

Teil dadurch hervorgerufen wird, daß Dien und Dienophil innerhalb desselben Hohlraumes konzentriert werden, und zum Teil dadurch, daß die Aktivierungsenergie reduziert ist, wenn die Edukte einmal gebunden sind. Im Gegensatz dazu entspricht die größere Aktivierungsenergie der *endo*-Hinreaktion (Tabelle 1) innerhalb des Hohlraums einer effektiven Molarität von 0.2 M. Da diese effektive Molarität größer als die Konzentration der freien Substrate ist, läßt sich eine makroskopische Beschleunigung der *endo*-Hinreaktion wegen der hohen Konzentration der Substratpaare im Hohlraum des Trimers voraussagen. Diese kann jedoch experimentell nicht beobachtet werden, weil die *exo*-Reaktion überwiegt.

Eine Konsequenz dieser energetischen Situation ist, daß das Trimer die Umlagerung des *endo*-Adduktes in sein *exo*-Isomer nachhaltig begünstigt: Die Rückreaktion wird nur unwesentlich verlangsamt, aber sobald Dien und Dienophil (sehr verdünnt) erzeugt worden sind, binden sie innerhalb des Hohlraums und reagieren zum *exo*-Addukt. Daher wandelt sich das *endo*-Addukt in einer 0.9 mm Lösung in Abwesenheit des Trimers innerhalb von Stunden in das weitgehend dissoziierte Dien-Dienophil-Paar um, während es in Gegenwart des Trimers innerhalb von 100 Stunden statt dessen zu etwa 55% ins *exo*-Addukt umgewandelt wird.

Trimer 1 ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu Enzymmimetica, denn seine Hauptfunktion ist die Erkennung und Orientierung der Reaktanten – Schritte, die von der eigentlichen Reaktion entkoppelt sind; man sollte in der Lage sein, viele reaktive Paare lediglich durch Veränderungen der Stellung der Substituenten am Dien und Dienophil zusammenzubringen. Die Fähigkeit von 1, Acyltransferreaktionen zu katalysieren, ist bereits beschrieben worden^[6]. Darüber hinaus sollte die rationale Synthese von Verbindungen des Typs 1 es ermöglichen, systematisch die Bedeutung von Faktoren wie Wirtflexibilität oder Genauigkeit der Paßform für die supramolekulare Katalyse herauszuarbeiten.

Experimentelles

Die Bindungskonstanten wurden UV/Vis-spektroskopisch bestimmt wie in Lit. [3] beschrieben. Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen der Kontrollreaktionen (in Abwesenheit von 1) wurden NMR-spektroskopisch ermittelt. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von 1 wurden Aliquote (0.5 mL) des Reaktionsgemisches entnommen und die Reaktion mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure/CD₃OD (um die Zink-Ionen aus 1 zu entfernen) abgebrochen. Die Mischung wurde mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert und für die spektroskopische Messung in ein NMR-Röhrchen überführt. Alle Geschwindigkeitskonstanten wurden erhalten, indem die Reaktion bis zum Ende verfolgt wurde und an die Reaktionskurve eine Computersimulation der Kinetik angepaßt wurde.

exo-Addukt 4: 4-(3-Furyl)pyridinhydrochlorid (80 mg, 0.44 mmol) [14] wurde zu einer Lösung von 4-(Maleinimidomethyl)pyridin (80 mg, 0.43 mmol) in 10 mL destilliertem Toluol gegeben; die Suspension wurde anschließend 2 h bei Raumtemperatur mit Kaliumcarbonat gerührt und filtriert. Die resultierende Lösung von 2 und 3 wurde mit Argon begast und unter Lichtausschluß 5 d auf 60 °C erhitzt. Die gebildeten Kristalle des *exo*-Adduktes wurden abfiltriert. Ausbeute: 65 mg (41%); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.02 (d, J = 8 Hz, 1H), 3.08 (d, J = 8 Hz, 1H), 4.68 (s, 2H), 5.47 (d, J = 3 Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 6.92 (d, J = 3 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 6 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 6 Hz, 2H), 8.55 (d, J = 6 Hz, 2H), 8.66 (d, J = 6 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 41.5, 47.5, 48.8, 81.3, 82.7, 119.7, 122.4, 133.1, 150.3, 150.8, 175.0, 175.2. Elementaranalyse für C₁₀H₁₁N₃O₃: Ber.: C 68.46, H 4.54, N 12.61; gef.: C 68.37, H 4.57, N 12.62. Weder ein Molekülion noch ein Schmelzpunkt konnten wegen der schnellen Diels-Alder-Rückreaktion bei Ionisation bzw. Erhitzen ermittelt werden.

endo-Addukt 5: Ein identisches Reaktionsgemisch wie für 4 wurde bei Raumtemperatur 10 d unter Lichtausschluß gehalten. Die gebildeten weißen Kristalle von 4 wurden durch Filtration abgetrennt; 5 wurde aus dem Filtrat durch präparative Dünnschichtchromatographie (7% Methanol in Chloroform) isoliert. Ausbeute: 5 mg (3%); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 (m, 2H), 4.29 (s, 2H), 5.43 (m, 1H), 5.62 (m, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.84 (d, J = 6 Hz, 2H), 6.94 (d, J = 6 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 6 Hz, 2H), 8.52 (d, J = 6 Hz, 2H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 41.1, 46.3, 47.4, 80.2, 81.7, 120.0, 123.5, 130.8, 149.8, 150.1. Weder ein Molekülion noch ein Schmelzpunkt konnten wegen der schnellen Diels-Alder-Rückreaktion bei Ionisation bzw. Erhitzen ermittelt werden.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7157]

