

N_5^+ : ein neuartiges homoleptisches Polystickstoff-Ion als Substanz mit hoher Energiedichte**

Karl O. Christe,* William W. Wilson, Jeffrey A. Sheehy und Jerry A. Boatz

Professor George Olah gewidmet

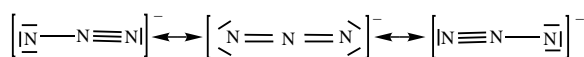
Polystickstoff-Verbindungen sind von großem Interesse als Materialien mit hoher Energiedichte (high energy density materials, HEDM) für Anwendungen in der Triebwerks- und Sprengstofftechnik.^[1–3] Obwohl zahlreiche theoretische Studien zu dem Schluß kommen, daß bestimmte nur aus Stickstoff aufgebaute Verbindungen stabil sein könnten, wurden bisher nur wenige experimentelle Untersuchungen durchgeführt, die die Synthese solcher Verbindungen zum Ziel hatten; diese Versuche blieben zudem ohne Erfolg.^[4] Gegenwärtig sind nur zwei homoleptische Polystickstoff-Spezies bekannt, die in großem Maßstab hergestellt werden können: Distickstoff, N_2 , den erstmals Rutherford, Scheele und Cavendish 1772 unabhängig voneinander in reiner Form aus der Luft isolierten, und das Azidion, N_3^- , das 1890 von Curtius entdeckt wurde.^[5] Andere Verbindungen wie N_3^+ , N_3^+ und N_4^+ konnten bisher nur in der Gasphase oder in matrixisolierter Form beobachtet werden.^[6–8] In Anbetracht der umfangreichen theoretischen Arbeiten, denen zufolge Spezies wie N_4 , N_8 , $N(N_3)_2^-$, $N(N_3)_3$ und $N(N_3)_4^+$ schwingungsstabil sein sollten,^[4] ist es überraschend, daß noch keine einzige Synthese einer solchen neuen Verbindung in makroskopischem Maßstab gelungen ist. Dies zeigt jedoch, welche großen experimentellen Schwierigkeiten sich aus dem stark endothermen Charakter dieser Verbindungen ergeben, der ihre Instabilität und unkontrollierbare Explosivität bedingt.

Der hohe Energiegehalt von Polystickstoff-Verbindungen beruht auf den N-N-Einfach- und -Doppelbindungen. Ihre mittleren Bindungsenergien sind mit 160 bzw. 418 kJ mol⁻¹ weit niedriger als ein bzw. zwei Drittel der Energie der Dreifachbindung in N_2 (954 kJ mol⁻¹).^[9] Daher ist jede Umwandlung einer Polystickstoff-Verbindung in N_2 -Moleküle mit einer sehr großen Energiefreisetzung verbun-

den; jede neue metastabile Polystickstoff-Spezies wird sich deshalb nur dann isolieren und handhaben lassen, wenn sie gegenüber dem Zerfall eine genügend große Energiebarriere hat.

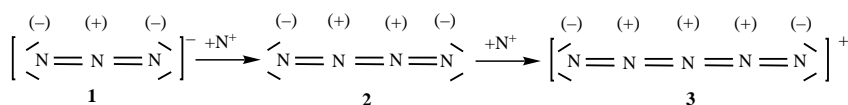
Unsere Bemühungen richten sich auf die Synthese von kettenförmigen Polystickstoff-Spezies, die leichter zugänglich sein dürften als ringförmige homoleptische Polystickstoff-Verbindungen oder Polycyclen. Für letztere mangelt es an geeigneten Synthesewegen, außerdem wurde für kettenförmige oder verzweigte Polystickstoff-Verbindungen ein geringerer Energiegehalt berechnet als für die entsprechenden cyclischen oder polycyclischen Isomere.^[3] Eine Kette ist stets nur so stark wie ihr schwächstes Glied; für die Zielverbindungen ergibt sich daraus die Anforderung, daß sie keine isolierten N-N-Einfachbindungen aufweisen dürfen, die nicht durch Resonanz mit benachbarten Bindungen partiellen Mehrfachbindungscharakter erlangen können.

