

# Elektronentransfer zwischen kovalent verknüpften Porphyrin- und Chinoneinheiten: Synthese, magnetische Resonanz- und Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie\*\*

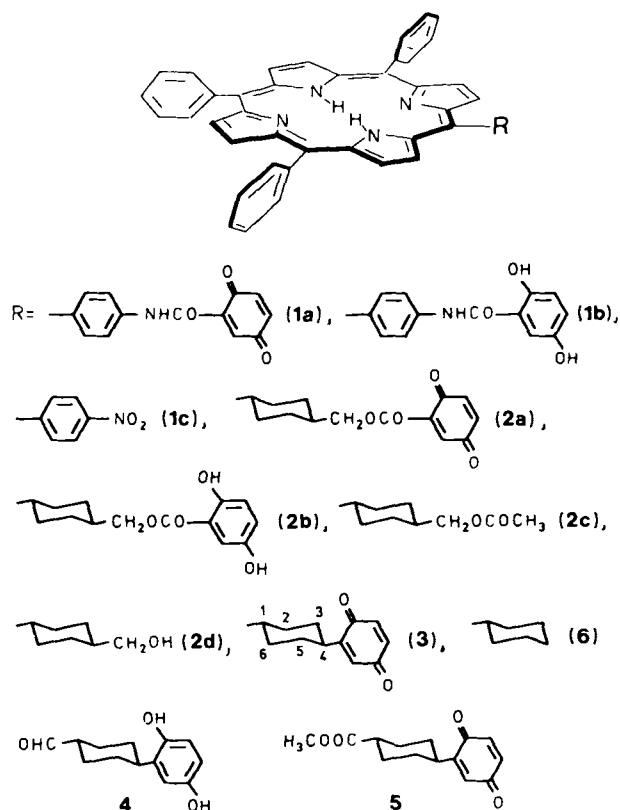
Von Jörg von Gersdorff, Martina Huber, Heike Schubert, Dominique Niethammer, Burkhard Kirste, Martin Plato, Klaus Möbius\*, Harry Kurreck\*, Rainer Eichberger, Reinhard Kietzmann und Frank Willig\*

Kovalent mit Porphyrin verknüpfte Chinone eignen sich als biomimetische Modelle für das Studium der lichtinduzierten Ladungstrennung im Primärprozeß der Photosynthese mit Hilfe spektroskopischer Methoden und Elektronentransfer (ET)-Theorien<sup>[1]</sup>.

Wir haben die über bewegliche Brücken mit Porphyrin verknüpften Chinone **1a** und **2a**, das weitgehend starre Porphyrinchinon **3** sowie dessen Fragmente **5** und **6** synthetisiert. Die funktionalisierten Porphyrine **1c** und **2d** wurden durch Kondensation von Pyrrol, Benzaldehyd und *p*-Nitrobenzaldehyd bzw. 4(e)-(Hydroxymethyl)cyclohexan-(e)-aldehyd in siedender Propionsäure und anschließende chromatographische Aufarbeitung erhalten (**6** wurde analog mit Cyclohexanaldehyd dargestellt). Der 4-(Hydroxymethyl)cyclohexanaldehyd war durch einfache Tosylierung<sup>[2]</sup> von 1(e),4(e)-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan und nachfolgende Oxidation des Tosylats mit DMSO<sup>[3]</sup> zugänglich. Zur Synthese von **1b** wurde **1c** nach Reduktion der Nitrogruppe mit SnCl<sub>2</sub>/HCl in Gegenwart von 2-Ethoxy-1,2-dihydrochinolin-1-carbonsäureethylester (EEDQ)<sup>[4]</sup> mit acetylierter Gentisinsäure umgesetzt. **1b** bildete sich nach Entfernen der Schutzgruppen mit methanolischer HCl. Verbindung **2b** wurde durch Veresterung von **2d** mit acetyliertem Gentisinsäurechlorid und anschließende Schutzgruppenabspaltung (siehe oben) erhalten. Die Oxidation zu den Porphyrinchinonen **1a** und **2a** erfolgte jeweils unmittelbar vor der Messung mit aktiviertem PbO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>.