Stichworte: Diels-Alder-Reaktionen · Enzymmimetica · Porphyrinoide · Wirt-Gast-Chemie

- [1] W. J. Albery, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1976**, *15*, 5627.
- [2] Zum Beispiel J. M. Avis, A. R. Fersht, *Biochemistry* **1993**, *32*, 5321; K. Johnson, R. K. Allemann, H. Widmer, S. A. Benner, *Nature* **1993**, *365*, 530.
- [3] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1714.
- [4] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458.
- [5] R. P. Bonar-Law, L. G. Mackay, C. J. Walter, V. Marvaud, J. K. M. Sanders, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 803.
- [6] L. G. Mackay, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3141; T. R. Kelly, G. J. Bridger, C. Zhao, *ibid.* **1990**, *112*, 8024; J. S. Nowick, Q. Feng, T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1991**, *113*, 8831; W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, M. Adhya, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5032.
- [7] H.-J. Schneider, R. Kramer, J. Rammo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8980.
- [8] D. Hilvert, K. W. Hill, K. D. Nared, M.-T. M. Auditor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9261; A. C. Braisted, P. G. Schultz, *ibid.* **1990**, *112*, 7430; V. E. Gouverneur, K. N. Houk, P.-T. de Brett Bono, K. D. Janda, R. A. Lerner, *Science* **1993**, *262*, 204.
- [9] F. Fringuelli, A. Taticchi, *Dienes in the Diels-Alder Reaction*, Wiley, Chichester, **1990**.
- [10] Die Kinetik eines Thiazolium-Cyclophans, das die reversible Benzoin-Kondensation von Thiaminpyrophosphat imitiert, wurde ebenfalls in beiden Reaktionsrichtungen untersucht: F. Diederich, H.-D. Lutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8438.
- [11] Es ist schwierig, die experimentellen Werte für die Geschwindigkeit der *exo*-Hinreaktion innerhalb des Hohlraumes direkt zu bestimmen, da die Bindungsgleichgewichte in diesem System sehr kompliziert sind. Dies ist oft der Fall bei Enzymmimetica – diese hatten anders als natürliche Enzyme nicht den Vorteil, ihre katalytischen Fähigkeiten über mehrere Millionen Jahre hinweg optimieren zu können [7]. Ein allgemeines Computermodell für Bindung und Kinetik wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt [R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *Tetrahedron* **1994**, im Druck]; in naher Zukunft ist damit wahrscheinlich ein direkterer Zugang zu solchen Geschwindigkeitskonstanten möglich.
- [12] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183.
- [13] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469.
- [14] P. Ribereau, G. Queguiner, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 334.

Aktivierung von Fluorkohlenwasserstoffen durch „nackte“ und komplexierte Praseodym-Kationen in der Gasphase**

Christoph Heinemann, Norman Goldberg,
Inis C. Tornieporth-Oetting, Thomas M. Klapötke und
Helmut Schwarz*

Professor Josef Seibl zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung der starken Kohlenstoff-Fluor-Bindung durch Übergangsmetallkomplexe ist eine der großen Herausforderungen der Organometallchemie^[1]. Industrielles Interesse in diesem Zusammenhang beruht auf dem vielfältigen Gebrauch von thermisch und chemisch inerten Fluor- und Fluorhalogenkohlenwasserstoffen in der Technik. Allerdings haben Hinweise

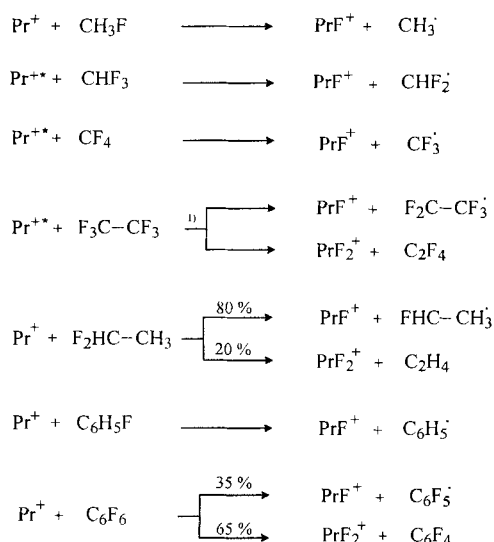
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. C. Heinemann, Dr. N. Goldberg
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102

Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. Detlef Schröder und Dipl.-Chem. Norbert Raabe für hilfreiche Diskussionen.

auf die Rolle dieser Substanzen beim Abbau von Ozon in der Stratosphäre ihre zukünftige Nutzung in Frage gestellt; es besteht daher Bedarf für ihre selektive und effiziente chemische Umwandlung. Ähnlich wie bei der C-H- und C-C-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen können von Untersuchungen der intrinsischen Reaktivität „nackter“ und komplexierter Übergangsmetall-Kationen^[2] Hinweise auf die Mechanismen des übergangsmetallkatalysierten Bruchs einer C-F-Bindung erwartet werden. Mit dieser Zielsetzung berichten wir hier über die Aktivierung aliphatischer und aromatischer C-F-Bindungen durch „nackte“ Praseodym-Kationen Pr^+ und kationische Praseodymkomplexe PrL^+ ($\text{L} = \text{O}, \text{F}$) unter den Bedingungen der Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS). Darüber hinaus beweisen wir die Existenz *neutraler* niedervalenter Praseodymfluoride durch die erste Beobachtung der Spezies PrF und PrF_2 mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS).