Die Struktur und die besondere Resonanzstabilisierung des bekannten und außergewöhnlich stabilen Azidions **1** (Schema 1), in dem jede N-N-Bindung vollen Doppelbindungscha-



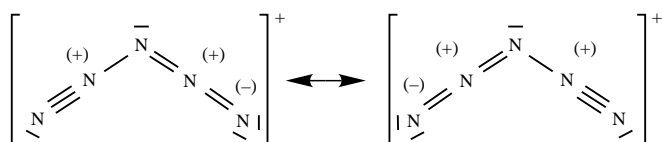
Schema 1. Resonanzstrukturen von N_3^- **1**.

rakter hat, können durch Hinzufügen von N^+ -Ionen (die nur vier Valenzelektronen enthalten) erweitert werden. Dies führt zunächst zum neutralen N_4 **2** und dann zum Kation N_5^+ **3** (Schema 2).



Schema 2. Das sukzessive Hinzufügen von N^+ zu N_3^- **1** führt zu N_4 **2** und N_5^+ **3**.

Obwohl **2** und **3** wie **1** nur kumulierte lineare N-N-Doppelbindungen enthalten, sind die in Schema 1 gezeigten elektronischen Ladungsverteilungen nur für N_3^- günstig, bedingt durch die benachbarten positiven Ladungen in **2** und **3**. Für N_5^+ allerdings läßt sich das Problem benachbarter Ladungen mit gleichem Vorzeichen mit den in Schema 3 gezeigten Grenzstrukturen überwinden; sie erfordern eine gewinkelte, C_{2v} -symmetrische Struktur mit der Bindungsordnung 1.5 für die zentralen N-N-Bindungen. Da analoge Grenzstrukturen für das lineare N_4 nicht möglich sind, wählten wir N_5^+ als Zielverbindung aus.



Schema 3. Resonanzstrukturen von N_5^+ **3**.

In der Literatur fanden wir nur einen Bericht über N_5^+ , und zwar eine theoretische Arbeit über eine Reihe von Verbindungen des Typs ABCBA von Pyykkö und Runeberg.^[10] Auf

[*] Dr. K. O. Christe, Dr. W. W. Wilson, Dr. J. A. Sheehy, Dr. J. A. Boatz
Propulsion Sciences and Advanced Concepts Division
Air Force Research Laboratory (AFRL/PRS)
Edwards Air Force Base, CA 93524 (USA)
Fax: (+1) 661-275-5471
E-mail: karl.christe@ple.af.mil

und
Loker Hydrocarbon Research Institute
University of Southern California
Los Angeles, CA 90089 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Defense Advanced Research Projects Agency finanziert; zusätzliche Unterstützung kam vom Air Force Office of Scientific Research und der National Science Foundation. Wir danken A. Kershaw für die Durchführung der NMR-Messungen, Dr. M. Fajardo für die Massenspektren, Prof. J. Stanton für die Berechnungen der Stickstoff-NMR-Verschiebungen sowie Dr. P. Carrick, Dr. S. Rodgers, Dr. M. Berman und Dr. A. Morrish für Anregungen und Unterstützung.

der Basis von MP2/6-31G*-Rechnungen sagten sie eine planare, C_{2v} -symmetrische Struktur mit einem B-C-B-Winkel von 110.7° voraus. Die mögliche Synthese von N_5^+ wurde 1992 von Rasul in seiner Dissertation in Erwägung gezogen, aber nicht weiter verfolgt.^[11] Anhand von theoretischen Berechnungen wurden Voraussagen darüber getroffen, ob die jeweilige Verbindung schwingungsstabil ist; zur Unterstützung der Identifizierung und Charakterisierung wurden IR-, Raman- und NMR-Spektren berechnet. Für N_5^+ ergab sich aus diesen Rechnungen die stabile C_{2v} -symmetrische Struktur, die in Abbildung 1 wiedergegeben ist. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von $N_5^+AsF_6^-$. Dabei handelt es sich erst um die dritte Verbindung, in der eine homoleptische Polystickstoff-Einheit enthalten ist und die in makroskopischem Maßstab hergestellt werden kann.

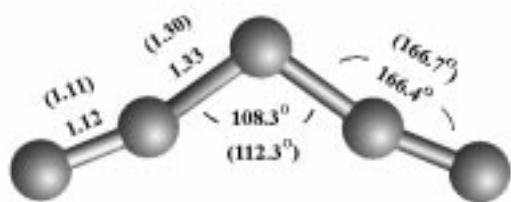
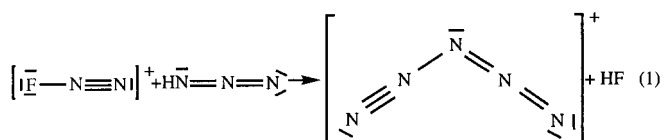


Abbildung 1. Energieminimierte Strukturen von N_5^+ nach Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau (Werte in Klammern) und dem CCSD(T)/6-311+G(2d)-Niveau.