Zur Synthese von **5** wurde 1,4-Cyclohexandicarbonsäuremonomethylester mit *p*-Benzochinon durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/AgNO<sub>3</sub><sup>[6]</sup> oxidativ-decarboxylierend verknüpft. Nach Umsetzung von **5** mit Natriumdithionit zum entsprechenden Hydrochinon war der Aldehyd **4** durch Reduktion der Estergruppe mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH)<sup>[7]</sup> zugänglich. Kondensation von **4** mit Pyrrol und Benzaldehyd in siedender Propionsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff ergab nach chromatographischer Aufarbeitung direkt das Porphyrinchinon **3**. Die Porphyrinderivate (Endausbeuten 2–4%) wurden mit Zinkacetat in Methanol/Chloroform metalliert.

Da die ET-Geschwindigkeiten wesentlich von der geometrischen Anordnung von Donor, Brücke und Chinon mitbestimmt werden, haben wir die Vorzugskonformationen durch NMR-Messungen (NOE) an den Fragmenten Zn-6



und Cyclohexylbenzochinon sowie durch Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Messungen<sup>[8]</sup> an den entsprechenden Radikalanionen ermittelt. Für Zn-6 wurden starke Kern-Overhauser-Effekte (9–16%) zwischen dem Cyclohexylproton in Position 1 bzw. den axialen Protonen in Position 2 und 6 und den benachbarten Pyrrolprotonen (bei  $\delta = 9.83$ ) beobachtet. Die daraus folgende Anordnung der beiden Ringebenen senkrecht zueinander ergibt sich auch aus den Hyperfeinkopplungskonstanten (HFC; alle < 2 MHz) des Radikalkations von Zn-6 (AgClO<sub>4</sub>/Iod-Oxidation, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[9]</sup>) mit Hilfe der Heller-McConnell-Beziehung<sup>[10]</sup>. Bei 2-Cyclohexyl-1,4-benzochinon wurde ein beträchtlicher NOE (10%) zwischen den axialen Protonen in Position 2 und 6 und dem benachbarten Chinonproton beobachtet, was auf eine Vorzugskonformation mit dem Proton in Position 1 in der Nähe des Sauerstoffatoms schließen läßt. Aus der HFC (3.2 MHz) des korrespondierenden Protons des Cyclohexylsubstituenten im Radikalanion von **5** (Benzoin-Reduktion, Trimethylbenzylammoniumhydroxid, Isopropanol) ergibt sich durch Vergleich mit der Methyl-HFC des entsprechenden Methylsemichinon-Radiakalanions (5.6 MHz) ein (mittlerer) Diederwinkel von ca. 60°<sup>[10]</sup>. RHF-INDO/SP-Rechnungen<sup>[11]</sup> ergaben für das Radikalkation von Mg-6<sup>[12]</sup> ein Energieminimum bei annähernd senkrechter Anordnung von Porphyrin- und Cyclohexanebene. Dagegen wurden für das Radikalanion des Cyclohexylchinons mehrere flache lokale Energieminima vergleichbarer Tiefe erhalten; die beste Übereinstimmung mit der gemessenen HFC wurde für einen Diederwinkel von ca. 70° gefunden.

Für die Verbindung **3**, die sich durch eine relativ starre Konformation auszeichnet, wurden die Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ET}$  abgeschätzt<sup>[13]</sup>. Der Quotient aus  $k_{ET}$ -Werten für die Ladungstrennung (LS) und die Ladungsrekombination (LR) ist ein Maß für die Effizienz des Separationsprozesses und damit auch ein Maß für die Eignung von Donor(D)-Acceptor(A)-Komplexen als Mo-

[\*] Prof. Dr. K. Möbius, Dr. M. Plato  
Freie Universität, Institut für Molekülphysik  
Arnimallee 14, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. H. Kurreck, Dipl.-Chem. J. von Gersdorff, Dr. M. Huber[\*],  
Dipl.-Chem. H. Schubert, Dipl.-Chem. D. Niethammer,  
Priv.-Doz. Dr. B. Kirste  
Freie Universität, Institut für Organische Chemie  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. F. Willig, Dr. R. Eichberger, Dr. R. Kietzmann  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33