In Lösung wird die homolytische Spaltung von C-F-Bindungen in Perfluorolefinen durch elektrophile Komplexe zweiwertiger Lanthanoide vom Typ LnCp_2^+ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$)^[3] bewirkt. Ein Actinoidkomplex, $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{tBu})]$, wurde bei der von Bergman et al. publizierten ersten intermolekularen Aktivierung eines aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffs verwendet^[4]. Unter den wenigen bisherigen Befunden in der Gasphase ist die Reaktivität des anionischen Tricarbonylmanganfragments $[\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ gegenüber C-F-Bindungen^[5] sowie das Auftreten kationischer Lanthanoidfluoride LnF^+ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) sowie UF^+ bei Kernspaltungen von ^{235}U in Gegenwart von CF_4 ^[6] zu erwähnen. Unsere Untersuchungen zeigen, daß in Ion/Molekül-Reaktionen zwischen dem Praseodym-Kation Pr^+ und fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen die homolytische Spaltung der C-F-Bindung als generelles Phänomen auftritt (siehe Schema 1).



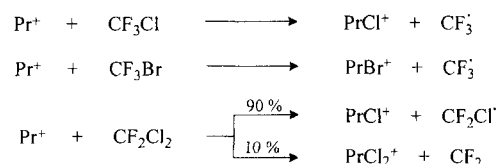
Schema 1. Pr^{++} bedeutet ein Pr^+ -Ion, das vor der eigentlichen Reaktion kinetisch oder elektronisch angeregt worden war. Mit thermisch angeregtem Pr^+ gelingt die Reaktion nicht. 1) Diese Reaktion ist endotherm; daher können keine relativen Intensitäten angegeben werden.

Im einfachsten Fall abstrahiert Pr^+ formal ein Fluoratom aus Methylfluorid (Bindungsdissoziationsenergie, $E_{\text{B}}(\text{H}_3\text{C}-\text{F}) = 112 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[7] unter Bildung des kationischen Praseodymmonofluorids PrF^+ . Die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt 16% der theoretischen Kollisionsgeschwindigkeit k_{coll} ^[8] ($k_{\text{exp.}} = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$; $k_{\text{coll.}} = 19 \times$

$10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$). Die entsprechende Reaktion mit 1,1-Difluorethan ($E_{\text{B}}(\text{H}_3\text{CCFH}-\text{F}) = 113 \text{ kcal mol}^{-1}$) weist als zusätzlichen Reaktionsweg doppelten Fluorverlust unter Bildung von PrF_2^+ auf (Verhältnis $\text{PrF}^+:\text{PrF}_2^+ = 4:1$). Eine Aktivierung von Trifluormethan ($E_{\text{B}}(\text{F}_2\text{HC}-\text{F}) = 128 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$), Tetrafluormethan ($E_{\text{B}}(\text{F}_3\text{C}-\text{F}) = 132.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Hexafluorethan ($E_{\text{B}}(\text{F}_3\text{CCF}_2-\text{F}) = 127 \text{ kcal mol}^{-1}$) wird aber nur dann beobachtet, wenn die Pr^+ -Ionen vor der eigentlichen Reaktion kinetisch oder elektronisch angeregt waren (siehe Schema 1). Eine thermische Anregung genügt nicht. Da ein verlässlicher Wert für die Bindungsenergie Pr^+-F nicht verfügbar ist, kann nicht entschieden werden, ob die entsprechenden Prozesse endotherm sind, ob die Lebenszeiten der intermediären Ion/Molekül-Komplexe zu klein sind (was speziell für die unpolarisierbaren Moleküle CF_4 und C_2F_6 denkbar ist), oder ob die Aktivierungsbarriere entlang des Reaktionswegs für die Spaltung der C-F-Bindung zu hoch ist. Da man allerdings annehmen kann, daß die Aktivierungsenergie für den Bruch einer Einfachbindung, wenn überhaupt, sehr klein sein sollte, läßt sich aus der *nicht* beobachteten Aktivierung der C-F-Bindung in CH_3 eine Obergrenze von $131 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Stärke der Pr^+-F -Bindung ableiten.

