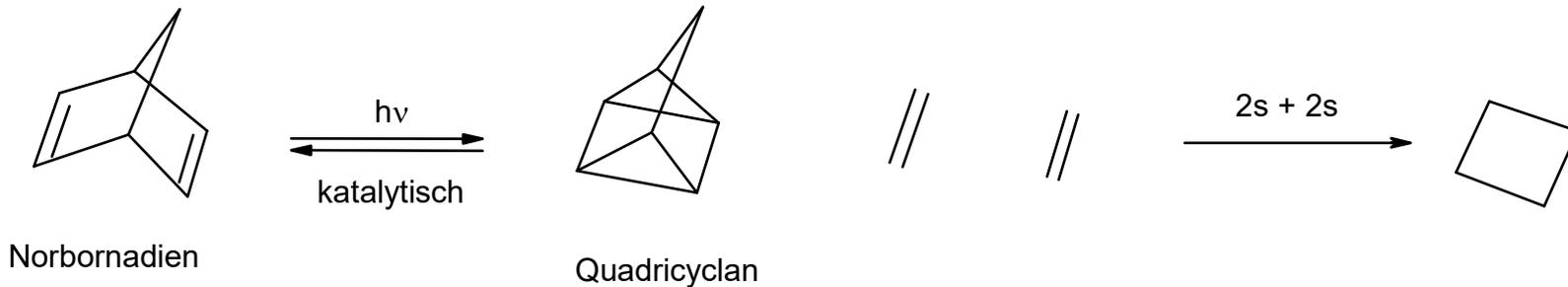
# Photoconversion – Photoisomerisierung (1)



Wenn Übergänge zwischen Hyperflächen mit verschiedenen Spinzuständen stattfinden bricht die Born-Oppenheimer Näherung zusammen. → CASSCF zur Beschreibung notwendig

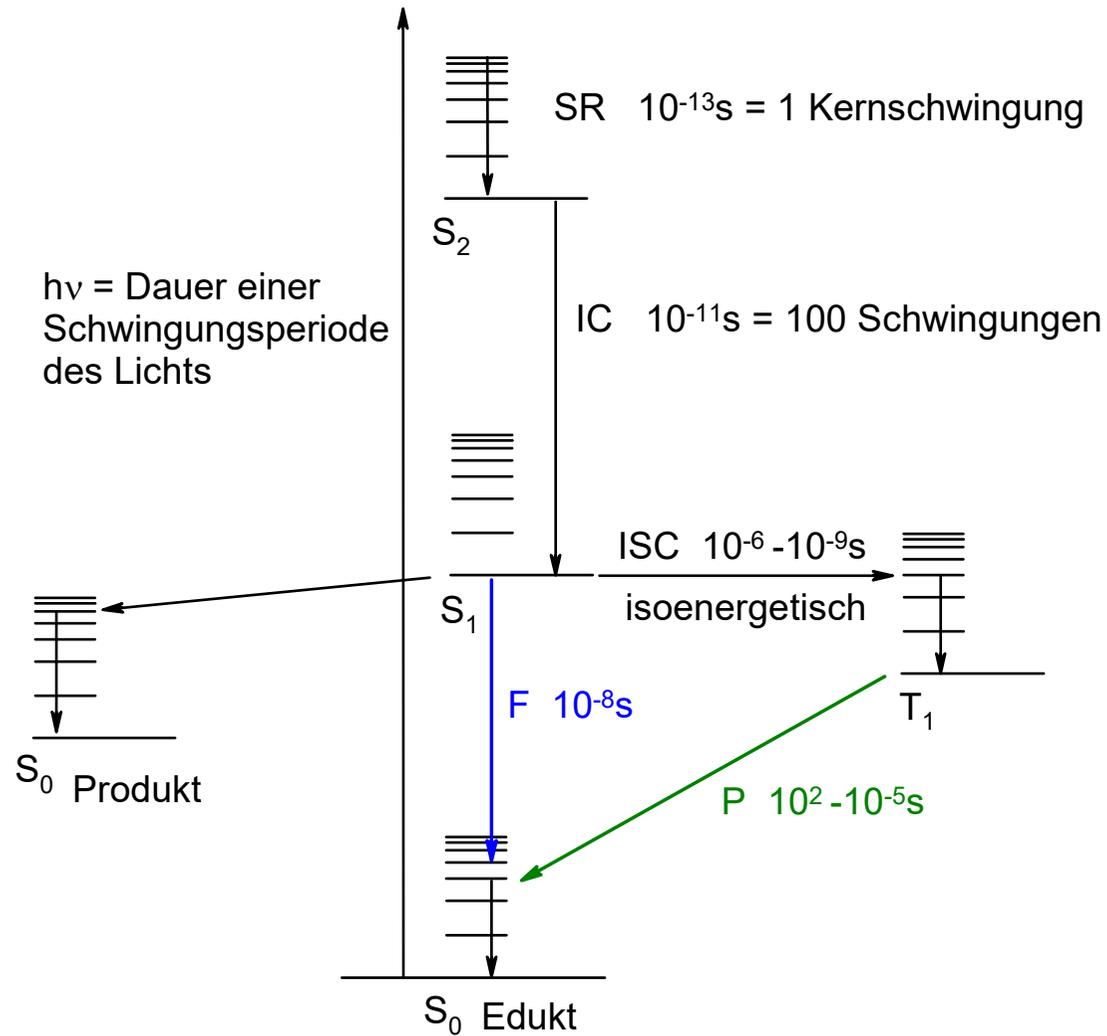
# Photoconversion – Photoisomerisierung (2)