[\*] Gegenwärtige Adresse:  
University of California San Diego, Department of Physics B-019  
La Jolla CA 92093 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 337 und Normalverfahren) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

dellsysteme für die Primärprozesse der Photosynthese. Für nichtadiabatischen Elektronentransfer gilt<sup>[14]</sup>:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \cdot F \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $\hbar = h/2\pi$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $V_{DA}$  das elektronische Wechselwirkungs-Matrixelement zwischen D und A sowie  $F$  der thermisch gemittelte Franck-Condon-Faktor. Die explizite Berechnung von  $V_{DA}$ <sup>[15]</sup> ermöglicht es, den Einfluß des Abstands und der Orientierung von D und A sowie den Einfluß der MO-Koeffizienten in den Grenzoritalen von D und A auf  $k_{ET}$  zu untersuchen<sup>[16]</sup>.  $V_{DA}$  wurde für eine senkrechte Anordnung der mittleren Cyclohexanebene zur Porphyrinebene für mehrere Orientierungen des Chinons berechnet<sup>[13]</sup>.

Der Quotient  $V_{DA}(LS)/V_{DA}(LR)$  beträgt für die beiden Anordnungen des Chinons senkrecht zur mittleren Cyclohexanebene 0.82 bzw. 1.06 (Diederwinkel  $\pm 90^\circ$ ), für nicht-orthogonale Orientierungen wird der Quotient  $\ll 1$ . Dieses für eine biomimetische Modellverbindung ungünstige Verhältnis [erwünscht wäre in Analogie zu den Photosynthese-Primärprozessen  $k_{ET}(LS) \gg k_{ET}(LR)$ , was z. B. durch  $V_{DA}(LS) \gg V_{DA}(LR)$  realisierbar wäre] ist vorwiegend auf den großen MO-Koeffizienten des HOMOs an der Verknüpfungsstelle des Porphyrins mit dem Cyclohexan zurückzuführen, durch den  $k_{ET}(LR)$  vergrößert wird<sup>[13]</sup>.

Die Effizienz der Ladungstrennung wird durch das Produkt aus  $V_{DA}(LS)/V_{DA}(LR)$  und dem Quotienten der Franck-Condon-Faktoren,  $F(LS)/F(LR)$ , bestimmt. Eine Abschätzung nach dem klassischen Ansatz von Marcus et al.<sup>[17]</sup> zeigt, daß  $F(LS)/F(LR)$  das für biomimetische Modelle ungünstige Verhältnis  $V_{DA}(LS)/V_{DA}(LR)$  kompensieren kann. Die experimentelle Überprüfung dieser Vorhersage wird erst durch Messung von  $k_{ET}(LR)$  in Verbindung mit den im folgenden beschriebenen Messungen von  $k_{ET}(LS)$  möglich sein.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Ladungstrennung wurden durch Pikosekunden-Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Dazu wurden Fluoreszenzabklingkurven mit zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung<sup>[18]</sup> oder mit einer Synchroscan-Streak-Kamera<sup>[19]</sup> aufgenommen<sup>[20]</sup>. Bei Zn-1b, 2b, Zn-2b, Zn-2c und Zn-6 nimmt die Fluoreszenzintensität über mehr als fünf Lebensdauern monoexponentiell ab. Variiert man den Substituenten in der *meso*-Position, hat das keinen meßbaren Einfluß auf die Abklingkurve. Der Einbau von Zink in die metallfreien Verbindungen bewirkt dagegen eine drastische Verkürzung der Lebensdauer, da das Intersystem Crossing dann zum dominierenden Zerfallskanal wird<sup>[21]</sup>. Beide Ergebnisse stimmen mit stationären Messungen der Fluoreszenzausbeute<sup>[22]</sup> überein.

