

Experimentelles

1 und 2: Zu einer Lösung von *tert*-Butylphosphonsäure (0.30 g, 2.17 mmol) in THF (20 mL) wurde unter Röhren eine äquimolare Lösung von AlMe₃ (2 M Lösung in *n*-Hexan, 1.1 mL) in *n*-Hexan (20 mL) bei 0 °C getropft. Die resultierende Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum auf 20 mL eingeengt. Das Konzentrat wurde filtriert und das Filtrat zwei Wochen bei 4 °C gehalten. Es bildeten sich hexagonale farblose Kristalle von **1** (0.041 g, 10.5 %). Die Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Sie wurden durch Dekantieren der Mutterlösung isoliert. Die dekantierte Lösung enthielt hauptsächlich die tetramere Verbindung **2** (0.185 g, 48.1 %).

1: Schmp. > 300 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1261, 1208, 1191, 1101, 1020, 974, 839, 800, 721, 686 cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = (-0.42 (18 H, s, AlCH₃), 1.08 (54 H, d, J = 17.4 Hz, C(CH₃)₃); ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 13.4; MS (EI, 70 eV): *m/z* 1053 ([M⁺ - Me], 100 %); Elementaranalyse ber. für C₃₀H₇₂Al₆O₁₈P₆ (1068.6): C 33.74, H 6.80, P 17.40; gef. C 33.64, H 6.74, P 17.86.

2: Schmp. 192 – 195 °C; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1261, 1208, 1190, 1097, 1021, 870, 801, 722, 688 cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = (-0.31 (12 H, s, AlCH₃), 1.03 (36 H, d, J = 17.5 Hz, C(CH₃)₃); ³¹P-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ = 17.5; MS (EI, 70 eV): *m/z* 697 ([M⁺ - Me], 100 %); Elementaranalyse ber. für C₂₀H₄₈Al₄O₁₂P₄ (712.4): C 33.74, H 6.80; gef. C 33.42, H 6.88.

Eingegangen am 18. Juli 1997 [Z10697]

Stichwörter: Aluminium • Phosphonate • Strukturaufklärung • Zeolithanaloga

- [1] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [2] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [3] a) A. M. Chippindale, R. I. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2453; b) R. H. Jones, A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, *ibid.* **1994**, 565.
- [4] a) X. Yin, L. F. Nazar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2349; b) S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6373.
- [5] a) M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 111; b) *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1675.
- [6] Y. Yang, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, J. Pinkas, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3609.
- [7] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4656.
- [8] M. G. Walawalkar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, *Organometallics* **1997**, *16*, 516.
- [9] K. Dimert, U. Englert, W. Kuchen, F. Sandt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 241.
- [10] M. R. Mason, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 239.
- [11] A. Keys, S. Bott, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **1996**, 2339.
- [12] M. R. Mason, R. M. Matthews, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5756.
- [13] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4. Aufl., Elsevier, London, **1996**.
- [14] S. H. Metzger, O. H. Basedow, A. F. Isbell, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 627.
- [15] Kristallstrukturdaten von **1**: C₃₀H₇₂Al₆O₁₈P₆, Mr = 1068.58, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 9.780(3), b = 13.228(3), c = 13.692(3) Å, α = 117.56(3), β = 97.68(3), γ = 103.51(3)°, V = 1465.5(5) Å³, Z = 1, ρ_{ber} = 1.211 g cm⁻³, 3846 unabhängige Reflexe, $R1$ = 0.0342 für $I > 2\sigma(I)$, $wR2$ = 0.0897 für alle Daten. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å) gesammelt. Die Messung wurde an einem gekühlten Kristall im Öltropfen mit der Learn-Profile-Methode durchgeführt.^[16] Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)^[17] und mit dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 für alle Daten verfeinert.^[18] Alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoff-

atome wurden auf idealisierten Positionen für die Verfeinerung berücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100575“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 22.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [19] a) A. Simmen, L. B. McCusker, C. Baerlocher, W. M. Meier, *Zeolites* **1991**, *11*, 654; b) N. K. McGuire, C. A. Bateman, C. S. Blackwell, S. T. Wilson, R. M. Kirchner, *ibid.* **1995**, *15*, 460; c) B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.