Ähnlich wie bei den aliphatischen Substraten wird die aromatische C-F-Bindung in Fluorbenzol ($E_{\text{B}}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{F}) = 125.3 \pm 2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) durch Pr^+ mit fast 80% der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeit aktiviert ($k_{\text{exp.}} = 11 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$; $k_{\text{coll.}} = 14 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$). Mit unsubstituiertem Benzol hingegen reagiert dieses Kation nicht. Die exotherme Aktivierung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ergibt die noch fehlende Untergrenze für die Stärke der Pr^+-F -Bindung, die zum „Bracketing“-Wert von $127 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $E_{\text{B}}(\text{Pr}^+-\text{F})$ führt. Im Gegensatz zu Pr^+ reagiert das weniger „fluorophile“ Fe^+ -Ion mit Fluorbenzol unter Abspaltung von Fluorwasserstoff und Bildung des kationischen Dehydrobenzoleisenkomplexes $[\text{FeC}_6\text{H}_4]^+$ ^[9]. Die Reaktion von Pr^+ mit Hexafluorbenzol ($E_{\text{B}}(\text{C}_6\text{F}_5-\text{F}) = 116.6 \pm 16 \text{ kcal mol}^{-1}$) zeigt die deutliche Bevorzugung von doppeltem gegenüber einfachem Fluorverlust. Bevorzugte Bildung von PrF_2^+ unter gleichzeitiger Abspaltung von neutralem C_6F_4 stützt frühere Beobachtungen in Lösung^[11,10], wonach Tetrafluordehydrobenzol, dessen Existenz unseres Wissens noch nicht gesichert ist, als Intermediat bei der Aktivierung von C-F-Bindungen durch elektronenarme Lanthanoidkomplexe fungiert.

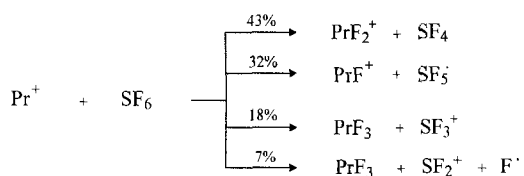
Bei der Reaktion von Pr^+ mit gemischten Fluorhalogenkohlenwasserstoffen (siehe Schema 2) beobachtet man aus-



Schema 2.

schließlich die selektive Aktivierung der schwächeren C-Cl- oder C-Br-Bindung der Substrate (z.B.: $E_{\text{B}}(\text{Cl}_2\text{FC}-\text{F}) = 122.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $E_{\text{B}}(\text{ClF}_2\text{C}-\text{Cl}) = 88.7 \text{ kcal mol}^{-1}$), obwohl thermochemisch auch die C-F-Bindungen gebrochen werden könnten. Aus diesen Experimenten leiten sich Untergrenzen von 88.8 bzw. 56.8 kcal mol^{-1} für die Stärke der Pr^+-Cl - bzw. Pr^+-Br -Bindung ab.

Schließlich wird auch das unpolare und unreaktive Molekül SF_6 kollisionskontrolliert ($k_{\text{exp.}} = 7.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$; $k_{\text{coll.}} = 7.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$) durch Pr^+ aktiviert (siehe Schema 3).



Schema 3.

Neben den schon bekannten Spezies PrF^+ und PrF_2^+ treten auch die kationischen Schwefelfluoride SF_3^+ und SF_2^+ als primäre Reaktionsprodukte auf. Analoge Beobachtungen wurden für das System Sc^+/SF_6 mitgeteilt^[11]. Die exotherme Bildung von Schwefelfluorid-Kationen ist mit deren Thermochemie^[7] in Einklang und weist auf die Stabilität des neutralen Praseodym(III)-fluorids PrF_3 hin.

Folgt man der gemeinhin akzeptierten Ansicht^[12], daß die 4f-Elektronen der Lanthanoiden chemisch inert sind, so ist die Reaktivität des Praseodym-Kations mit Fluorkohlenwasserstoffen in der Tat überraschend. Insbesondere erscheint die Elektronenkonfiguration dieses Kations im Grundzustand^[13] ($4f^3 5d^0 6s^1$) nicht für eine Insertion in eine Einfachbindung geeignet zu sein, da für einen solchen Prozeß mindestens zwei Valenzelektronen (also: *nicht-f*-Elektronen) erforderlich sind^[14] (formal kann man an die Besetzung des antibindenden σ^* -Orbitals durch ein Elektronenpaar denken). Folgerichtig reagiert das Pr^+ -Ion mit den meisten reinen Kohlenwasserstoffen nicht^[14, 15]. Da in unseren Experimenten keine Hinweise auf die Population elektronisch angeregter Zustände gefunden wurden, diskutieren wir im folgenden zwei denkbare mechanistische Szenarios (siehe Abb. 1) zur Erklärung der Grundzustandsreaktivität von Pr^+ mit Fluorkohlenwasserstoffen.