Für den Singulettanregungszustand der Porphyrinchinone,  $^1P^*$ , öffnet sich ein weiterer Zerfallskanal, wenn ein Elektron (mit  $k_{ET}$ ) auf das Chinonfragment übertragen werden kann. Die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von  $^1P^*$  ist dann  $k = \tau^{-1} + k_{ET}$ , wobei  $\tau$  die Lebensdauer der analogen Verbindung mit Hydrochinon- statt Chinonrest ist. Die Abklingkurve von Zn-2a unterscheidet sich deutlich von denen der Verbindungen mit Hydrochinonrest (Zn-2b) bzw. ohne Chinonrest (Zn-2c, Zn-6).

Die  $k_{ET}$ -Werte (Tabelle 1) werden erwartungsgemäß mit zunehmender Länge der Brücke zwischen Porphyrin und Chinon kleiner. Sie sind auch gut mit Daten ähnlicher Porphyrinchinon-Komplexe vereinbar<sup>[23]</sup>. Für das relativ starre Zn-3 ist ein Vergleich zwischen der gemessenen ET-Geschwindigkeitskonstante und dem berechneten  $k_{ET}(LS)$  mit den aus den ENDOR-Daten erhaltenen Strukturinformationen möglich. Die berechneten Werte für  $V_{DA}(LS)$  variieren für verschiedene Konformationen (Diederwinkel) vergleich-

barer Energie zwischen  $0.2 \times 10^{-3}$  und  $3.9 \times 10^{-3}$  eV. Für die Konformation mit einem Diederwinkel von  $70^\circ$  (siehe oben) ergibt sich  $V_{DA}(LS) = 2.4 \times 10^{-3}$  eV. Mit diesem Wert und den Parametern  $\Delta G^\circ$  und  $\lambda$ <sup>[17]</sup> erhält man für  $T = 293$  K nach den Gleichungen (1) und (2)<sup>[17]</sup>  $k_{ET}(LS) = 5.7 \times 10^{10}$  bzw.  $9.9 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  für  $\lambda = 0.62$  bzw.  $0.9$  eV in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten ET-Geschwindigkeitskonstante von  $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gemessene Fluoreszenzlebensdauern  $k^{-1}$  und Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ET}$  (Raumtemperatur).

Verbindung	$k^{-1}$	$k_{ET} [\text{s}^{-1}]$
Zn-1a	253 ps	$3.4 \times 10^9$
Zn-1b	1.7 ns	—
2a	500 ps	$1.9 \times 10^9$
2b	7.3 ns	—
Zn-2a	275 ps	$3.0 \times 10^9$
Zn-2b	1.8 ns	—
Zn-2c	1.8 ns	—
3	107 ps	$9.2 \times 10^9$
Zn-3	25 ps	$40.0 \times 10^9$
Zn-6	1.8 ns	—

Fazit: Für eine effiziente Ladungstrennung in kovalent mit Porphyrin verknüpften Chinonen sollten der MO-Koeffizient im HOMO des Porphyrins an der Verknüpfungsstelle möglichst klein und die Orientierung des Chinons zur Cyclohexanbrücke möglichst orthogonal sein.

Eingegangen am 19. Januar 1990 [Z 3748]