Bei der Planung einer solchen Synthese ist es vorteilhaft, von Verbindungen auszugehen, die die energieerhöhenden, geschwächten Bindungen, die erforderlichen Formalladungen und geeignete Liganden, die eine exotherme und glatt verlaufende Kupplung ermöglichen, bereits enthalten. Wenn das Ziel ein Kation wie N_5^+ ist, ist es in Anbetracht des hohen ersten Ionisierungspotentials von N_2 (1503 kJ mol^{-1}) sehr wichtig, daß eine positive Formalladung in einer der Ausgangssubstanzen schon vorliegt. Gleichung (1) zeigt, daß das

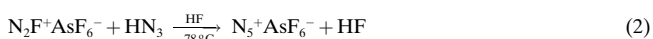


N_2F^+ -Ion und HN_3 als Ausgangsmaterialien für die Synthese von N_5^+ ideal geeignet sind, denn sie enthalten die gewünschten Bindungsarten, N_2F^+ liefert die positive Formalladung, und angesichts der schwachen N-F- und starken H-F-Bindung ist eine exotherme HF-Eliminierung zu erwarten.

Schließlich ist die Art des Reaktionsmediums von Bedeutung: Es muß eine gute Löslichkeit bei tiefer Temperatur erlauben, die bei der exothermen Reaktion freigesetzte Wärme aufnehmen können und die Stabilisierung eines Produkts gewährleisten, das möglicherweise sehr stoßempfindlich ist. Für N_5^+ wählten wir wasserfreies HF wegen seines hohen Dipolmoments, seines niedrigen Schmelzpunkts (-80°C) und seiner hohen Flüchtigkeit aus.

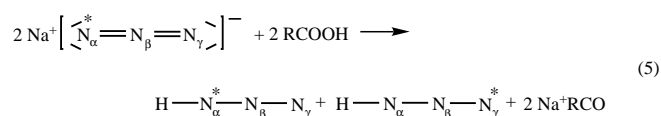
Die Umsetzung dieser Überlegungen führte zu der überraschend einfachen Synthese von N_5^+ gemäß Gleichung (2).

Um die vollständige Reaktion von $N_2F^+AsF_6^-$ zu gewährleisten, setzten wir einen geringen Überschuß von HN_3 ein. Als

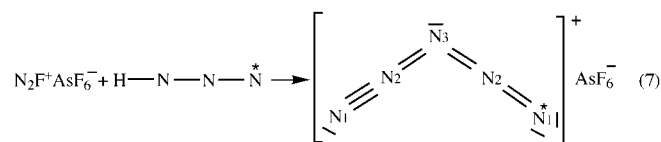
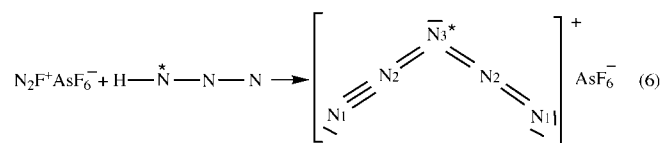


einziges nachweisbares Nebenprodukt entstand nach Gleichung (3) weniger als 20 Mol-% protoniertes HN_3 .^[12] Das für die Protonierung von HN_3 benötigte AsF_5 könnte durch Zerfall von etwas $N_5^+AsF_6^-$ oder (weniger wahrscheinlich) durch Hydrolyse von $N_5^+AsF_6^-$ mit Spuren von Wasser entstanden sein [Gl. (4)].

Zur Synthese von ^{15}N -markiertem N_5^+ wurde ^{15}N -markiertes HN_3 aus Stearinsäure und ^{15}N -markiertem $Na^+N_3^-$ hergestellt [Gl. (5)]. Die Reaktion von markiertem HN_3 mit



$N_2F^+AsF_6^-$ lieferte ein nahezu äquimolares Gemisch von N_5^+ -Isotopomeren, in denen das ^{15}N -Atom entweder die Position 1 oder die Position 3 besetzt [Gl. (6), (7)].