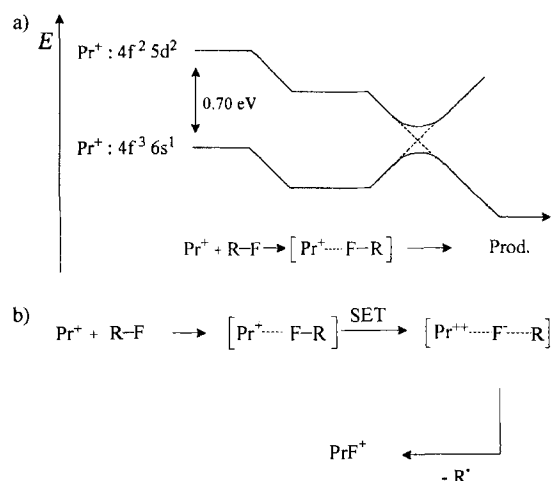


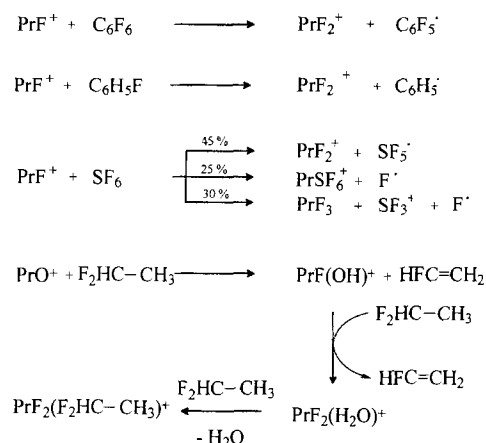
Abb. 1. Mechanismen für die Aktivierung von C-F-Bindungen durch Praseodym-Kationen im Grundzustand. a) Vermiedene Kreuzung der Grundzustandshyperfläche mit der des $4f^2 5d^2$ -Zustands von Pr^+ (Prod. = Produkte); b) Einelektronentransfer (SET) im Ion/Molekül-Komplex, gefolgt vom Transfer des Fluoratoms vom Substrat auf das Pr^+ -Ion.

Vermiedene Kreuzung („avoided crossing“) zweier Potentialhyperflächen (Abb. 1 a): Übergänge von der Reaktionshyperfläche des Pr^+ -Grundzustands in die eines angeregten Zustands (niedrigster Zustand mit $4f^2 5d^2$ -Konfiguration: +0.70 eV; mit $4f^2 5d^1 6s^1$ -Konfiguration: +0.94 eV^[13]) können durch vermiedene Kreuzungen ermöglicht werden. Als elektronischer Kopplungsmechanismus ist die bei den Lanthanoiden beträchtliche Spin-Bahn-Kopplung^[13] in Erwägung zu ziehen. Im wesentli-

chen wird dadurch die Aktivierungsbarriere für die Insertion des Pr^+ -Ions in die aktivierte Bindung auf der – eigentlich unreaktiven – Grundzustandshyperfläche erniedrigt^[16].

Einelektronentransfer (single electron transfer, SET) vom Pr^+ -Ion auf das Fluoratom (Abb. 1 b): Findet ein solcher Prozeß, der auch für ähnliche Reaktionen in Lösung postuliert wurde^[1], in dem anfänglich gebildeten Ion/Molekül-Komplex von Pr^+ und Substrat statt, kann in einem Folgeschritt die C-F-Bindung heterolytisch gespalten werden.

Neben den „nackten“ Pr^+ -Ionen aktivieren auch kationische Praseodymkomplexe vom Typ PrL^+ ($\text{L} = \text{O}, \text{F}$) Kohlenstoff-Fluor-Bindungen (siehe Schema 4).



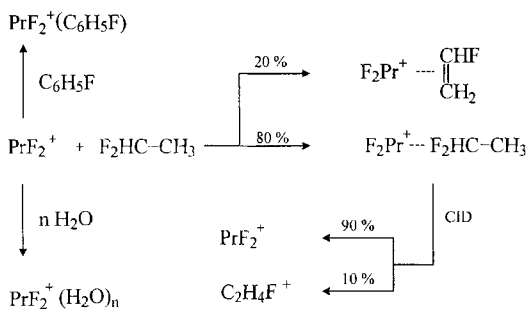
Schema 4.

PrF^+ reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ unter Abstraktion eines Fluoratoms und Bildung von PrF_2^+ . Die Bindungsenergie des zweiten Fluoratoms liegt also in einem ähnlichen Bereich wie die des ersten ($E_{\text{B}}(\text{FPr}^+-\text{F}) > 125 \text{ kcal mol}^{-1}$). Allerdings sind die Sekundärprozesse oft erheblich langsamer als die Primärreaktionen (z.B.: $\text{Pr}^+ + \text{SF}_6$: $k = 7.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$; $\text{PrF}^+ + \text{SF}_6$: $k = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$). Die Reaktivität von PrF^+ , das eine offenschalige $4f^3$ -Elektronenkonfiguration hat^[17], ist sogar noch überraschender als die des unkomplexierten Pr^+ -Ions. Offensichtlich können die 4f-Elektronen eines Lanthanoids tatsächlich sein chemisches Verhalten beeinflussen, vorausgesetzt, es besteht, wie im vorliegenden Fall, eine hinreichend große thermochemische Triebkraft, und Solvationseffekte spielen keine Rolle. Nebenbei sei bemerkt, daß PrF^+ durch N_2O zum gemischten Fluorooxokomplex PrOF^+ mit Praseodym in der formalen Oxidationsstufe +VI oxidiert werden kann.

