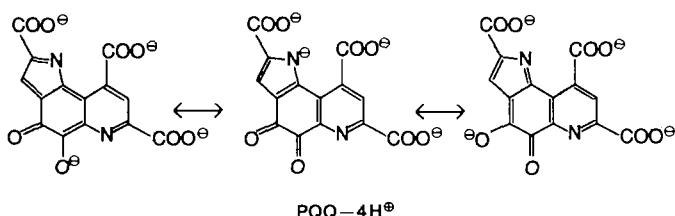


grüne Form des Komplexes **1** Absorptionsmaxima bei 722 nm ($d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{Methoxatin}}$) und 375 nm ($d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{bpy}}$) zeigt (Tabelle 1), verschieben sich diese Werte durch Deprotonierung auf 465 nm und 332 nm. Dies kann durch Destabilisierung der Ruthenium-d-Orbitale bei gleichzeitig stärkerer Destabilisierung der Methoxatin- π^* -Orbitale gemäß Abbildung 2 interpretiert werden.

Die deutliche Erleichterung einer Pyrrolid-Bildung (freies PQQ hat $pK_a \approx 10$)^[1c] lässt sich durch Elektronendelokalisation entsprechend den drei Resonanzformen des deprotonierten Chromophors PQQ – 4 H $^\ominus$ verstehen, wodurch, wie auch in der Semichinon-Stufe^[1c, 7b, 9], ein erheblicher Teil der negativen Ladung zu den metallkoordinierten Sauerstoffzentren gelangt.



Bei PQQ handelte es sich somit um einen „isoambialterdentalen“^[10] Komplexbildner, der nicht nur mit unterschiedlich „harten“ Metallzentren verschiedenartig koordinieren kann, sondern im Zusammenhang damit auch das Säure-Basen- und das Redox-Verhalten stark beeinflusst.

Arbeitsvorschrift

50 mg Methoxatin (0.15 mmol) und 80 mg *cis*-[Ru(bpy) $_2$ Cl $_2$] · 2 H $_2$ O (0.15 mmol) werden in 30 mL Wasser/Ethanol (5:1) gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden 50 mg NH $_4$ PF $_6$ zugegeben; der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol/Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether (4:1) liefert den Komplex **1** in 65 % Ausbeute (73 mg).

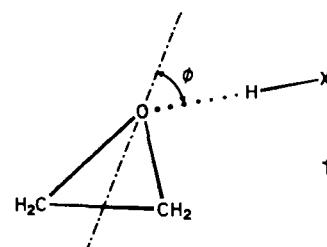
Eingegangen am 19. Juli 1989 [Z 3454]

- [1] a) J. A. Duine, J. Frank, *Trends Biochem. Sci. Pers. Ed.* 6 (1981) 278; b) S. A. Salisbury, H. S. Forrest, W. B. T. Cruse, O. Kennard, *Nature (London)* 280 (1979) 843; c) J. A. Duine, J. Frank, J. A. Jongejan, *Adv. Enzymol.* 59 (1987) 169; d) T. Ishida, M. Doi, K. Tomita, H. Hayashi, M. Inoue, T. Urakami, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6822.
- [2] a) C. L. Lobenstein-Verbeek, J. A. Jongejan, J. Frank, A. Duine, *FEBS Lett.* 170 (1984) 305; b) R. S. Moog, M. A. McGuirl, C. E. Cote, D. M. Dooley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 83 (1986) 8435; c) M. Ameyama, E. Shinagawa, K. Matsushita, K. Takimoto, K. Nakashima, O. Adachi, *Agric. Biol. Chem.* 49 (1985) 3623.
- [3] a) P. R. Sleath, J. B. Noar, G. A. Eberlein, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3328; b) J. A. Jongejan, R. A. van der Meer, J. A. Duine, *Trends Biochem. Sci. Pers. Ed.* 11 (1986) 511.
- [4] C. J. Suckling, *Angew. Chem.* 100 (1988) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 537.
- [5] J. B. Noar, E. J. Rodriguez, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1986) 7199.
- [6] a) J. A. Jongejan, R. A. van der Meer, G. A. van Zuylen, J. A. Duine, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 106 (1987) 365; b) S. Suzuki, T. Sakurai, S. Itoh, Y. Ohshiro, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 592; c) vgl. auch P. F. Knowles, R. W. Strange, N. J. Blackburn, S. S. Hasnain, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 102.
- [7] a) S. Ernst, V. Kasack, C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 425; b) S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1733; c) M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 447.
- [8] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, P. Welkerling, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 431.
- [9] a) R. de Beer, D. van Ormondt, M. A. van Ast, R. Banen, A. Duine, J. Frank, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4491; b) E. J. Rodriguez, T. C. Bruice, D. E. Edmondson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 532.
- [10] A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4448.