$N_5^+AsF_6^-$ ist ein weißer Feststoff und in wasserfreiem HF nur mäßig löslich. Es zersetzt sich langsam bei 22°C , kann aber bei -78°C wochenlang ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahrt werden. Die Substanz ist in HF-Lösung oder als Feststoff handhabbar und ist nach unserer Erfahrung nicht extrem stoßempfindlich, wenn man sie vorsichtig handhabt oder bei -196°C mit einem Spatel aus rostfreiem Stahl drückt. Sie überstand zahlreiche Bestrahlungen mit einem fokussierten Ar-Laserstrahl (4881 nm, 1.5 Watt) bei -130°C ; einmal kam es jedoch zur Explosion einer Probe von 5 mg, die heftig genug war, um unsere Tieftemperatur-Raman-Apparatur zu zerstören. $N_5^+AsF_6^-$ ist ein starkes Oxidationsmittel und kann organische Materialien wie Schaumstoff selbst bei tiefen Temperaturen entzünden. Die Reaktion des Salzes mit Wasser sollte vermieden werden, sie verläuft überaus explosionsartig. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß O_2^+ ein kräftiges Oxidationsmittel ist und das erste Ionisierungspotential von N_2 (1503 kJ mol^{-1}) wesentlich höher als das von O_2 ist (1206 kJ mol^{-1}); die Elektronenaffinität von N_5^+ ist Gegenstand weiterer rechnerischer Untersuchun-

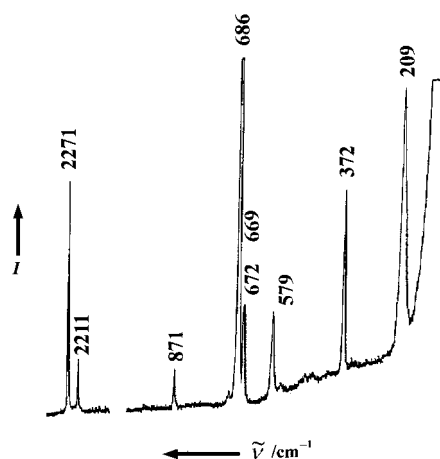


Abbildung 3. Tieftemperatur-Raman-Spektrum von unmarkiertem festem $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$.

den vorhergesagten Frequenzen und Intensitäten beobachtet wurden.

Die Spektren von $^{15}\text{N}1$ - und $^{15}\text{N}3$ -markiertem N_5^+ erlauben eine genaue Bestimmung der Isotopenverschiebungen der Grundschrwingungen $\nu_2(\text{A}_1)$, $\nu_7(\text{B}_2)$ und $\nu_1(\text{A}_1)$. Die wiederum sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bestätigt die vorhergesagte Struktur (Abbildung 1). Da die gemessenen Frequenzen von N_5^+ im Bereich zwischen den Werten liegen, die sich aus den Berechnungen auf dem CCSD(T)- und dem B3LYP-Niveau ergeben, zeichnet sich wahrscheinlich auch die tatsächliche Geometrie von N_5^+ durch Parameter aus, die zwischen den in Abbildung 1 angegebenen liegen. Die folgende Geometrie von $[\text{N}1\text{-N}2\text{-N}3\text{-N}2\text{-N}1]^+$ wurde daher interpoliert: $r(\text{N}1\text{-N}2) = 1.11$, $r(\text{N}2\text{-N}3) = 1.315 \text{ \AA}$; $\angle(\text{N}1\text{-N}2\text{-N}3) = 166.6^\circ$, $\angle(\text{N}2\text{-N}3\text{-N}2) = 110.3^\circ$.

Die Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse von N_5^+ sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Sie lassen erkennen, daß

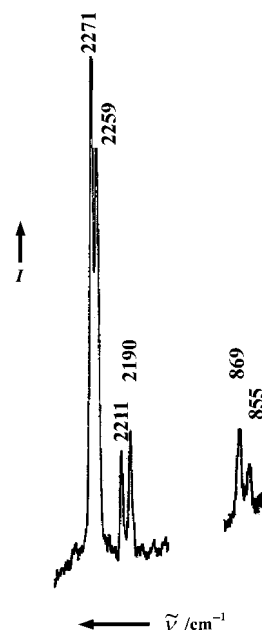


Abbildung 4. Tieftemperatur-Raman-Spektrum einer äquimolaren Mischung aus festem $[\text{N}_5^+]\text{AsF}_6^-$ und $[\text{N}_5^+]\text{AsF}_6^-$.

die Schwingungen in den Rassen A_2 , B_1 , B_2 und $\nu_1(\text{A}_1)$ alle in hohem Maße charakteristisch sind; $\nu_2(\text{A}_1)$ ist demgegenüber eine Mischung aus Streck- und Biegeschwingungen.