Beispiel für eine Photoreaktion mit einer conical intersection:  
Umwandlung von Norbornadien in Quadricyclan



Norbornadien absorbiert vorwiegend bei 300nm. Da die Sonnenstrahlung aber nur geringe Anteile unterhalb von 400nm aufweist, ist die Effizienz zur Speicherung von Solarenergie begrenzt.

# Jablonski Diagramm



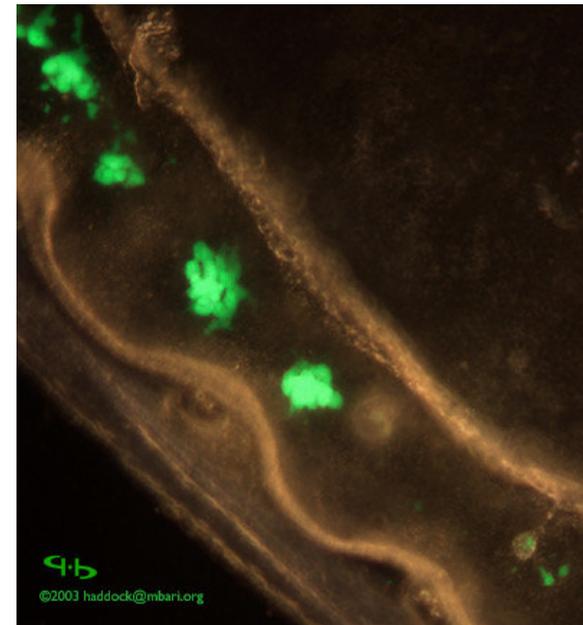
# Lumineszenz (1)

Abgabe der Energie eines angeregten Zustandes als Licht beim Übergang in den Grundzustand. „kaltes Leuchten“

Biolumineszenz:

chemische Reaktionen in lebenden Organismen bei denen Licht erzeugt wird, z.B. bei Glühwürmchen (Luciferase)

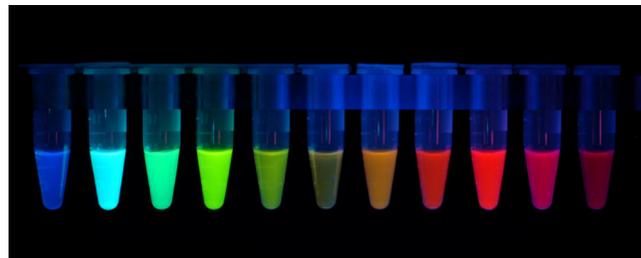
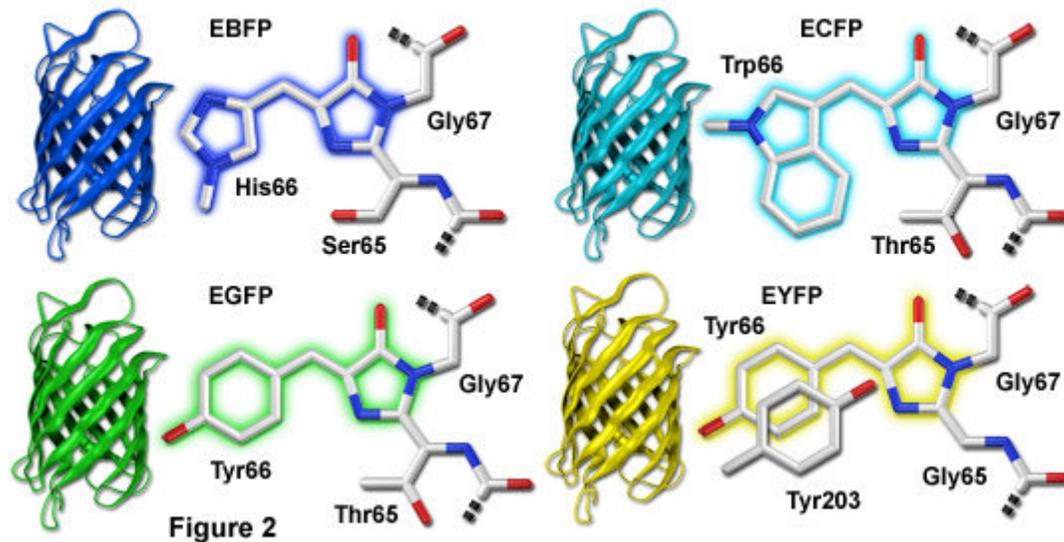
In Tiefseeorganismen und Quallen durch GFP, PYP (Fluoreszenz)