Der Mechanismus der Wasserstoffabstraktion durch Moleküle in einem n,π*-angeregten Singulettzustand: Nachweis für thermische Aktivierung und Desaktivierung über eine konische Durchdringung**

Werner M. Nau,* Gerhard Greiner,* Julia Wall, Hermann Rau, Massimo Olivucci* und Michael A. Robb

Salems Korrelationsdiagramm für die Wasserstoffabstraktion durch n,π*-angeregte Chromophore,^[1] meist für die Reaktion zwischen Formaldehyd und Methan angegeben, ist das klassische Lehrbuchbeispiel für eine theoretische Erklärung photochemischer Reaktivität und für den Unterschied zwischen den Reaktivitäten von Singulett- und Triplettzuständen. Laut diesem Diagramm verläuft die Wasserstoffübertragung auf Moleküle im Triplettzustand glatt und in vollständiger Ausbeute, während bei Molekülen im Singulettzustand das System an einer verbotenen Kreuzung („avoided crossing“) pausiert und danach entweder in die Produkte oder

[*] Dr. W. M. Nau

Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/267-3855
E-mail: nau@ubaclu.unibas.ch

Priv.-Doz. G. Greiner, J. Wall, Prof. H. Rau

Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-70599 Stuttgart
Telefax: Int. + 0711/459-3881
E-mail: greiner@uni-hohenheim.de

Dr. M. Olivucci

Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell’Università
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)
Telefax: Int. + 51/259-456
E-mail: max@ciam.unibo.it

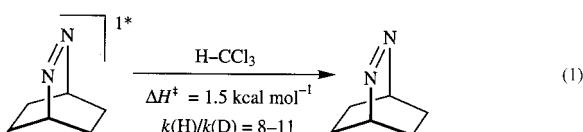
Prof. M. A. Robb

Department of Chemistry, King’s College
London, Strand, London, WC2R 2LS (Großbritannien)

[**] W. M. N. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und Prof. J. C. Scaiano für hilfreiche Diskussionen. M. O. und M. A. R. bedanken sich bei der NATO für Reisestipendien und bei Dr. Paolo Celani für seine Hilfe bei den CAS-Rechnungen.

in die Edukte übergeht, was die Effizienz der Reaktion reduziert.^[1, 2] Während die Tripletreaktivität bereits Gegenstand ausführlicher experimenteller und theoretischer Studien war^[3–6], ist die Singulettreaktivität überraschenderweise noch nicht im Detail untersucht worden.^[3–6]

Die Untersuchung der intermolekularen Wasserstoffabstraktion durch n,π^* -singulettangeregte Ketone gestaltet sich wegen deren kurzer Lebensdauer und effizienter Interkombination problematisch. Aus diesem Grund mußte ein alternativer n,π^* -Chromophor gewählt werden, und uns schien das Azoalkan 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) als experimenteller Testfall prädestiniert, da es sehr lange im angeregten Singulettzustand existieren kann (bis zu 1 μ s) und weder Interkombination^[7] noch effiziente Photoreaktionen (nur ca. 2 %) eingeht.^[8] Zudem ist bekannt, daß singulettangeregte Azoalkane sogar durch die C-H- und O-H-Bindungen schwächer Wasserstoffdonoren wie Chloroform oder Methanol sehr effizient gelöscht werden.^[9–11] Dies liefert ein faszinierendes Beispiel einer Wasserstoffabstraktion durch ein Molekül im Singulettzustand [Gl. (1)], die wir jetzt im



Detail untersucht haben. Dabei ergaben sich eine unerwartet geringfügige Aktivierungsbarriere und ein großer Deuteriumisotopeneffekt für Chloroform als Wasserstoffdonor. Diese Befunde sind mit einem thermisch aktivierten Prozeß besser in Einklang zu bringen als mit einem Tunnelprozeß.

Das wichtigste Ergebnis ist unserer Meinung, daß der berechnete Reaktionsweg für die Wasserstoffabstraktion von C-H-Bindungen durch singulettangeregte Azoalkane eine konische Durchdringung („conical intersection“, also einen echten Kreuzungspunkt)^[12, 13] der Energieflächen des angeregten Zustandes und des Grundzustandes (Abb. 1) enthält, nicht jedoch die vorher implizierte verbotene Kreuzung. Aufgrund der Daten schlagen wir vor, daß die Desaktivierung von n,π^* -angeregten Azoalkanen durch das partielle Herauslösen eines H-Atoms aus einem Lösungsmittelmolekül, d.h. dessen schwache Bindung an ein Stickstoffatom, erfolgt. In der Tat verläßt die Reaktionskoordinate der Wasserstoffabstraktion die Potentialfläche des angeregten Zustandes an der konischen Durchdringung,^[13] von wo aus das System wirkungsvoll auf die Grundzustandsfläche zurückkehrt. Dieser Weg der strahlunglosen Desaktivierung manifestiert sich experimentell in niedrigen Reaktionsquantenausbeuten.