Von den internen Kraftkonstanten sind die Werte f_t und f_R der Streckschwingungen der terminalen bzw. zentralen N-N-Bindungen am interessantesten. Durch Interpolation der Daten aus Tabelle 4 und Anpassungen für die beobachteten Frequenzen kommt man zu Werten von 20.08 und 6.59 mdyn \AA^{-1} für die Kraftkonstanten der terminalen bzw. zentralen N-N-Streckschwingungen. Der erste Wert liegt deutlich unterhalb der 22.4 mdyn \AA^{-1} für die N-N-Dreifachbindung in N_2 ,^[15] während der zweite im Bereich zwischen

Tabelle 2. Tieftemperatur-Raman- und -IR-Banden von festem $^{14}\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ und die auf den berechneten Grundschrwingungsfrequenzen von freiem gasförmigem N_5^+ beruhenden Zuordnungen.

Gemessene Frequenzen [cm^{-1}] ^[a]		Zuordnung (Punktgruppe)		Berechnete Frequenzen [cm^{-1}] ^[b]	
Raman ^[c]	IR ^[d]	$^{14}\text{N}_5^+(\text{C}_{2v})$	$\text{AsF}_6^-(\text{O}_h)$	B3LYP	CCSD(T)
2271 [44]	2270 (m)	$\nu_1(\text{A}_1)$		2336 (22)	2229 (13) [215] ^[e]
2211 [8]	2210 (s)	$\nu_7(\text{B}_2)$		2282 (147)	2175 (105) [42]
	1088 (s)	$\nu_8(\text{B}_2)$		1167 (141)	1032 (138) [2]
871 [7]	872 (w)	$\nu_2(\text{A}_1)$		850 (4)	818 (0.5) [5]
	704 (vs)		$\nu_3(\text{F}_{1u})$		
686 [100]	680 (sh)		$\nu_1(\text{A}_{1g})$		
672 [17], 669 [18]		$\nu_3(\text{A}_1)$	oder ein Teil von $\nu_1(\text{A}_{1g})$ oder	678 (1)	644 (2) [1]
			$\nu_3(\text{F}_{1u})$		
579 [16]	575 (w)		$\nu_2(\text{E}_g)$		
		$\nu_5(\text{A}_2)$		502 (0)	475 (0) [1]
	420 (sh)	$\nu_6(\text{B}_1)$		424 (7)	405 (6) [0]
		$\nu_9(\text{B}_2)$		436 (0.6)	399 (1) [0.5]
	394 (vs)		$\nu_4(\text{F}_{1u})$		
372 [32]	360 (sh), 380 (sh)		$\nu_5(\text{F}_{2g})$		
209 [44]		$\nu_4(\text{A}_1)$		193 (0.5)	181 (0.3) [6]
127 [55]		Gitterschwingung			

[a] Relative Raman-Intensitäten in eckigen Klammern. [b] Frequenzen berechnet mit 6-311 + G(2d)-Basissatz. IR-Intensitäten in Klammern [km mol^{-1}], Raman-Intensitäten in eckigen Klammern [$\text{\AA}^4 \text{amu}^{-1}$]. [c] $T = -130^\circ\text{C}$. [d] $T = -196^\circ\text{C}$. [e] Die Raman-Intensitäten wurden auf dem RHF-Niveau berechnet.

Kühlfalle aufgefangen und durch fraktionierende Kondensation in einer Reihe von Kühlfallen bei -64 , -95 und -196°C gereinigt; die bei -95°C kondensierte Substanz wurde verwendet. Einfach ^{15}N -markiertes NaN_3 (Cambridge, Isotope Laboratories, 99% ^{15}N -Markierung) wurde für die Herstellung einer Mischung von HN_3 -Isotopomeren verwendet, die zu jeweils etwa 50% an der α - bzw. γ -Position ^{15}N -markiert waren. HF (Matheson Co.) wurde durch Aufbewahrung über BiF_3 getrocknet.^[17]

HN_3 wurde in einer Pyrex-Glas-Vakuumanlage, die mit fettfreien Kontes-Glas-Teflon-Hähnen ausgestattet war, hergestellt und gehandhabt. Zur Handhabung des HF stand eine Vakuumanlage (aus rostfreiem Stahl/Teflon-FEP) zur Verfügung, die bereits an anderer Stelle beschrieben worden ist.^[18] Die $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ -Proben wurden bei -196°C in der trockenen N_2 -Atmosphäre eines Handschuhkastens gehandhabt oder manipuliert.