Weiterhin betrachten wir die Reaktivität des kationischen Praseodymoxids PrO^+ , das ebenfalls aus Pr^+ und N_2O hergestellt werden kann: Diese Verbindung, die sich durch eine extrem hohe Pr^+-O -Bindungsenergie auszeichnet ($E_{\text{B}}(\text{Pr}^+-\text{O}) = 191 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[17]) ist generell gegenüber Kohlenwasserstoffen unreaktiv. Beispielsweise bildet sich mit Benzol nur ein Addukt-komplex, wohingegen das kationische Oxid des weniger oxophilen Eisens seinen Sauerstoff bereitwillig auf Benzol überträgt^[18]. Allerdings beobachten wir eine sehr langsame (1 % der für „nacktes“ Pr^+ beobachteten Geschwindigkeit) Reaktion von PrO^+ mit 1,1-Difluorethan unter formaler Addition von Fluorwasserstoff an das Lanthanoidoxid. Effizientere Folgereaktionen führen zur Anlagerung eines zweiten Moleküls HF und zum Ersatz von H_2O durch ein Substratmolekül. Diese Beobachtungen legen nahe, daß die Gesamtreaktion vom katio-

nischen Oxid über einen gemischten kationischen Fluorohydroxokomplex zum kationischen Difluorid, an welches noch ein Wassermolekül angelagert ist, verläuft. HF wird aus dem Substrat vermutlich über einen 1,2-Mechanismus eliminiert, da Trifluormethan, das aus thermochemischen Gründen (Stabilität von Difluorcarben) verhältnismäßig leicht unter 1,1-Eliminierung reagieren sollte, gegenüber PrO^+ völlig unreaktiv ist. Wie jüngere Beispiele für andere überraschend langsame Ion/Molekül-Reaktionen zeigen^[16], weist die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit für das System $\text{PrO}^+/\text{1,1-Difluorethan}$ darauf hin, daß tatsächlich Spin-Orbit-vermittelte Kreuzungsverbote für die beobachtete Reaktivität der kationischen Praseodymspezies maßgeblich sein könnten.

Während das kationische Praseodymdifluorid PrF_2^+ nicht mit CF_4 und SF_6 reagiert, beobachteten wir die Bildung von Addukt-komplexen mit Wasser, Fluorbenzol und 1,1-Difluorethan (siehe Schema 5).



Stoßinduzierte Dissoziation des $\text{F}_2\text{Pr}^+ \cdot \text{F}_2\text{HC-CH}_3$ -Addukts bei niedrigen Energien führt nur zu PrF_2^+ zurück. Das Auftreten des organischen Ions $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}^+$ unter Abspaltung des neutralen Praseodym(III)-fluorids bei höheren Energien ist allerdings ein deutlicher Hinweis auf eine Koordination des Substrats an das PrF_2^+ -Ion über ein Fluoratom. Auch diese Beobachtung ist in Einklang mit früheren Schlußfolgerungen aus der Chemie in Lösung: Vor der eigentlichen Aktivierung einer C-F-Bindung findet Präkoordination des Substrats an das Übergangsmetallzentrum statt^[13]. Neben der Bildung dieses Addukts induziert PrF_2^+ auch die Abspaltung von HF aus 1,1-Difluorethan unter Bildung der Spezies $\text{CHF}=\text{CH}_2\text{-PrF}_2^+$.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß offensichtlich die Stärke der Praseodym-Fluor-Bindung die entscheidende Triebkraft für die beobachteten Aktivierungsprozesse an C-F-Bindungen ist. Interessanterweise aktiviert Pr^+ ausschließlich C-F- und nicht C-H- oder C-C-Bindungen. Allerdings dürfte gerade die Stärke der $\text{Pr}^+ \cdot \text{F}$ -Bindungen ein Nachteil für die Entwicklung *katalytischer* Prozesse^[16] zur Aktivierung von Fluorkohlenwasserstoffen auf Lanthanoidbasis sein.

Stabile Fluoride des Seltenerdmetalle treten nicht nur in deren wichtigster Oxidationsstufe + III auf. Die Existenz von Lanthanoidsulfurfluoride wurde bereits mit spektroskopischen Methoden^[19] oder durch die Herstellung in präparativen Mengen^[20] bewiesen. Stabile Lanthanoid(II)-fluoride LnF_2 sind nur für $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ und (wahrscheinlich) Tm bekannt. Die neutralen Spezies Praseodym(I)-fluorid (PrF) und Praseodym(II)-fluorid (PrF_2) sind allerdings bislang weder in kondensierter Phase noch in der Gasphase erhalten worden. Daher haben wir die Technik der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie^[21] (NRMS) auf die Kationen PrF^+ und PrF_2^+ angewendet. Die entsprechenden Spektren (siehe Abb. 2) dienen als klarer Beweis, daß auch neutrales Praseodymmono- und -difluorid, zumindest in der Gasphase, stabile Moleküle sind.

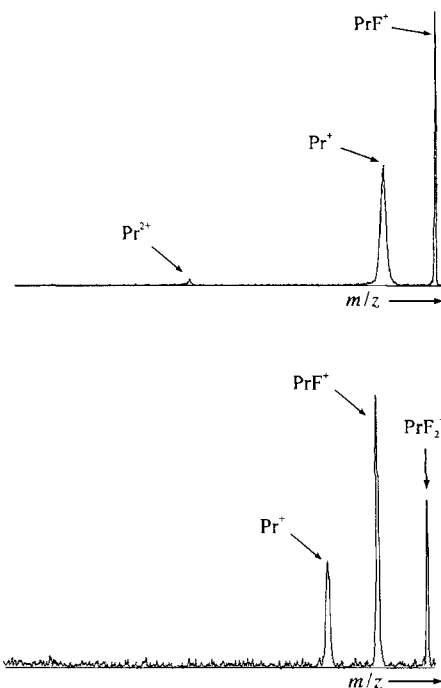


Abb. 2. Neutralisations-Reionisations-Massenspektrum (NRMS) von PrF^+ (oben) und PrF_2^+ (unten). Das mit PrF^+ bzw. PrF_2^+ bezeichnete Signal ist das „Recovery Signal“.