- [1] Siehe beispielsweise S. Boxer, *Biochim. Biophys. Acta* 726 (1983) 265; T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehmann, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* 307 (1984) 630; A. R. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6090; J. L. Sessler, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* 99 (1987) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 678; M. R. Wasielewski in M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer, Part A*, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 161; D. Gust, T. A. Moore, *Science (Washington D. C.)* 244 (1989) 35.
- [2] G. A. Haggis, L. N. Owen, *J. Chem. Soc.* 1953, 404.
- [3] N. Kornblum, W. J. Jones, G. J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4113.
- [4] B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.
- [5] R. Kuhn, I. Hammer, *Chem. Ber.* 83 (1950) 413.
- [6] N. Jacobsen, K. Torssell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 763 (1972) 135.
- [7] L. I. Zakharkin, L. P. Sorokina, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 37 (1967) 525; *Zh. Obshch. Khim.* 37 (1967) 561.
- [8] ENDOR-Methode siehe K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, *Phys. Rep.* 87 (1982) 171; H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173; *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Weinheim 1988.
- [9] H. J. Shine, A. G. Padilla, S.-M. Wu, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4069.
- [10] C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1535.
- [11] M. Plato, E. Tränkle, W. Lubitz, F. Lendzian, K. Möbius, *Chem. Phys.* 107 (1986) 185; M. Plato, W. Lubitz, F. Lendzian, K. Möbius, *Isr. J. Chem.* 28 (1988) 109.
- [12] Mg wurde anstelle von Zn in den MO-Rechnungen verwendet, um Komplikationen in der INDO-Parametrisierung zu vermeiden<sup>[13]</sup>.
- [13] M. Huber, *Dissertation*, Freie Universität Berlin 1989.
- [14] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.
- [15] Siehe beispielsweise P. Siders, R. J. Cave, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5613; H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8068; B. A. Leland, A. R. Joran, P. M. Felker, J. J. Hopfield, A. H. Zewail, P. B. Dervan, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5571; G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *ibid.* 90 (1986) 3673; L. Otha, G. L. Closs, K. Morokuma, N. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1319; M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk in M. Gouterman, P. M. Rentzepis, K. D. Straub (Hrsg.): *Porphyrins - Excited States and Dynamics*, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1986, S. 154; R. J. Cave, P. Siders, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1436; H. Heitele, M. E.

Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* **134** (1987) 273; A. M. Oliver, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *ibid.* **150** (1988) 366.

- [16] Für 3 wurde  $V_{DA}$  mit dem MO-Verfahren RHF-INDO[11] in Analogie zu einem Konzept berechnet, mit dem kürzlich  $V_{DA}$  für die primären ET-Schritte in der bakteriellen Photosynthese aus den Atomkoordinaten der beteiligten Pigmente [vgl. H. Michel, O. Epp, J. Deisenhofer, *EMBO J.* **5** (1986) 2445] bestimmt wurde: M. Plato, K. Möbius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7279. Im Unterschied zu den Pigmenten der Photosynthese sind D und A in Zn-3 über die Cyclohexandiylbrücke kovalent verknüpft. Der Einfluß der Brücke auf die Elektronenstruktur von D und A wurde in den MO-Rechnungen berücksichtigt.

- [17] Nach Marcus et al. [14] gilt:

$$F = (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} \exp[-(\lambda + \Delta G^\circ)^2 / (4\lambda k_B T)] \quad (2)$$

Hierin bedeuten  $\lambda$  die totale Reorganisationsenergie,  $\Delta G^\circ$  die freie Standardreaktionsenthalpie,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur.  $\Delta G^\circ$ -Werte wurden für die Ladungstrennung und Ladungsrekombination aus den cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentialen von Zn-6 und 5 und der Energie des ersten Singulettanregungszustandes  $E_{00}$  von Zinktetraphenylporphyrin [ $E_{00} = 2.1$  eV, vgl. M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5043] zu  $\Delta G^\circ(\text{LS}) = -0.84$ ,  $\Delta G^\circ(\text{LR}) = -1.26$  eV abgeschätzt [13]. Bei der Abschätzung von  $\lambda = \lambda_i + \lambda_o$  [ $\lambda_i$  ist die interne Reorganisationsenergie infolge Geometrieänderungen der reagierenden Porphyrine (P) und Chinone (Q),  $\lambda_o$  die äußere Reorganisationsenergie durch Änderungen im umgebenden Medium] wurde  $\lambda_i$  vernachlässigt, da die durch lichtinduzierte Ladungstrennung verursachten Geometrieänderungen zwischen den Zuständen  $^1\text{P}^*\text{Q}$  und  $\text{P}^{*+}\text{Q}^{-}$  als klein angesehen werden können [13, 23]; vgl. auch M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985) 1080.  $\lambda_o$  wurde nach Marcus [R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 966] unter Verwendung von Geometriedaten ( $r_P = 6$ ,  $r_Q = 4$ ,  $r_{PQ} = 10.6$  Å) sowie den dielektrischen Daten des Lösungsmittels  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $n_D = 1.42$ ,  $\epsilon = 9.08$ ) zu  $\lambda_o = 0.62$  eV abgeschätzt [13]. Mit diesen  $\Delta G^\circ$ - und  $\lambda$ -Werten liefert Gleichung (2)  $F(\text{LS})/F(\text{LR}) = 320$ . Dieser Wert ist als obere Grenze anzusehen, da die Abnahme von  $F$  in der „inverted region“ ( $-\Delta G_o > \lambda$ ) nach Untersuchungen an vergleichbaren Systemen [vgl. J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 4358] wesentlich schwächer ist, als nach Gleichung (2) vorhergesagt wird. Zum Vergleich mit dem hier berechneten Wert von  $\lambda$  kann ein experimentell bestimmter Wert von  $\lambda = 0.9$  eV herangezogen werden, der von M. R. Wasielewski et al. (siehe oben) aus Messungen der transienten Absorption für Porphyrinquinone mit vergleichbar großem Mittelpunktstand  $r_{PQ}$  wie für Zn-3 gewonnen wurde. Mit diesem  $\lambda$  wird  $F(\text{LS})/F(\text{LR}) = 4$ .