Tieftemperatur-Raman-Spektren wurden auf einem Cary-Spektrometer (Model 83GT) mit der 488-nm-Wellenlänge eines Ar-Lasers zur Anregung aufgenommen, dabei wurden eine bereits beschriebene Kühlvorrichtung^[19] sowie Quarzrohre (3 mm Außendurchmesser) als Probenbehälter verwendet. Zur Messung der ^{14}N - ^{15}N -Isotopenverschiebungen wurde das Signal auf einem externen Bandschreiber gedehnt. Die Tieftemperatur-IR-Spektren wurden mit einem Mattson-Galaxy-FT-IR-Spektrometer aufgenommen, dabei wurde eine abnehmbare Tieftemperaturzelle verwendet, die mit CsI-Fenstern ausgestattet war. Die ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren wurden bei -63°C mit einem Bruker-AMX-500-Spektrometer bei 36.13 bzw. 50.69 MHz aufgenommen; als Probenbehälter für die gesättigten Lösungen von $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ in HF/AsF_5 dienten abgeschmolzene 5-mm-Teflon-FEP-Einsätze (Wilma Glass Co.). Die Delay-Zeiten für die Aufnahme der ^{15}N -Spektren betragen 60–120 s. Als externe Standards dienten reines CH_3NO_2 und ^{15}N -markierter Harnstoff in H_2O ($\delta = -305.0$ relativ zu CH_3NO_2). Wir nahmen sowohl ^1H -gekoppelte als auch ^1H -entkoppelte Spektren auf, um entscheiden zu können, ob ein NOE vorliegt.

Synthese von $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$: In einem typischen Experiment wurde $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ (1.97 mmol) in der Trockenbox in eine Teflon-FEP-Ampulle gefüllt (Außendurchmesser 1.9 cm), die mit einem Ventil aus rostfreiem Stahl verschlossen wurde. An der Metallvakuumanlage wurde bei -196°C wasserfreies HF (ca. 3 mL) hinzugefügt, dann wurde die Mischung zum Auflösen des $\text{N}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ auf Raumtemperatur erwärmt. Die Ampulle wurde an die Glas-Vakuumanlage angeschlossen, an der bei -196°C HN_3 zugegeben wurde (2.39 mmol). Anschließend wurde die Ampulle wieder mit der Metallvakuumanlage verbunden, auf -78°C erwärmt und 3 d bei gelegentlichem vorsichtigem Schütteln bei dieser Temperatur gehalten. Um das Vorliegen flüchtiger Produkte zu überprüfen, kühlten wir die Ampulle wieder auf -196°C ab. Stickstoff (0.76 mmol) wurde massenspektrometrisch nachgewiesen. Während 8 h wurden alle bei -64°C flüchtigen Bestandteile abgepumpt; dabei blieb ein weißer Feststoff zurück, der durch ^{14}N - und ^{15}N -NMR- sowie schwingungsspektroskopische Messungen bei tiefer Temperatur als ein Gemisch aus $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ (ca. 80 Mol-%) und $\text{H}_2\text{N}_3^+\text{AsF}_6^-$ (ca. 20 Mol-%) identifiziert wurde.

Synthese von ^{15}N -markiertem $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$: Das Vorgehen entsprach dem für die Synthese von unmarkiertem $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$, es wurde nur eine Mischung aus HN_3 verwendet, das entweder in der N_α - oder der N_γ -Position markiert war.

Rechenmethoden: Mit verschiedenen Basissätzen wurden Hartree-Fock(HF)- und B3LYP^[20]-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen sowie CCSD(T)-Rechnungen^[21, 22] durchgeführt. Die Berechnungen der Geometrien, IR- und Raman-Spektren sowie der chemischen Verschiebungen wurden sowohl für N_5^+ als auch (zum Zweck der Kalibrierung) für N_2F^+ , H_2N_3^+ und den Standard CH_3NO_2 durchgeführt, dessen Geometrie und NMR-Parameter aus Experimenten bekannt sind.^[12, 14, 16] Die hier wiedergegebenen Schwingungsspektren wurden mit dem Basissatz 6-311 + G(2d) berechnet.^[23] Die NMR-Abschirmungen wurden auf der Grundlage der CCSD(T)/6-311 + G(2d)-Geometrien berechnet, dabei wurde die GIAO-Lösung für das Invarianzproblem^[24] sowie Dichtematrizen verwendet, die aus MBPT(2)-, CCSD- oder CCSD(T)-Rechnungen erhalten wurden.^[25–27] Für die hier wiedergegebenen Ergebnisse verwendeten wir QZP-Basissätze, die aus den QZ-Sätzen von Schäfer et al.^[28] abgeleitet waren, ergänzt um eine d-Funktion mit dem Exponenten 1.0. Gemäß der Diskussion von Gauss und Stanton^[25–27] erfordert die exakte Berechnung