Mikrowellenspektroskopische Charakterisierung eines mit „Pulsed-Jet“-Verfahren erzeugten kurzlebigen Chlorwasserstoff-Oxiran-Komplexes**

Von Anthony C. Legon* und Christopher A. Rego

Über den Mechanismus der Halogenwasserstoff(HX)-induzierten Ringöffnung von Oxiran zu 2-Halogenethanol ist von experimenteller Seite bisher wenig bekannt. Für X = Cl wurde berichtet^[11], daß die Gasphasenreaktion bei Raumtemperatur auch bei Einsatz wasserfreier Komponenten und – zur Vermeidung von Oberflächeneffekten – Durchführung in Polypropylengefäßen augenblicklich zur Bildung von 2-Chlorethanol-Nebeln führt. Eine ab-initio-Untersuchung^[2] des Reaktionswegs für X = F legt nahe, daß der erste Schritt die Bildung des Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes **1**(X = F) ist, gefolgt von konzertierter H-F- und O-C-Bindungsspaltung und gleichzeitiger Neubildung von O-H- und C-F-Bindung. Die Wechselwirkung zwischen HF und dem Oxiran-Sauerstoffatom in **1**(X = F) führt nach



diesen Rechnungen zu einer deutlichen Verringerung der zum Bruch der H-F-Bindung erforderlichen Energie. Während ein derartiger Mechanismus in der relativ langsamen Reaktion zwischen Oxiran und HF nicht zu dominieren scheint (2-Fluorethanol entsteht nur als Nebenprodukt^[11]), könnte er für X = Cl zutreffen, wenn die Reaktion in aprotischen, unpolaren Solventien stattfindet (hier gibt es keine Hinweise auf die Anwesenheit von Ionen^[12] oder in der Gasphase durchgeführt wird und Oberflächeneffekte ausgeschlossen werden können).

Selbstverständlich wird bei der ab-initio-Rechnung^[2] die Wechselwirkung eines Paares von Molekülen, die im übrigen isoliert sind, studiert. Es stellt sich daher die Frage, ob es möglich ist, die Wechselwirkung zwischen einem Oxiran- und einem Chlorwasserstoff-Molekül experimentell unter Bedingungen zu untersuchen, die denen der ab-initio-Rechnung entsprechen. Speziell lautet die Frage: Kann **1** (X = Cl) als stabile, aber reaktive Spezies vor einer sich schnell anschließenden Ringöffnung beobachtet und charakterisiert werden?

Wir beschreiben hier die erste Beobachtung und Charakterisierung des in der Gasphase isoliert vorliegenden Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes **1**(X = Cl). Das Rotationsspektrum von **1**(X = Cl) wurde mit einem FT-Mikrowellenspektrometer^[3] (Frequenzbereich 4–18 GHz) aufgenommen, das mit einer bereits von Gutowsky et al. beschriebenen Mischdüse^[4] ausgestattet ist. Das wichtigste Merkmal

* Prof. A. C. Legon^[+], Dr. C. A. Rego
Department of Chemistry, University of Exeter
Stocker Road, GB-Exeter EX4 4QD

^[+] Neue Adresse:

Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, GB-London WC1H 0AJ

** Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. Z. Kisiel für hilfreiche Diskussionen.

dieser Mischdüse ist, daß die beiden Komponenten nicht miteinander in Kontakt treten können bis zu der Stelle, an der sie unabhängig voneinander in die Fabry-Pérot-Absorptionszelle expandieren.

Argon, das ca. 1% Oxiran enthält, wird gepulst durch eine Magnetventilöffnung von 0.7 mm in ein Rohr gepreßt, das in die Meßzelle mündet. Dieses supersonisch expandierte Gas trifft auf eine Mischung aus ca. 5% HCl und 95% Helium, die kontinuierlich durch ein konzentrisches, enges (0.3 mm) Rohr eintritt. Die Zeit zwischen dem Mischvorgang und der kollisionsfreien Expansion der dabei gebildeten Spezies wird auf diese Weise sehr kurz gehalten (< einiger μ s), so daß der Komplex 1 eingefroren wird, bevor eine Ringöffnung eintreten kann. Bei unseren Experimenten wurde nach dem Mischvorgang laut Mikrowellenspektrum kein 2-Chlorethanol^[15] gebildet. Eine genaue Analyse der Daten ergab, daß das beobachtete Rotationsspektrum nur bei Anwesenheit von Oxiran und Chlorwasserstoff erklärbar ist; es wurde dem Grundzustand von 1 zugeordnet.