# GFP und ähnliche Proteine

GFP (Green Fluorescent Protein) wird häufig als *tag* an DNA-Sequenzen angehängt. Mutanten oder modifizierte Aminosäuren ermöglichen eine ganze Palette an Farben.

Chromophore Structural Motifs of Green Fluorescent Protein Variants

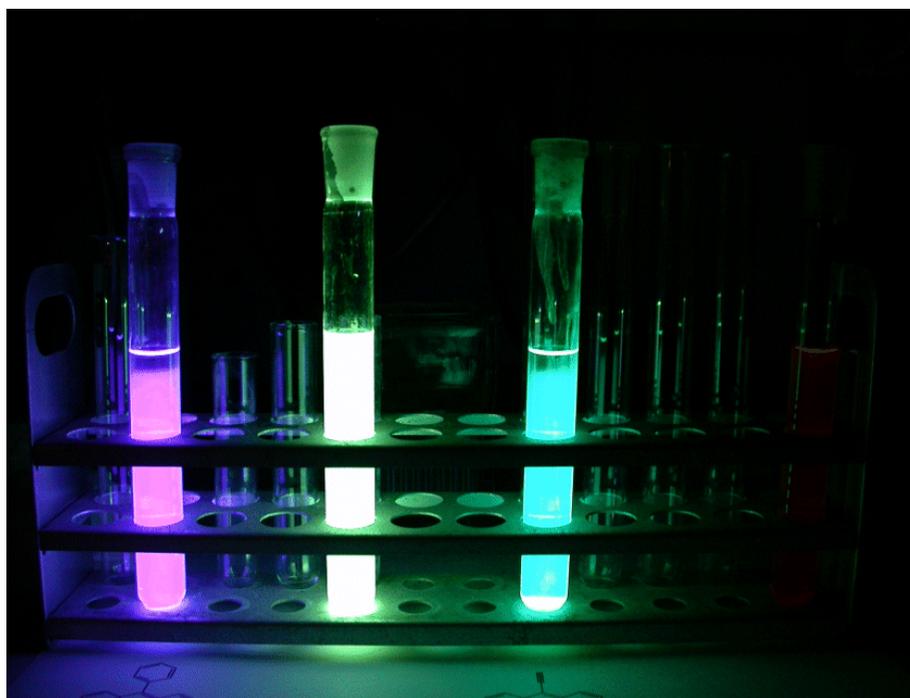


# Lumineszenz (2)

Chemielumineszenz:

Eine vorgelagerte chemische Reaktion erzeugt ein Molekül im angeregten Zustand

z.B. Oxidation von Luminol, Übertragung von Energie auf Farbstoffmoleküle (ermöglicht verschiedene Farben)