- [18] T. Murao, I. Yamazaki, K. Yoshihara, *Appl. Opt.* **21** (1982) 2297.  
[19] R. Eichberger, F. Willig, W. Storck, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **175** (1989) 19.  
[20] Es wurde repetitiv mit Laserpulsen (6 ps Halbwertsbreite,  $< 10^{10}$  Photonen pro Puls) bei 590 nm und einer Repetitionsfrequenz von 800 kHz bei der zeitaufgelösten Photonenanzählung und 4 MHz bei der Messung mit der Streak-Kamera angeregt. Die erste Meßmethode mit 40 ps scheinbarer Laserpulsbreite wurde angewendet, wenn die kleinste Zeitkonstante der Abklingkurve größer als 150 ps war. Bei schnellerem Abklingen der Zerfallskurven wurde die zweite Meßmethode mit je nach Integrationszeit 15–25 ps scheinbarer Laserpulsbreite eingesetzt.  
[21] J. A. Schmidt, A. R. McIntosh, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, J. K. Hurley, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1733.  
[22] P. G. Seybold, M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **31** (1969) 1.  
[23] M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, J. R. Bolton, J. A. Schmidt, A. Weedon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82** (1986) 2305; J. A. Schmidt, A. Siemiarz, A. C. Weedon, J. R. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6112; J. A. Schmidt, J. Y. Lin, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **85** (1989) 1027.

## Die Monofluoroxonium(0)-hexafluorometallate(vi) $\text{H}_2\text{OF}^+\text{MF}_6^-$ (M = As, Sb) \*\*

Von Rolf Minkwitz\* und Gabriele Nowicki

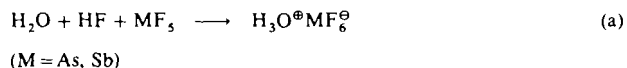
Die protonierte hypofluorige Säure  $\text{H}_2\text{OF}^+$  ist isoelektro-nisch mit dem kürzlich hergestellten Monofluorammin

[\*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. G. Nowicki  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 50 05 00, D-4600 Dortmund 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

$\text{H}_2\text{NF}^{[1]}$ . Für das Kation  $\text{H}_2\text{OF}^+$  ergaben ab-initio-Rechnungen eine  $C_s$ -Symmetrie mit den Parametern  $d(\text{OF}) = 144$ ,  $d(\text{OH}) = 96$  pm,  $\angle(\text{HOH}) = 108$ ,  $\angle(\text{FOH}) = 120^\circ$  [2]. Sie stimmen mit den durch Mikrowellenspektroskopie bestimmten Werten der entsprechenden Parameter von  $\text{H}_2\text{NF}^{[3]}$ , mit Ausnahme des FOH-Winkels ( $\angle(\text{FNH}) = 101^\circ$ ), befriedigend überein.