Das experimentelle Spektrum ist für einen nahezu zylindrischen asymmetrischen Rotor ($\kappa = -0.993$) mit einem einzelnen Cl-Kern ($S = 3/2$) charakteristisch. Die durch diesen Kern hervorgerufene Quadrupol-Hyperfeinstruktur ermöglichte die zweifelsfreie Zuordnung der Rotationsübergänge. Die Analyse mit 33 Hyperfeinlinien von neun μ_a -Übergängen im Spektrum des ^{35}Cl -Isotopomers von 1 nach Standardmethoden ergab die Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 , die Zentrifugalkonstanten A_J , A_{JK} und δ_J sowie die ^{35}Cl -Kernquadrupol-Kopplungskonstanten χ_{aa} , χ_{bb} und χ_{ac} (Tabelle 1). Ebenfalls in Tabelle 1 aufgenommen ist: $P_b = 1/2(I_a + I_c - I_b)$ mit den Trägheitsmomenten I berechnet gemäß $I_b = \hbar/(8\pi^2)B_0$ etc.

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten für den Grundzustand von 1 ($X = \text{Cl}$).

$$\begin{aligned} A_0 &= 15286(20) \text{ MHz} & B_0 &= 2077.3620(9) \text{ MHz} & C_0 &= 2030.4161(9) \text{ MHz} \\ -A_J &= 4.663(9) \text{ kHz} & -A_{JK} &= 11.52(8) \text{ kHz} & -\delta_J &= -0.35(1) \text{ kHz} \\ -\chi_{aa} &= -38.518(5) \text{ MHz} & -\chi_{bb} &= 25.97(2) \text{ MHz} & -\chi_{ac} &= 31.6(4) \text{ MHz} \\ P_b &= 19.34(2) \text{ amu } \text{\AA}^2 \end{aligned}$$

Die spektroskopischen Konstanten in Tabelle 1 ermöglichen eine vorläufige Beschreibung der das Spektrum liefernden Spezies. Daß sich $P_b = \sum_i m_i b_i^2$ nicht signifikant von der entsprechenden Größe für freies Oxiran $P_a = 1/2(I_b + I_c - I_a) = \sum_i m_i a_i^2 = 19.432 \text{ amu } \text{\AA}^2$ ^[6] unterscheidet, ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Trägheitsebene *ac* des Komplexes mit der senkrechten Symmetrieebene von Oxiran (*bc*) zusammenfällt, die HCl-Untereinheit in dieser Ebene liegt und die Oxiran-Geometrie durch die Komplexbildung kaum verändert wird. Dagegen ist die andere Symmetrieebene von Oxiran (*ab*) nicht erhalten geblieben, da sonst A_0 des Komplexes nahezu identisch mit $B_0 = 22120.77 \text{ MHz}$ von freiem Oxiran^[6] sein müßte. Die mit diesen Ergebnissen am besten übereinstimmende Anordnung der beiden Untereinheiten ist in der Darstellung von 1($X = \text{Cl}$) wiedergegeben: HCl ist über eine Wasserstoffbrücke an das Oxiran-Sauerstoffatom gebunden. Zur endgültigen Bestätigung dieses Strukturvorschlags ist eine detaillierte Studie mit Isotopensubstitutionen notwendig. Arbeiten hierzu sind im Gange.

Bei Annahme einer linearen Wasserstoffbrücke O \cdots H \cdots Cl, einer unveränderten r_s -Geometrie von Oxiran^[6] sowie eines unveränderten Abstands r_o im Chlorwasserstoff-Teil^[17] läßt sich die Geometrie von 1($X = \text{Cl}$) durch den Winkel ϕ und den Abstand $r(\text{O} \cdots \text{Cl})$ beschreiben. Eine Anpassung an A_0 , B_0 und C_0 nach der Methode der klein-