Die Zerfallskonstante von singulettangeregtem DBO ($1/\tau$) wird durch die Geschwindigkeiten der Fluoreszenz (k_f), der intramolekularen strahlunglosen Desaktivierung (k_d) und der intermolekularen (lösungsmittelinduzierten) Lösung (k_q) bestimmt, d.h. $1/\tau = k_f + k_d + k_q$. Die Fluoreszenzle-

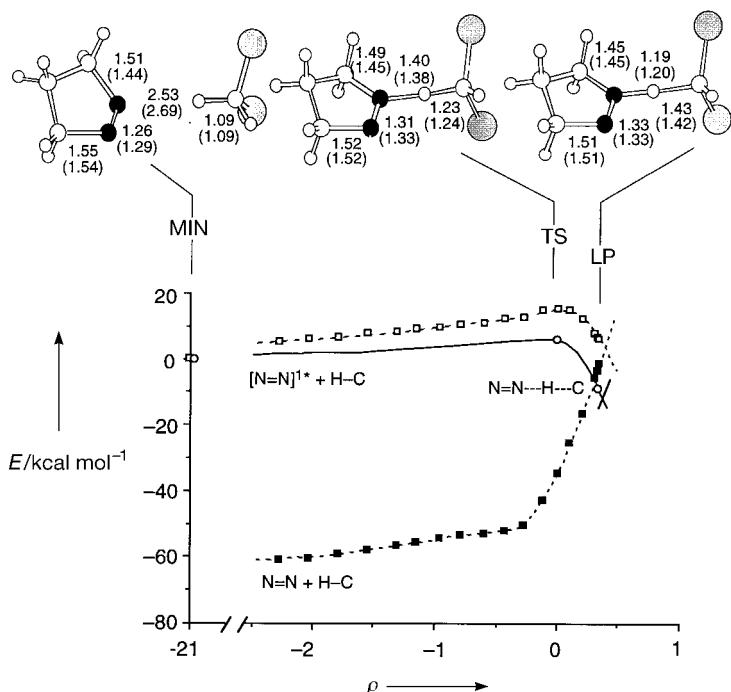


Abb. 1. Energieprofil entlang der S_1 -(n,π^*)-Reaktionskoordinate ρ für die Wasserstoffabstraktion im Dihydropyrazol/ CH_2Cl_2 -System (siehe Lit.^[18] bezüglich Details). Die offenen und gefüllten Quadrate und die zugehörigen gestrichelten Linien zeigen die relativen CAS(8,7)-Energien des S_1 - bzw. S_0 -Zustandes. Die offenen Kreise und die durchgezogene Linie wurden für den S_1 -Zustand auf dem genaueren CAS(12,10)/PT2F-Niveau erhalten. Die Strukturen von MIN, TS und LP [Geometrieparameter der CAS(12,10)- und (in Klammern) CAS(8,7)-Rechnungen in Å] dokumentieren die geometrischen Veränderungen entlang dem Reaktionsweg. Es wird angenommen, daß der LP-Punkt (S_1 - S_0 -Energiedicke ca. 4 $kcal\ mol^{-1}$) die konische Durchdringung repräsentiert.

bensdauer in der Gasphase^[14, 15] bei Raumtemperatur ($\tau_0(\text{DBO}) = (930 \pm 30)$ ns) ist charakteristisch für Bedingungen, bei denen die intermolekulare Lösung keine Rolle spielt; es gilt also $1/\tau_0 = k_f + k_d$. Alle gängigen Lösungsmittel verkürzen allerdings die Fluoreszenzlebensdauer von DBO, wobei deuterierte Solventien einen geringeren Einfluß zeigen. Folglich muß in diesen Fällen die lösungsmittelinduzierte Lösung, d.h. k_q , berücksichtigt werden. Damit gilt $1/\tau = 1/\tau_0 + k_q$.

Wie bereits mit Hilfe von Reaktionsquantenausbeuten gezeigt werden konnte,^[9] führt die lösungsmittelinduzierte Lösung von Azoalkanen kaum zur Produktbildung, sondern resultiert in strahlungloser Desaktivierung; im Falle von DBO tritt in nichtprotischen Lösungsmitteln zu weniger als 5 % die chemische Reaktion ein. Wegen der Beteiligung von C-H-Bindungen am Lösungsprozeß und der Deuteriumisotopeneffekte schließen wir allerdings dennoch, daß die lösungsmittelinduzierte Lösung entlang der Reaktionskoordinate der Wasserstoffabstraktion stattfinden muß, so daß hier ein Beispiel für eine „angedeutete“ Wasserstoffabstraktion vorliegt. Diese mechanistische Interpretation der experimentellen Daten wird durch unsere theoretischen Ergebnisse bestätigt (siehe Abb. 1).

Das Lösungsmittel Chloroform wurde experimentell genauer untersucht, da die beobachtete Lösung und die

Tabelle 1. Fluoreszenzlebensdauern τ und -quantenausbeuten Φ von 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) sowie Geschwindigkeitskonstanten k_q und Aktivierungsparameter der Fluoreszenzlösung.