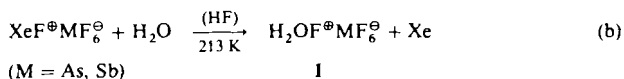
Eine Synthese von Monofluoroxonium(0)-Salzen  $\text{H}_2\text{OF}^+\text{MF}_6^-$  in Analogie zu der der Hydroniumsalze [4] gemäß (a) durch Protonierung von HOF im wäßrig sauren



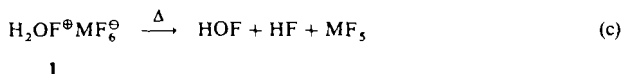
Milieu gelingt nicht [5]. Es erfolgt vielmehr ein Zerfall in  $\text{H}_2\text{O}_2$  und HF, da das Proton wegen der Polarität  $\text{HO}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$  am Fluor angreift [5]. Auch bei der direkten Fluorierung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu HOF und HF werden keine Hinweise auf ein  $\text{H}_2\text{OF}^+$ -Ion erhalten [5]. Gleiches gilt für die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{XeF}_2$  zu  $\text{O}_2$ , HF und Xe [6].

$\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$ -Salze haben ein hohes Oxidationspotential. Dennoch sind sie sehr selektive Fluorierungsmittel [7–10], weil die Reaktionen mit ihnen in wasserfreiem HF bei 195 K noch äußerst moderat ablaufen. Dadurch können auch temperaturempfindliche Produkte hergestellt werden.

Durch Fluorierung von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  [Gl. (b)] entstehen nahezu quantitativ die schwach rötlichen Salze 1.



Beide Salze sind in geschlossenen Gefäßen bei 233 K einige Wochen und bei Raumtemperatur bis zu 2 h unzersetzt haltbar. In einer Hochvakuumapparatur können jedoch bereits bei 223 K HOF ( $v(\text{OH})$  3540 s,  $\delta(\text{HOF})$  1361 m,  $v(\text{OF})$  890  $\text{ms cm}^{-1}$ ) und HF in einer Inertgasmatrix einkondensiert und nachgewiesen werden [11] [Gl. (c)].  $\text{SbF}_5$  bleibt bei dieser Temperatur im Reaktionsgefäß zurück.



Hiermit übereinstimmend werden massenspektrometrisch (EI, 30 eV) folgende Fragmente beobachtet:  $m/z$  (%) 36(2.8)  $\text{HOF}^+$ , 32(32.8)  $\text{O}_2^+$ , 20(10)  $\text{HF}^+$ , 19(3.6)  $\text{F}^+$ , 18(100)  $\text{H}_2\text{O}^+$ , 17(14.3)  $\text{OH}^+$ . Diese Fragmente einschließlich ihrer Intensitäten sind charakteristisch für  $\text{HOF}^{[12]}$ .

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1 in HF bei 213 K ergibt für beide Salze:  $\delta(^1\text{H})$  (300 MHz,  $\text{CH}_4$  als externer Standard) = 8.06 (als Schulter neben dem Lösungsmittelsignal bei  $\delta = 7.47$ );  $\delta(^{19}\text{F})$  (282 MHz,  $\text{F}_2$  als externer Standard) = – 490.9 (breites, nicht aufgespaltenes Signal) [13]. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale der Anionen werden bei  $\delta = -480.7$  ( $\text{AsF}_6^-$ ) und – 534.9 ( $\text{SbF}_6^-$ ) beobachtet.

Die Zuordnung der Schwingungen im  $\text{H}_2\text{OF}^+$ -Ion gemäß Tabelle 1 ergibt sich zwanglos durch Vergleich mit der Zuordnung bei  $\text{H}_2\text{NF}$ , die durch Rechnungen gesichert ist [1]. Nur die Lage von  $v_s(\text{OH}) > v_{as}(\text{OH})$  ist nicht zweifelsfrei. Sie basiert lediglich auf den Intensitätsunterschieden der Banden im IR-Spektrum. Wegen der großen Halbwertsbreiten der Schwingungsbanden (Abb. 1) sind jedoch starke, die Intensitäten beeinflussende H-Brückenbindungen zwischen den Ionen anzunehmen. Diese Wechselwirkungen stehen auch einer Kraftfeldberechnung entgegen, obwohl ausreichend Isotopendaten gemessen wurden. Alle Frequenzverschiebungen der Isotopomere liegen in den nach der Produktregel zu erwartenden Bereichen [14].