von Stickstoff-NMR-Verschiebungen häufig eine aufwendige Behandlung der Elektronenkorrelation, was mit der CCSD(T)-Methode möglich ist. HF- und sogar MBPT(2)-Abschirmungsberechnungen liefern extrem schlechte Ergebnisse für Spezies wie N_5^+ mit vielen freien Valenzelektronenpaaren. Für unsere Berechnungen wurden die Programmpakete GAMESS,^[29] Gaussian^[30] und ACES II^[31] auf IBM-RS/6000-Rechnern verwendet.

Eingegangen am 9. März 1999 [Z13131]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2009

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Isotopenmarkierung • NMR-Spektroskopie • Schwingungsspektroskopie • Stickstoff

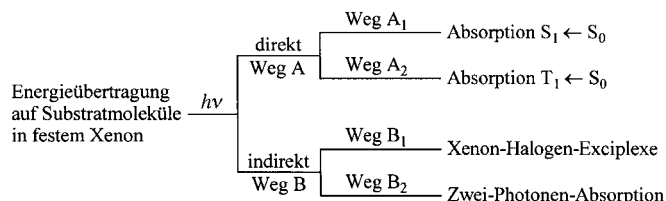
- [1] Siehe z. B.: *Proceedings of the High Energy Density Matter Conference* (New Orleans, LA) **1989**, erhältlich als „report no. ADA212314“ vom Defense Technical Information Center, Fort Belvoir, VA.
- [2] W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1173.
- [3] M. N. Glukhovtsev, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7124.
- [4] Für eine Zusammenfassung von vorangegangenen experimentellen und theoretischen Forschungen siehe zitierte Arbeiten in Lit. [3] und M. T. Nguyen, T. K. Ha, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1157.
- [5] a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 466.
- [6] Eine jüngere Zusammenfassung vorangegangener Arbeiten findet sich bei J. Wasilewski, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 10969.
- [7] a) R. Tian, J. C. Facelli, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4073; b) J. A. Guthrie, R. C. Chaney, A. J. Cunningham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 930.
- [8] a) W. E. Thompson, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3856; b) E. Bieske, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8537; c) K. Sohlberg, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1995**, 339, 195; d) T. Rucht, T. Speck, J. P. Connelly, E. J. Bieske, H. Linnartz, J. P. Maier, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2591.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Interscience, New York, **1972**, S. 113.
- [10] P. Pykkö, N. Runeberg, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1991**, 234, 279.
- [11] G. Rasul, persönliche Mitteilung.
- [12] K. O. Christe, W. W. Wilson, D. A. Dixon, S. I. Khan, R. Bau, T. Metzenthin, R. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1836.
- [13] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221.
- [14] K. O. Christe, J. F. Hon, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 84.
- [15] a) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen VII*, Springer, Heidelberg, **1996**; b) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1982**.
- [16] a) D. Moy, A. R. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1889; b) K. O. Christe, R. D. Wilson, W. Sawodny, *J. Mol. Struct.* **1971**, 8, 245; c) K. O. Christe, R. D. Wilson, W. W. Wilson, R. Bau, S. Sukumar, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3795; d) J. Mason, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1849.
- [17] K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, *J. Fluorine Chem.* **1978**, 11, 71.
- [18] K. O. Christe, R. D. Wilson, C. J. Schack, *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 3.
- [19] F. A. Miller, B. M. Harney, *Appl. Spectrosc.* **1970**, 24, 291.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [21] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.
- [22] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479.

- [23] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
 [24] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
 [25] J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
 [26] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3561.
 [27] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2574.
 [28] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
 [29] GAMESS, M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
 [30] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, 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. Defress, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
 [31] ACES II, Quantum Theory Project, University of Florida. Autoren: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, R. J. Bartlett; integriert sind VMOL (J. Almlöf, P. R. Taylor), BPROPS (P. R. Taylor) und ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jorgensen, J. Olsen, P. R. Taylor).