	Gaspause	CHCl_3	CDCl_3
τ/ns	$930 \pm 30 (\equiv \tau_0)$	13 ± 1	110 ± 5
Φ	$0.56 \pm 0.10^{[\text{a}]}$	ca. 0.01	0.075 ± 0.008
$\tau_n/\text{ns}^{[\text{b}]}$	1700 ± 300	ca. 1300	1500 ± 250
$k_q/10^6 \text{ s}^{-1}$		76 ± 6	8.0 ± 0.4
$A/10^9 \text{ s}^{-1}$		2.3 ± 0.3	1.6 ± 0.3
$E_A/\text{kcal mol}^{-1}$		2.05 ± 0.07	3.15 ± 0.09
$\Delta S^\ddagger/\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$		-17.6 ± 2.4	-18.3 ± 3.4
$\Delta H^\ddagger/\text{kcal mol}^{-1}$		1.50 ± 0.05	2.60 ± 0.07

[a] Aus Lit.^[14]. [b] Natürliche Fluoreszenzlebensdauer ($\tau_n = \tau/\Phi$).

Isotopeneffekte besonders ausgeprägt waren (Tabelle 1). Die mit Hilfe von drei Techniken (Laser-Blitzlichtphotolyse, Einzelphotonenzählung und Streak-Kamera-Detektion) in mehreren Laboratorien gemessenen Fluoreszenzlebensdauern bei Raumtemperatur (22–25°C) sind konsistent. Die Fluoreszenzquantenausbeuten (Tabelle 1) folgten dem gleichen Trend wie die Fluoreszenzlebensdauern, und ihr Verhältnis lieferte eine natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ_n von (1500 ± 300) ns, nicht signifikant verschieden vom Wert in der Gaspause ($\tau_n = (1700 \pm 300)$ ns).^[14] Bemerkenswert ist die sehr kurze Fluoreszenzlebensdauer von nur (13 ± 1) ns in CHCl_3 , d.h., es kommt zu einer Verkürzung um fast zwei Größenordnungen verglichen mit Bedingungen, unter denen keine intermolekulare Lösung stattfindet ($\tau_0 = 930$ ns). Der Einsatz des deuterierten Lösungsmittels (CDCl_3) erhöht die Fluoreszenzlebensdauer um eine Größenordnung ((110 ± 5) ns). Aus den berechneten pseudo-unimolekularen Löschkonstanten k_q (Tabelle 1) leitet sich ein Deuteriumisotopeneffekt $k_q(\text{H})/k_q(\text{D})$ von 8–11 bei Raumtemperatur ab. Dieser Wert übertrifft den kinetischen Isotopeneffekt, den man aufgrund der Energieunterschiede der C-H- und C-D-Streckschwingungen erwartet (ca. 6), liegt aber noch im maximal möglichen Bereich, wenn die Beiträge von Biegeschwingungen berücksichtigt werden (10).^[16] Dies ist somit der größte primäre C-H/D-Isotopeneffekt in einer intermolekularen photochemischen Wasserstoffabstraktion, der bisher mitgeteilt wurde. Bei n,π^* -angeregten Ketonen liegen die Isotopeneffekte beispielsweise nur im Bereich von 1–5.^[3, 4]

Die Fluoreszenzlebensdauern von DBO in CHCl_3 und CDCl_3 steigen bei niedrigen Temperaturen merklich an und fallen bei Erwärmung ab, was auf einen thermisch aktivierte Prozeß hindeutet. Die Temperaturabhängigkeit der lösungsmittelinduzierten Lösung ($k_q = 1/\tau - 1/\tau_0$)^[17] wurde von –30 bis +50°C mit Hilfe der Einzelphotonenzählung gemessen. Die zugehörigen Arrhenius- (Abb. 2) oder Eyring-Auftragungen, die über den untersuchten Temperaturbereich linear sind ($r^2 > 0.99$), liefern die Aktivierungsparameter in Tabelle 1. Am wichtigsten ist der Befund, daß der Unterschied in der Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) nicht signifikant ist, während die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger bei Deuterierung von 1.5 auf 2.6 kcal mol^{-1} ansteigt. Dieses Verhalten belegt einen klassischen kinetischen Isotopeneffekt, der von Unterschieden in der Nullpunktsenergie herrührt.