sten Fehlerquadrate liefert einen Winkel ϕ von $77.08(2)^\circ$ und einen Abstand $r(\text{O} \cdots \text{Cl})$ von $3.112(3) \text{ \AA}$. Es sei darauf hingewiesen, daß der Wert von ϕ in Einklang ist mit einigen einfachen Regeln, die kürzlich für die Analyse von Winkeln in Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexen aufgestellt wurden^[18]. Nach diesen Regeln sollte die HCl-Untereinheit im Gleichgewichtszustand entlang der Achse eines nicht-bindenden Elektronenpaars am Acceptoratom angeordnet sein. Der Winkel zwischen den nicht-bindenden Elektronenpaaren in Dimethylether beträgt, wie allgemein angenommen wird, $2 \times 54.5^\circ$. Für Oxiran ist ein größerer Winkel zwischen den freien Elektronenpaaren zu erwarten, da der C-O-C-Winkel kleiner ist. Damit sollte der Winkel $\phi > 54.5^\circ$ sein, wie es auch aus dem Rotationsspektrum ermittelt wurde.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Ringöffnungsreaktion in der Gasphase wichtig ist die Lage des H-Atoms in der HCl-Einheit. Ist 1($X = \text{Cl}$) eine reaktive Zwischenstufe in dem Sinne, daß ein beginnender Protonentransfer zum O-Atom und eine gleichzeitige Schwächung der H-Cl-Bindung festzustellen ist? Der Beitrag einer Struktur $\overset{\oplus}{\text{O}} \cdots \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ zur Valence-Bond-Beschreibung von 1 kann qualitativ aus der Größe der ^{35}Cl -Kernquadrupol-Kopplungskonstante in *z*-Richtung der HCl-Untereinheit im Komplex abgeschätzt werden. Für diese Struktur wird ein χ_{zz} ähnlich den $-5.643(4) \text{ MHz}$ erwartet, die für das Ionenpaar $\text{Na}^\oplus \text{Cl}^\ominus$ in der Gasphase beobachtet wurden^[19]. Im freien Cl^\ominus -Ion ist χ notwendigerweise Null.

Der Nullpunktssmittelwert $\chi_{zz} = -53.6 \text{ MHz}$ wird durch Diagonalisierung des vollständigen Cl-Kernquadrupol-Kopplungstensors im Trägheitshauptachsensystem (Tabelle 1) leicht erhalten. Der im Vergleich zu $\chi_0 = -67.62 \text{ MHz}$ im freien HCl-Molekül^[10] betragsmäßig deutlich kleinere χ_{zz} -Wert von 1($X = \text{Cl}$) ist nicht auf einen signifikanten ionischen Beitrag zurückzuführen. Vielmehr tragen sowohl die *z*-Komponente des elektrischen Feldgradienten am Cl-Kern – hervorgerufen durch die Oxiran-Untereinheit – als auch die Nullpunktsschwingung der HCl-Gruppierung zur Reduzierung von χ_{zz} bei. Im verwandten, mit Sicherheit planaren Komplex $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^{35}\text{Cl}$ ^[11], bei dem es keine Hinweise auf einen ionischen Charakter gibt, verändern diese beiden Faktoren den χ_{zz} -Wert von -67.62 auf -53.4 MHz ^[12]. Wenn wir davon ausgehen, daß diese beiden Effekte in 1 ($X = \text{Cl}$) eine im großen und ganzen ähnliche Wirkung wie in $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ haben, können wir auf die Einbeziehung eines ionischen Beitrags $\overset{\oplus}{\text{OH}} \cdots \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ verzichten. Ein weitaus größerer ionischer Beitrag ist dagegen aufgrund der schwächeren H-Br-Bindung für 1($X = \text{Br}$) oder, wenn Oxiran durch das stärker basische Aziridin ersetzt würde, denkbar. Beide Möglichkeiten werden von uns zur Zeit experimentell untersucht.

Eingegangen am 24. Juli,
veränderte Fassung am 15. September 1989 [Z 3461]

- [1] G. Bellucci, G. Berti, R. Bianchini, G. Ingrosso, A. Moroni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1336.
- [2] G. Alagona, E. Scrocco, J. Tomasi, *Theor. Chim. Acta* 51 (1979) 11.
- [3] A. C. Legon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 34 (1983) 275.
- [4] T. D. Klots, T. Emilsson, H. S. Gutowsky, *Symp. Mol. Struct. Spectrosc. Ohio, USA* 1988, Abstract TF2.
- [5] R. G. Azrak, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 5299.
- [6] C. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 976, 1311.
- [7] Für H^{35}Cl ergibt sich $r_o = 1.28387 \text{ \AA}$ aus dem B_0 -Wert von F. C. De Lucia, P. Helminger, W. Gordy, *Phys. Rev. A* 3 (1971) 1971.
- [8] A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 467.
- [9] F. H. de Leeuw, R. van Wachem, A. Dymanus, *Symp. Mol. Struct. Spectrosc. Ohio, USA* 1969, Abstract R5.
- [10] E. W. Kaiser, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1686.
- [11] A. C. Legon, D. J. Millen, *Proc. R. Soc. London A* 417 (1988) 21.
- [12] A. C. Legon, L. C. Willoughby, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 449.