Festes Xenon: ein Medium für ungewöhnliche Photoreaktionen**

Günther Maier* und Christian Lautz

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß ein in einer Xenonmatrix bei 10 K isoliertes Molekül bei Bestrahlung in Abhängigkeit von den Bedingungen nach vier grundsätzlich verschiedenen Mechanismen reagieren kann (Schema 1). Selbstverständlich kann jede Substanz, die im eingestrahnten Wellenlängenbe-



Schema 1. Mögliche Photoanregungen eines Substratmoleküls in einer Xenonmatrix.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. C. Lautz
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
 Fax: (+49) 641-99-34309

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

reich absorbiert ($S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption; direkter Weg A_1), wie in jedem anderen transparenten Medium auch in Xenon zu einer Photoreaktion veranlaßt werden. So entsteht bei der Matrixbestrahlung ($\lambda = 313$ nm) von 2-Diazo-2H-imidazol sowohl in Argon als auch in Xenon 2H-Imidazol-2-yliden.^[1] Die Besonderheit von Xenon besteht dabei nur darin, daß es das erzeugte Carben durch Komplexbildung stabilisiert.^[1]

Überraschend ist, daß es in einer Xenonmatrix gelingt, auch solche Moleküle einer Photoreaktion zuzuführen, die das eingestrahlte Licht gar nicht absorbieren können. Dies geschieht bei Dotierung der Xenonmatrix mit Halogenatomen (indirekter Weg B_1).^[2] Hierbei nehmen die Halogenatome die eingestrahlte Energie über Xenon-Halogen-Exciplexe auf, deren Photophysik gut untersucht ist.^[3] Die gespeicherte Anregungsenergie wird anschließend auf die jeweiligen Substratmoleküle übertragen.

Eine andere Variante (indirekter Weg B_2) besteht in der Zwei-Photonen-Anregung des Xenons mit einem Excimer-Laser (KrF ; $\lambda = 248$ nm). Die dabei erzeugten Excitonen Xe_n^* können die Energie auf die matrixisolierten Eduktmoleküle übertragen und deren Fragmentierung induzieren.^[2d, 4, 5]

Bei den bisher durchgeführten Versuchen zur indirekten Anregung wurden vorwiegend Drei- und Vierring-Verbindungen eingesetzt. Die Frage war, ob deren Ringspannung für eine Bindungsspaltung wesentlich ist. Als Testmolekül bot sich Propan **1** an, welches einer direkten $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung oberhalb von 170 nm nicht zugänglich ist. Zudem sind die möglichen Produkte einer durch die indirekte Photoanregung initiierten C-H- oder C-C-Spaltung anhand ihrer bekannten Matrixspektren leicht zu identifizieren. Die hier beschriebenen Versuche belegen nicht nur, daß die indirekten Photofragmentierungen auf den Wegen B_1 und B_2 sogar in spannungsfreien offenkettigen Kohlenwasserstoffen stattfinden. Darüber hinaus hat sich herausgestellt, daß **1** auch gespalten wird, wenn es in undotierter Xenonmatrix mit der 185-nm-Linie einer Quecksilberlampe bestrahlt wird. Diese direkt induzierte Fragmentierung tritt ein, obwohl unter den angewandten Bedingungen ein $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang (Weg A_1) eigentlich auszuschließen ist. Wir vermuten deshalb, daß in festem Xenon ein zusätzlicher Reaktionskanal zur Verfügung steht: die durch den Schweratomeffekt des Xenons begünstigte direkte $T_1 \leftarrow S_0$ -Anregung (Weg A_2), die dann zur Bindungsspaltung führt.

Belichtung von 1 in einer Br-dotierten Xenonmatrix (Weg B_1): Propan **1** ist in einer mit Bromatomen dotierten Argonmatrix bei Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm photostabil. Bei Verwendung einer mit Bromatomen dotierten Xenonmatrix kann **1** jedoch in 47 Stunden bei gleicher Wellenlänge zu etwa 50 % umgesetzt werden. Die Produkte dieser Photolyse sind Propen **2**, das Allylradikal **3**, Propin **4**, Allen **5**, Ethen **6**, Methan **7** und Acetylen **8** (Schema 2, Tabelle 1). Außerdem können noch die Banden (730.9 , 843.0 und 951.7 cm^{-1}) des aus dem Exciplex $Xe_2^+X^-$ durch Aufnahme eines H-Atoms gebildeten Kations Xe_2H^+ ^[6] registriert werden.

Im Verlauf der Photolyse lassen sich die Produkte der Primärschritte klar von denen der Sekundärschritte trennen. Die ersten nachweisbaren Produkte des C-H-Bindungsbru-