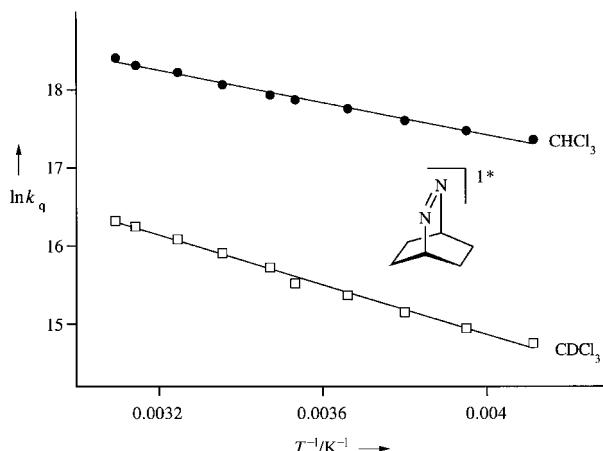


Abb. 2. Arrhenius-Auftragungen für die Fluoreszenzlösung von DBO durch die Lösungsmittel CHCl_3 und CDCl_3 .

Der Reaktionsweg für die intermolekulare Wasserstoffabstraktion durch ein n,π^* -angeregtes Azoalkan wurde auch mit ab-initio-Methoden ermittelt.^[18] Als Modellreaktion wählten wir das einfachere System 1,2-Diazacyclopent-1-en (Dihydropyrazol) und Dichlormethan (CH_2Cl_2), um den Einsatz einer genauen, aber aufwendigen Berechnungsmethode zu ermöglichen. Diese umfaßt eine MCSCF-Rechnung^[19] mit Multireferenz-Möller-Plesset-Störungstheorie (PT2F),^[20] eine Methode, die auch für andere photochemische Parameter von Azoalkanen exzellente Testergebnisse lieferte (Tabelle 2), insbesondere für die 0-0-Singulettanregungsenergie (GSMIN) und die Aktivierungsenergie für den Bruch der $\text{C}_\alpha\text{-N}$ -Bindung (TS_a). Das gewählte Theorieniveau ermöglichte die erfolgreiche Vorhersage nahezu aller experimentellen Aspekte der lösungsmittelinduzierten Lösung singulettangeregter Azoalkane, also der niedrigen Aktivierungsbarrieren, der Isotopeneffekte und des hohen Anteils an

Tabelle 2. Berechnete^[a] und experimentelle Energien für photochemische Reaktionen des S_1 -(n,π^*)-Zustandes von Dihydropyrazol/ CH_2Cl_2 , Dihydropyrazol und DBO.

System	Struktur ^[b]	E [Hartree] ^[c]	$\Delta E_{\text{ber.}}^{[\text{d}]}$	$\Delta E_{\text{exp.}}^{[\text{e}]}$
Dihydropyrazol/ CH_2Cl_2	MIN (S_1)	–1184.97785 (0.73)	≡ 0.0	≡ 0.0
	TS (S_1)	–1184.96769 (0.73)	6.4 [2.9]	1.5–2.6 ^[f]
	LP (S_1) ^[g]	–1184.98824 (0.73)	–6.5	
Dihydropyrazol	GSMIN	–226.67300 (0.84)	–84.0	–82 ^[h]
	MIN (S_1)	–226.53910 (0.82)	≡ 0.0	≡ 0.0
	TS _a (S_1)	–226.52694 (0.82)	7.6 [6.4]	6–9 ^[i]
	GSMIN	–343.01729 (0.75)	–73.7	–76 ^[h]
	MIN (S_1)	–342.89980 (0.74)	≡ 0.0	≡ 0.0
	TS _a (S_1)	–342.88167 (0.74)	11.4	8.6–10.2 ^[j]

[a] Die Multireferenz-Möller-Plesset-Theorie (PT2F) wurde verwendet; siehe Lit.^[18] für Details. [b] Für die Abkürzungen MIN, TS und LP siehe Abb. 1; GSMIN: 0-0-Singulettanregung; TS_a: Übergangszustand des $\text{C}_\alpha\text{-N}$ -Bindungsbruchs. [c] Absolutwert der berechneten Energie. Die Gewichtung der MCSCF-Referenzfunktion (Funktion nullter Ordnung) in der Funktion erster Ordnung steht in Klammern. [d] Berechnete Werte in kcal mol^{-1} . Die mit der Nullpunktsenergie korrigierten Werte stehen in eckigen Klammern. [e] Experimentelle Werte in kcal mol^{-1} . [f] Werte für das DBO/ CHCl_3 - und DBO/ CDCl_3 -System aus dieser Arbeit. [g] Letzter optimierter Punkt entlang der S_1 -Reaktionskoordinate. [h] Aus Lit.^[7]. [i] Wert für ein Dihydropyrazol-derivat^[22, 23]. [j] Werte für DBO-Derivate^[8, 11].

strahlungloser Desaktivierung zu Lasten der Produktbildung.