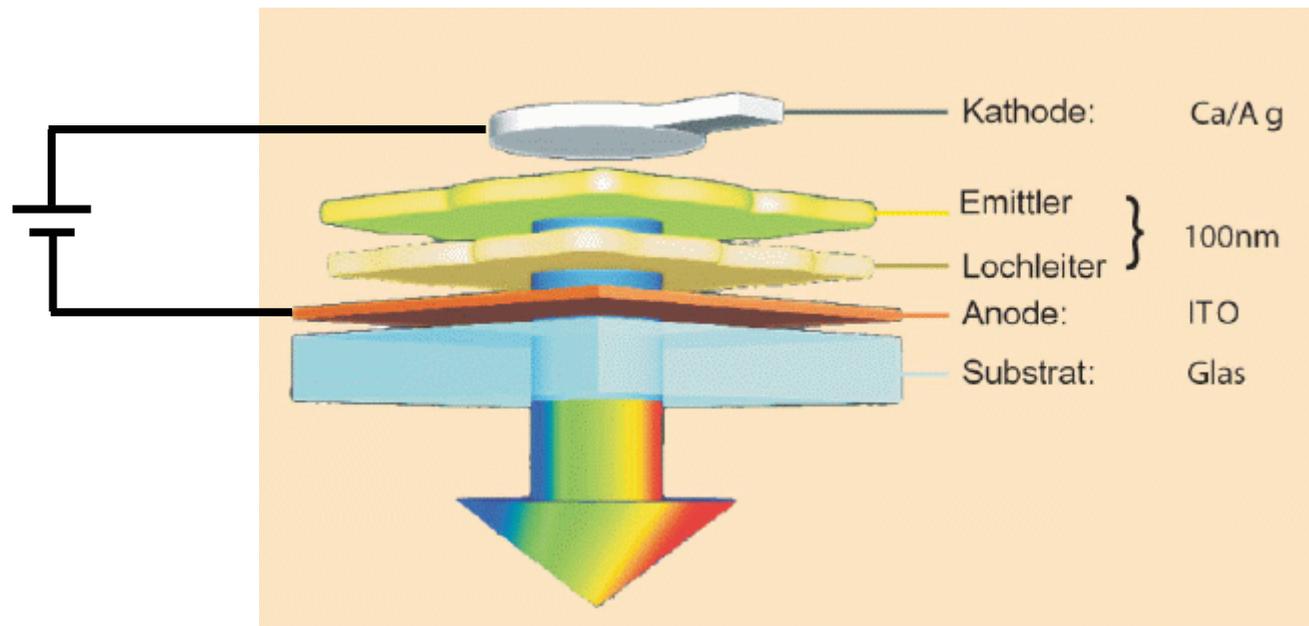


# Lumineszenz (3)

Elektrolumineszenz:

Lichtemission beim Anlegen einer Spannung an eine (organische) Schicht. Elektronen werden durch die elektrische Energie in angeregte Zustände gehoben aus den Fluoreszenz erfolgt.

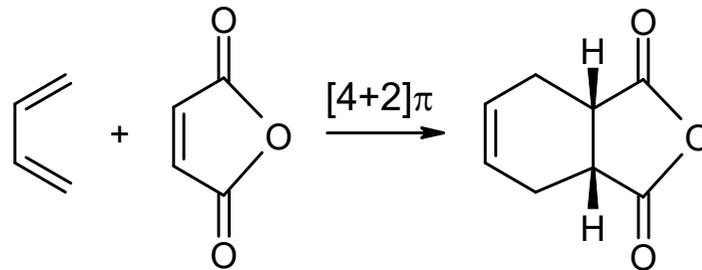
Organische Leuchtdioden (OLED)



Hertel et al. *Chemie i.u. Zeit* **39** (2005) 336.

# Elektrozyklische Reaktionen (1)

Beispiel: Cycloaddition von 1,3-Butadien mit Maleinsäureanhydrid

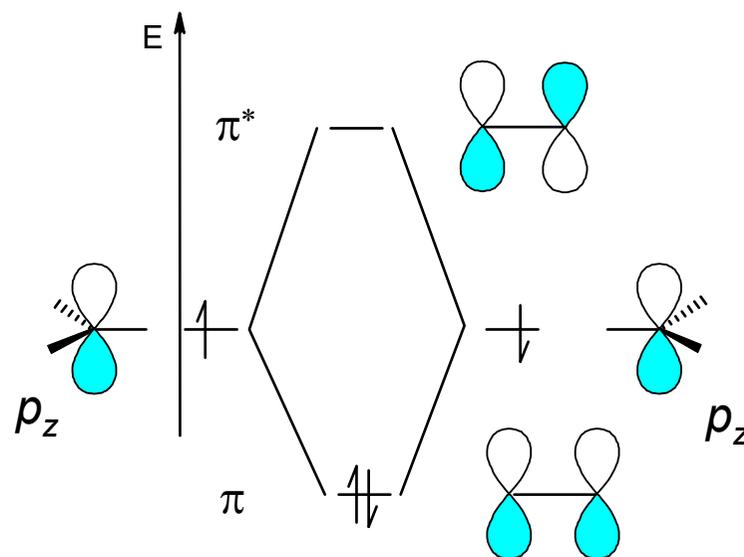


Konzertierte Bindungsumformation. Mehrere kovalente Bindungen werden gleichzeitig verändert.