Experimentelles

Ein Spectrospin-CMS-47X-Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer diente zur Durchführung von Ion/Molekül-Reaktionen unter thermischen Bedingungen (Einzelheiten siehe [22]). Die $^{141}\text{Pr}^+$ -Ionen wurden durch Laser-Desorption/Laser-Ionisation vom reinen Praseodymmetall (Strem, 3N REO) durch einen Nd:YAG-Laser (Spectron System; $\lambda = 1064 \text{ nm}$) erzeugt. Nach Fokussierung durch elektrostatische Linsen und Transfer in die zylindrische ICR-Zelle, die sich im Inneren eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments, maximale Feldstärke: 7.05 T) befindet, erfolgte die Thermalisierung der Ionen durch Stöße mit kurzzeitig zugespulstem Argon (Maximaler Druck: ca. $5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). Die Reaktanten wurden über ein Leckventil bei einem Druck von $(1-5) \times 10^{-8} \text{ mbar}$ (gemessen mit einer BALZERS-IMG070-Meßröhre) zugegeben. Hochauflösungsspektren, Doppelresonanzexperimente und MS/MS-Techniken dienen zur Charakterisierung aller Reaktionsprodukte und ihrer Entstehungswege. Die Geschwindigkeitskonstanten leiten sich vom Abfall der Intensität des jeweiligen Edukt-Ions nach pseudo-erster Ordnung ab und haben eine geschätzte absolute Genauigkeit von $\pm 30\%$.

Die Neutralisations-Reionisations-Experimente (NRMS) wurden in einem Vierfeld-Tandem-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt [23]. „Fast atom bombardment“ (FAB) von Praseodym(III)-fluorid [24] diente zur Erzeugung von PrF^+ -Ionen PrF_2^+ wurde durch chemische Ionisation von Tris(hexafluoracetylacetonato)praseodym (Strem) in Gegenwart von NF_3 gewonnen. Die mit B(1)E(1) massenselektierten Ionen wurden im ersten Teil einer Tandem-Kollisionszelle durch Stöße mit Xenon (80% Transmission, T) neutralisiert. Eine Deflektrode (Potential: 1000 V) zwischen den beiden Kollisionskammern lenkte alle noch vorhandenen Ionen aus diesem Strahl ab, so daß weiterfliegende Neutralteilchen in der zweiten Kollisionskammer durch Sauerstoff (80% T) reionisiert werden konnten. Aus der Beobachtung eines solchen „Recovery-Signals“ kann aufgrund der Flugzeit zwischen dem ersten und dem zweiten Teil der Tandem-Kollisionszelle auf eine *minimale* Lebenszeit des Neutralteilchens von ca. 10 μs geschlossen werden.

Eingegangen am 6. Juli 1994 [Z 7097]

Stichworte: Fluorkohlenwasserstoffe · Lanthanoidverbindungen · Massenspektrometrie

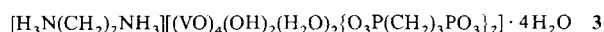
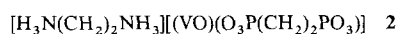
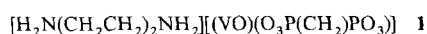
- [1] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373; b) vor kurzem wurde ein bemerkenswertes Beispiel für die *katalytische* Aktivierung einer C-F-Bindung mitgeteilt: M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359.
- [2] Neuere Übersichten: a) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 313; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121; c) J. C. Weishaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 213.

- [3] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, 9, 1999.
- [4] M. Weydant, P. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8837. In der Gasphase entsteht UF^+ bei der Reaktion von U^+ mit Methylfluorid: P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4103.
- [5] M. T. Jones, R. N. MacDonald, *Organometallics* **1988**, 7, 1221.
- [6] P. Hoff, L. Jacobsson, B. Johansson, P. Aagard, G. Rudstam, H.-U. Zwicky, *Nucl. Instrum. Methods* **1980**, 172, 413.
- [7] Thermochemische Daten aus: a) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, Januar 1994; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [8] T. Su, W. J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5183.
- [9] a) T. G. Dietz, D. S. Chatellier, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4905; b) A. Bjarnason, J. W. Taylor, *Organometallics* **1989**, 8, 2020; *ibid.* **1990**, 9, 1493; c) A. Bjarnason, *ibid.* **1991**, 10, 1244; d) A. Bjarnason, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.* **1994**, 8, 366.
- [10] G. B. Deacon, P. I. Mackinnon, T. D. Tuong, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 43.
- [11] C. Q. Jiao, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6268.
- [12] Siehe zum Beispiel: a) J. E. Huheey *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 3. Aufl. Harper & Row, New York, **1983**; b) ausführliche Übersicht über Organolanthanoidchemie: T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Ebel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 21.
- [13] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, *Atomic Energy Levels – The Rare Earth Elements*, NSRDS-NBS 60, National Bureau of Standards, Washington, **1978**.
- [14] J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 15.
- [15] Neuere Arbeiten zur Gasphasenchemie von Lanthanoid-Kationen: a) C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1807; b) W. W. Yin, A. G. Marshall, J. Marçalo, A. Pires de Matos, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8666; c) H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics*, im Druck.
- [16] Fallstudien für durch Spin-Bahn-Kopplung vermittelte vermiedene Kreuzungen: a) D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 68; b) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [17] a) I. Gotkis, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6086; b) C. Heinemann, H. Schwarz, unveröffentlichte theoretische Ergebnisse.
- [18] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1281; b) H. Becker, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1096.
- [19] Ausführliche Übersicht über massenspektrometrische Arbeiten: K. F. Zmbov, J. L. Margrave, *Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: J. L. Margrave) (*Adv. Chem. Ser.* **1968**, 72, 267).
- [20] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, No. 39 C, Springer, Berlin **1976**.
- [21] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621.
- [22] NRMS kann zum Nachweis transients Moleküle verwendet werden: a) M. Iraqi, N. Goldberg, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11 371; b) D. Schröder, J. Hrušák, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 212; c) N. Goldberg, M. Iraqi, H. Schwarz, A. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2871; d) D. Schröder, A. Fiedler, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 134, 239; e) neuere Übersicht über NRMS: N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 347.
- [23] Zur Beschreibung des Geräts siehe: a) R. Srinivas, D. Sülze, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, 107, 369; b) R. Srinivas, D. Sülze, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5970; c) R. Srinivas, D. K. Böhme, D. Sülze, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9836.
- [24] Synthese von Praseodymtrifluorid aus den Elementen: I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, unveröffentlichte Ergebnisse (eine frühere Synthese findet sich in: E. L. Muetterties, L. E. Castle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 18, 148).