Der berechnete Reaktionsweg (siehe Abb. 1) beginnt mit einem schwach gebundenen, angeregten Komplex (MIN), in dem eine der beiden Dichlormethan-C-H-Bindungen in der Dihydropyrazolebene liegt und auf das „äquatoriale“ ungepaarte Elektronenpaar des Stickstoffatoms zeigt; in diesem Komplex entspricht die Dihydropyrazolgeometrie derjenigen des isolierten n,π^* -Zustandes. Die Reaktionskoordinate wird anfangs vom intermolekularem Abstand dominiert. Sobald der H-N-Abstand von 2.5 auf 1.6 Å gesunken ist, gewinnt die Wasserstoffübertragung (d.h. die simultane Verlängerung der C-H-Bindung und Verkleinerung des H-N-Abstandes) an Bedeutung. Diese Bewegung geht mit der Verlängerung der N-N-Bindung und der Verkürzung beider C-N-Bindungen des Dihydropyrazols einher. Nach dem Übergangszustand (TS) fällt die Energie stark ab. Beachtenswert ist, daß die Reaktionskoordinate nicht an einem stationären Punkt endet (wie man es für die früher postulierte verbotene Kreuzung erwartet würde),^[1, 9] sondern an einer konischen Durchdringung der S_1 - und S_0 -Energiehyperfläche (also an einer Singularität). Diese Durchdringung liegt in der Nähe des zuletzt berechneten Punktes (LP)^[18] und ca. 6 kcal mol⁻¹ unter dem Ausgangskomplex und repräsentiert einen überaus effizienten Kanal für die strahlungslose Desaktivierung. Konzeptuell ist die „angedeutete“ Wasserstoffabstraktion von Abbildung 1 ein Beispiel für eine Topologie vom Typ Minimum → Übergangszustand → konische Durchdringung, wie sie bereits für intramolekulare Photoreaktionen von Polyenen und Benzol dokumentiert wurde.^[13] In dieser besonderen Topologie wird der Zugang zur strahlunglosen Desaktivierung thermisch kontrolliert.

Die Energien (Tabelle 2) und Schwingungsfrequenzen des schwach gebundenen n,π^* -Komplexes und des Übergangszustandes ermöglichen einen direkten Vergleich der für das Dihydropyrazol/CH₂Cl₂-Modellsystem berechneten und für DBO/CHCl₃ experimentell gemessenen Aktivierungsparameter. Die berechnete Aktivierungsenthalpie ist 6.4 kcal mol⁻¹, fällt jedoch auf 2.9 kcal mol⁻¹ bei Berücksichtigung der Nullpunktsenergien und stimmt somit auf 1.4 kcal mol⁻¹ mit dem experimentellen ΔH^\ddagger -Wert des DBO/CHCl₃-Systems überein. Die für monodeuteriertes Dichlormethan berechnete Aktivierungsenthalpie liegt aufgrund des Nullpunktsenergieunterschiedes um 0.95 kcal mol⁻¹ höher, was gut mit dem experimentellen Wert für Chloroform (ca. 1.1 kcal mol⁻¹) übereinstimmt. Weil die experimentellen und berechneten Isopeneffekte lediglich auf enthalpische Unterschiede hinweisen, scheint ein Tunnelprozeß im untersuchten Temperaturbereich keinen signifikanten Beitrag zu leisten. Dementsprechend kann die photochemische Wasserstoffabstraktion durch singulettangeregte Azoalkane mechanistisch als ein thermisch aktivierter Prozeß aufgefaßt werden, wie er bereits früher für tripllettangeregte Ketone etabliert wurde.^[4, 21]

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die kombinierten experimentellen und theoretischen Daten für die lösungsmittelinduzierte Lösung n,π^* -singulettangeregter Azoalkane als Reaktionskoordinate eine Wasserstoffabstraktion nahelegen, bei der nach einem Übergangszustand eine

konische Durchdringung auftritt. Dieser photochemische Reaktionsmechanismus, der für n,π^* -singulettangeregte Chromophore allgemeingültig sein sollte, führt zu einem besseren Verständnis der Reaktivität und Effizienz in Wasserstoffabstraktionsreaktionen.

Eingegangen am 11. Juni 1997 [Z 10537]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Azoverbindungen · Isopeneffekte · Photochemie · Wasserstoffübertragung