Gehorchen den sog. Woodward-Hoffmann Regeln und werden durch Wechselwirkung ihrer Grenzorbitale (HOMO, LUMO) gesteuert

# Elektrozyklische Reaktionen (2)

Grenzorbitale von Ethen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



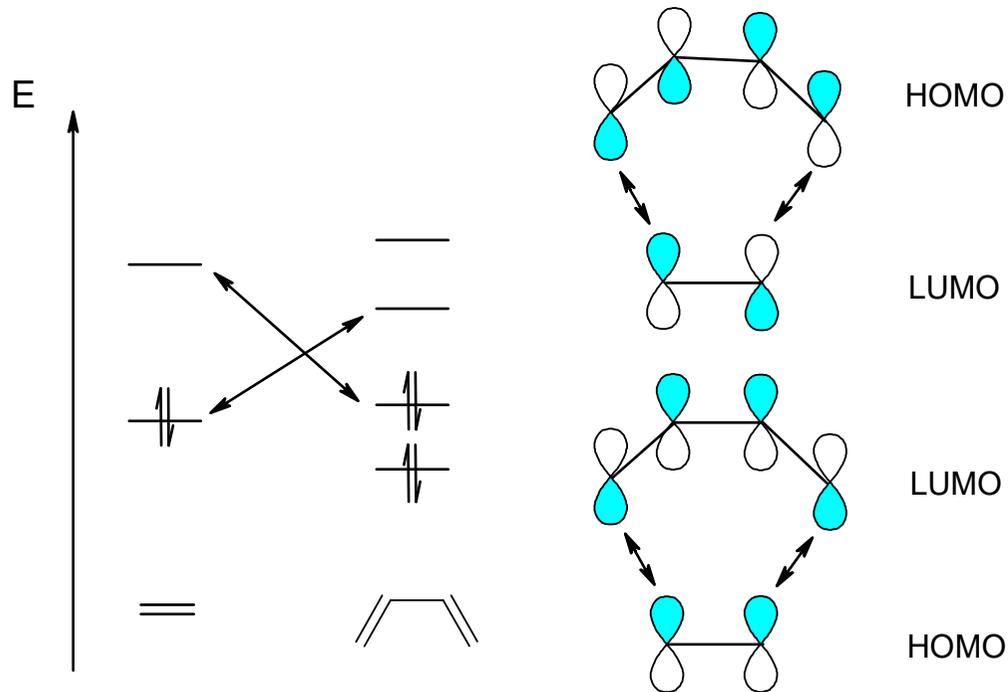
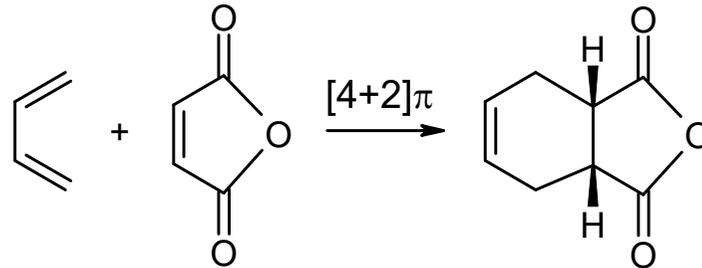
HOMO: Highest Occupied MO

LUMO: Lowest Unoccupied MO

# Elektrozyklische Reaktionen (3)

Wechselwirkung der Grenzorbitale

Beispiel: Cycloaddition von 1,3-Butadien mit Maleinsäureanhydrid



# Zusammenfassung

Alle chemischen (und auch biochemischen) Reaktionen lassen sich in 4 Klassen einteilen:

- Radikalische (führen meist zu unspezifischen Produkten)
- Zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronendichte (überwiegende Mehrheit aller Reaktionen, zahllose Namensreaktionen)
- Elektrozyklische (stereospezifisch, aber nur für Synthese im Labor relevant)
- Photochemische (angeregte Zustände, ungepaarte Elektronen)

Berechnung von Reaktionen:

- Anfangs- und Endzustand, Übergangszustand (Minima und Maximum)
- Reaktionspfad auf der Energiehyperfläche
- Unterschiede zwischen Gasphase, Lösung und enzymatischer Umgebung (Medien stark unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante)
- Behandlung angeregter Zustände erfordert zusätzliche Elektronenkonfigurationen (CI, CASSCF)