Untersuchungen zum gezielten Design von Feststoffen; Hydrothermalsynthesen sowie ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen im Oxovanadium-Organodiphosphonat-System**

Victoria Soghomonian, Qin Chen,
Robert C. Haushalter* und Jon Zubieta*

Die derzeitig rasante Entwicklung der Chemie der Metallorganophosphonate^[1–3] ist unter anderem auf deren Anwendungsmöglichkeiten als Katalysatoren, als Wirte in Intercalationsverbindungen und als Protonenleiter zurückzuführen^[4–7]. Vanadylorganophosphonate wie $[VO(RPO_3)] \cdot xH_2O$ ^[8–11] und $[(VO)_2\{(O_3P)_2CH_2\}] \cdot 4H_2O$ ^[10] haben strukturell exakt bestimmbare Hohlräume und freie Koordinationsstellen, wodurch Alkoholmoleküle durch Koordination an die Vanadiumzentren der V-P-O-Schichten in die Struktur eingelagert werden können. Kombiniert man die leicht zu modifizierenden organischen Liganden, die Reaktivität und thermische Stabilität der Übergangsmetalloxid-Einheiten und das Wechselspiel von hydrophilen und hydrophoben Bereichen, dann eröffnet diese substratspezifische Erkennung und die anfänglich koordinativ nicht abgesättigten Vanadiumzentren einen Weg zum gezielten Design von sehr selektiven Katalysatoren für Oxidationen^[12–14]. Wir versuchten die Chemie der V-O-RPO₃^{2–}-Systeme durch die Einführung von Templaten als strukturbestimmende Einheiten zu erweitern, eine Methode, die für die analogen Oxovanadium-Phosphat-Verbindungen zu einer Vielzahl neuer Substanzen mit einer enormen Vielfalt in bezug auf die Struktur und Zusammensetzung führte^[15–18]. Bestärkt durch den Erfolg der Templatstrategie, mit der die Schichtstrukturen der V-O-RPO₃^{2–}-Systeme immer stärker modifiziert werden konnten^[19–21], haben wir unsere Aufmerksamkeit auf das Oxovanadium-Diphosphonat-System V-O-[O₃P(CH₂)_nPO₃]^{4–} gerichtet. Sowohl durch verschiedene Template als auch durch unterschiedlich lange Brückenglieder in der Diphosphonatgruppe R konnten solche Verbindungen gezielt hergestellt werden; mit dieser Strategie konnten wir ein-, zwei- und dreidimensionale (mit Säulenstruktur) Netzwerke – **1**, **2** bzw. **3** – synthetisieren und strukturell charakterisieren.



Die Verbindungen **1–3** wurden in Hydrothermalsynthesen hergestellt^[22–24]. Bei Temperaturen von 150–250 °C unter dem sich selbst aufbauenden Druck erfolgt die Bildung der Produkte durch Selbstorganisation aus einfachen molekularen Vorstufen metastabiler Phasen, die schon größtenteils die korrekten Bindungsverhältnisse zwischen den strukturaufbauenden Atomen enthalten. Viele Vorstufen können eingesetzt werden, da alle unter den Reaktionsbedingungen löslich sind. Darüber hinaus ist auch eine Vielzahl von Templat-Kationen verwendbar, die

[*] Prof. J. Zubieta, V. Soghomonian, Q. Chen
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)
Telefax: Int. + 315/443-4070
Dr. R. C. Haushalter
NEC Research Institute
4 Independence Way, Princeton, NJ 08540 (USA)
Telefax: Int. + 609/951-2483

[**] Die Arbeit an der Universität in Syracuse wurde von der National Science Foundation (Grant: CHE 9318824) gefördert.