- [1] L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, R. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 479–487.
- [2] N. J. Turro, J. McVey, V. Ramamurthy, P. Lechtken, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 597–612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 572–586.
- [3] W. M. Nau, F. L. Cozens, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2275–2282, zit. Lit.
- [4] M. A. Garcia-Garibay, A. Gamarnik, R. Bise, L. Pang, W. S. Jenks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10264–10275.
- [5] D. Severance, H. Morrison, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 545–548.
- [6] A. E. Dorigo, M. A. McCarrick, R. J. Loncharich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7508–7514.
- [7] P. S. Engel, D. W. Horsey, J. N. Scholz, T. Karatsu, A. Kitamura, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7524–7535.
- [8] P. S. Engel, D. W. Horsey, D. E. Keys, C. J. Nalepa, L. R. Soltero, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7108–7114.
- [9] W. M. Nau, W. Adam, J. C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 92–96.
- [10] M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, W. R. Cherry, N. J. Turro, P. Engel, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *53*, 266–269.
- [11] P. S. Engel, C. J. Nalepa, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2621–2632.
- [12] M. Klessinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 549–551, zit. Lit.
- [13] F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *321*–328.
- [14] B. S. Solomon, T. F. Thomas, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2249–2258.
- [15] H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248–258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 224–239.
- [16] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman und Hall, London, **1980**.
- [17] Für die Berechnung von k_q wurde der Raumtemperaturwert von τ_0 (= (930 ± 30) ns, Gasphase) für alle Temperaturen verwendet. Die Berücksichtigung der viel geringeren Temperaturabhängigkeit von τ_0 , die implizit auch die Temperaturabhängigkeit von k_t und k_d und einen möglichen Beitrag von Photoreaktionen enthält, verändert die Aktivierungsparameter innerhalb des statistischen Regressionsfehlers nicht. Auch liegen die Gasphasenlebensdauern von 950 und 885 ns bei -20 bzw. 65°C innerhalb des Fehlers vom oder sehr nahe beim Raumtemperaturwert.
- [18] Alle MCSCF-Geometrieoptimierungen wurden mit einem „complete active space“ (CAS) durchgeführt, der zwölf Elektronen in zehn Orbitalen enthielt (CAS(12,10)). Die CAS-Orbitale umfaßten die π - und π^* -N=N-Orbitale, die vier σ - und σ^* -C–N-Orbitale, die Orbitale der beiden freien Stickstoffelektronenpaare des Dihydropyrazolfragments und die σ - und σ^* -Orbitale der reaktiven C-H-Bindung in CH₂Cl₂. Um die Beschreibung der Wasserstoffübertragung zu verbessern, wurde der Standard-6-31G*-Basisatz (double- ζ + d-Typ-Polarisierungsfunktionen für die Atome der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems) um p-Typ-Polarisierungsfunktionen und diffuse s-Typ-Funktionen für die Wasserstoffatome im Dichlormethan und um diffuse sp-Typ-Funktionen (enthalten in Gaussian 94^[19b]) für die Stickstoffatome vergrößert. Der Einfluß der dynamischen Elektronenkorrelation auf die Energetik wurde ermittelt, indem die S_1 -Energien von MIN, TS und LP zusätzlich mit der PT2F-Methode berechnet wurden (mit MOLCAS^[20]). Um dabei den Rechenaufwand zu reduzieren, wurden die Reaktionskoordinate und die Schwingungsfrequenzen auf dem CAS(8,7)-Niveau mit dem 6-31G*-Basisatz ermittelt. In diesem reduzierten CAS sind die σ - und σ^* -Orbitale der „kurzen“ C-N-Bindung und das Orbital des freien Elektronen-

paars am nicht an der H-Bindung beteiligten N-Atom nicht enthalten. Die optimierten Geometrien, die auf dem CAS(8,7)-Niveau für MIN, TS und LP erhalten wurden, weichen nur leicht von den CAS(12,10)-Geometrien ab (siehe Abb. 1 oben). Die Reaktionskoordinate wurde mit Hilfe der IRC-Methode im Programmpaket Gaussian 94 bestimmt. Die konische Durchdringung kann leicht lokalisiert werden, indem die Reaktionskoordinate so lange berechnet wird, bis eine Entartung von S_1 und S_0 erreicht ist. Diese manifestiert sich in einer durch den Zustandswechsel ausgelösten Nichtkonvergenz der MCSCF-Rechnung. Es wird angenommen, daß der letzte berechnete Koordinatenpunkt vor der Entartung („last calculated point“, LP) die Struktur der konischen Durchdringung repräsentiert.

- [19] a) B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399–446; b) das verwendete MCSCF-Programm ist implementiert in Gaussian 94, Revision B.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [20] a) K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Ross, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226; b) MOLCAS, Version 3: K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. Fülscher, V. Kellö, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, J. Noga, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, P. E. M. Siegbahn, M. Urban, P. O. Widmark, University of Lund, Schweden, **1994**.
- [21] P. J. Wagner, Q. Cao, R. Pabon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 346–348.
- [22] P. S. Engel, L. R. Soltero, S. A. Baughman, C. J. Nalepa, P. A. Cahill, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1698–1700.
- [23] M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, K.-C. Liu, N. J. Turro, *J. Photochem.* **1978**, *8*, 299–306.

Katalytische, regio- und chemoselektive Bildung von Radikalen aus Epoxiden: Titanocendichlorid als Elektronenübertragungskatalysator in übergangsmetallkatalysierten Radikalreaktionen**

Andreas Gansäuer,* Marianna Pierobon und Harald Bluhm

Während der letzten beiden Jahrzehnte hat die Entwicklung effizienter Kettenreaktionen zu einem großen Interesse an der Chemie freier Radikale geführt.^[1] Obwohl das Verständnis der Kontrolle der Stereo- und Chemoselektivität dieser Reaktionen mittlerweile weit fortgeschritten ist,^[2] ist unseres Wissens nur wenig über reagenskontrollierte katalytische Umsetzungen von Radikalen bekannt, die keine Kettenreaktionen sind.^[3] Der Vorteil solcher Reaktionen ist ihre breitere Anwendbarkeit, da der Einfluß des Substrats auf die Chemo- und Stereoselektivität in den Hintergrund tritt und der Reaktionsverlauf im Idealfall durch das Reagens in katalytischen Mengen bestimmt wird. Daher würde eine

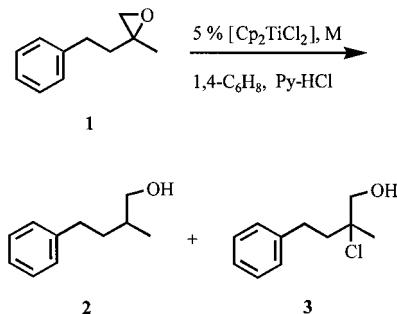
[*] Dr. A. Gansäuer, M. Pierobon, H. Bluhm
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/392944
E-mail: agansae@gwdg.de

[**] Dies Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und das Sokrates-Programm großzügig unterstützt. Wir danken Professor Brückner für seine Unterstützung.

reagenskontrollierte katalytische Reaktion die Anwendbarkeit freier Radikale in der Synthese erweitern.

Eine interessante Alternative zu Radikalkettenreaktionen ist die reduktive Öffnung von Epoxiden durch single electron transfer (SET), vermittelt durch Titanocenchlorid-Dimere.^[4] Ein dabei gebildetes β -Titanoxyradikal kann in den typischen Radikalreaktionen umgesetzt werden. Epoxide sind somit wertvolle Radikalvorstufen, da sie z.B. aus Alkenen^[5] und Carbonylverbindungen^[6] einfach zugänglich sind. Ein attraktives Merkmal der Reaktion ist, daß nach der Hydrolyse ein Alkohol und nicht, wie bei den Umsetzungen von Halogeniden mit Stannanen, ein Kohlenwasserstoff entsteht.^[7] Allerdings müssen sowohl das Elektronentransferreagens, Titanocendichlorid, als auch das Reduktionsmittel, normalerweise Zinkstaub, in mindestens stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Dies ist besonders beim Einsatz komplexer Titanocene ein deutlicher Nachteil.^[8] Kann das Titanocen aber in katalytischen Mengen eingesetzt werden, ist dieses Problem gelöst, und eine übergangsmetallkatalysierte Radikalreaktion mit effizienter Reagenskontrolle sollte möglich sein. Dazu muß das gebildete Titanocenalkoxid in ein Derivat des Alkohols oder in diesen selbst und Titanocendichlorid, die Katalysatorvorstufe, überführt werden. Durch eine In-situ-Reduktion zum redoxaktiven Titan(III)-Komplex^[9] durch das stöchiometrisch eingesetzte Reduktionsmittel wird dann der Katalysecyclus geschlossen.

Kürzlich haben Fürstner et al. katalytische McMurry^[10]- und Nozaki-Hiyama-Kupplungen^[11] durch Zugabe von Chlor-trimethylsilan zur Reaktionsmischung entwickelt. Die Metalloxide oder -alkoxide werden silyliert, und nach der Reduktion wird die katalytisch aktive Metallspezies regeneriert. Diese Methode ist jedoch bei Epoxiden nicht anwendbar, da aus ihnen durch Lewis-Säure-initiierte Epoxidöffnungen silylierte Chlorhydrine gebildet werden. Unser Ansatz besteht darin, durch Protonierung des titangebundenen Sauerstoffatoms eine effiziente Regenerierung des Katalysators zu bewirken. Dazu muß die Säure stark genug zur Protonierung sein, ohne daß das Metallpulver oxidiert wird oder der Katalysator durch Komplexierung durch die entstehende Base deaktiviert wird. Wegen ihrer pK_a -Werte^[12] und der guten Variierbarkeit ihres sterischen Anspruches wurden Pyridinhydrochloride als Säuren in der Reaktion von **1** mit 1,4-Cyclohexadien als Wasser-



stoffatomdonor, einem stöchiometrisch eingesetzten Reduktionsmittel und 5 Mol-% Titanocendichlorid verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.