

NaCl ab, und nach Entfernung des Lösungsmittel versetzt man mit Dichlormethan (3 mL mmol⁻¹) und Wasser (10 mL mmol⁻¹). Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur und Abtrennung der organischen Phase erhält man nach dem Einengen des Wassers im Hochvakuum die β -Nitrophosphorsäuren (*R,R,R*)-5a-f als farblose Feststoffe, die durch Umkristallisation gereinigt werden.

Eingegangen am 17. Juli 2000 [Z15458]

- [1] a) S. C. Fields, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12237–12273; b) R. L. Hildebrand, T. O. Henderson in *The Role of Phosphonates in Living Systems* (Hrsg.: R. L. Hildebrand), CRC, Boca Raton, **1983**, S. 5–29.
- [2] M. Horiguchi, M. Kandatsu, *Nature* **1959**, *184*, 901–902.
- [3] a) D. F. Wiemer, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16609–16644; b) Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13837–13866; c) R. Engel, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 349–367.
- [4] a) P. Kafarski, B. Lejczak, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *63*, 193–215; b) B. Stowasser, K. H. Budt, L. Jian-Qi, A. Peyman, D. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6625–6628.
- [5] a) R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 857–882; b) A. B. Smith III, K. M. Yager, C. M. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10879–10888; c) V. P. Kukhar, V. A. Soloshonok, V. A. Solodenko, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *92*, 239–264; d) V. P. Kukhar, N. Y. Svistunova, V. A. Solodenko, V. A. Soloshonok, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, *62*, 261–278; e) B. Dhawan, D. Redmore, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *32*, 119–144.
- [6] a) A. A. Thomas, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8379–8385; b) M. Mikolajczyk, P. Lyzwa, J. Drabowicz, M. W. Wieczorek, J. Blaszczyk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1503–1504; c) S. Hanessian, Y. L. Bennani, Y. Hervé, *Synlett* **1993**, 35–36.
- [7] A. N. Pudovik, F. N. Sigitikova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1959**, *125*, 826–828; *Proc. Acad. Sci. USSR* **1959**, *125*, 275–277.
- [8] T. A. Mastryukova, M. V. Lazareva, V. V. Perekalin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1972**, *21*, 1114–1116.
- [9] C. Shin, Y. Yonezawa, K. Katayama, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1727–1729.
- [10] T. Hanaya, K. Ohmori, H. Yamamoto, M. Armour, A. M. Hogg, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1174–1179.
- [11] a) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236–1246; b) H. Sasai, M. Bougauchi, T. Arai, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2717–2720; c) H. Sasai, S. Arai, Y. Tahara, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6656–6657.
- [12] V. J. Blazis, K. J. Koeller, C. D. Spilling, *Tetrahedron* **1994**, *5*, 499–502.
- [13] P. G. Devitt, T. P. Kee, *Tetrahedron* **1995**, *40*, 10987–10996.
- [14] A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweig, P. Gysi, L. La Vecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238–244.
- [15] a) A. Zwierzak, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2501–2512; für eine alternative Synthese von cyclischen Phosphitiden siehe b) A. Munoz, C. Hubert, J. L. Luche, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6015–6017.
- [16] a) J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1965**, *84*, 782–784; b) J. Boersma, J. G. Noltes, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1973**, *92*, 229–236.
- [17] Röntgen-Strukturanalyse von 4b. Geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Diethylether gewonnen. Die Substanz ($C_{45}H_{40}NO_2P$, $M_r = 737.75$) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, $a = 15.052(2)$, $b = 10.1503(14)$, $c = 27.203(4)$ Å, $\beta = 95.738^\circ$, $V = 4135.2(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.185$ g cm⁻³, $F(000) = 1552$, $T = 147(2)$ K. Siemens-Smart-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) mit Graphit-Monochromator. Kristallabmessungen: $0.03 \times 0.08 \times 1.55$ mm, $3.0^\circ \leq 2\theta \leq 54.4^\circ$; von den insgesamt 41782 Reflexen sind 16113 unabhängig und wurden zur Strukturverfeinerung von 994 Parametern verwendet. Empirische Absorptionskorrektur (SADABS). Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS), die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen berechnet und nach dem Reitermodell verfeinert. Fehlgeordnetes Lösungsmittel wurde mit fünf isotropen C- und O-Atomen beschrieben. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELX-96). Die *R*-Werte sind $R1 = 0.0618$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.1036$; min./max. Restelektronendichte: $-0.26/+0.41$ e Å⁻³, Flack-Parameter 0.07(9). Die kris-

tallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-147316“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)..

- [18] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *28*, 2523–2526.

Konische Durchdringungen in Charge-Transfer-induzierten Photoreaktionen**

Adalgisa Sinicropi, Uwe Pischel, Riccardo Basosi, Werner M. Nau* und Massimo Olivucci*

Eine detaillierte Kenntnis der molekularen Mechanismen, die die chemisch unproduktive und deshalb unerwünschte Löschung von angeregten Zuständen durch Additive steuern, ist für die rationale Entwicklung von effizienten photochemischen Reaktionen, künstlichen Photosynthesystemen und photonischen Funktionseinheiten unentbehrlich. Wir wenden gegenwärtig quantenchemische Methoden auf hohem Niveau an, um ein umfassendes Bild der Löschung von n,π^* -angeregten Zuständen von Verbindungen wie Ketonen und Azoalkanen zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass die Löschung mit Wasserstoffdonoren durch eine konische Durchdringung (conical intersection, CI) induziert wird, die auf halbem Weg entlang der Reaktionskoordinate einer Wasserstoffübertragung liegt (Abbildung 1a).^[1, 2] Im Folgenden beschreiben wir einen neuen Mechanismus der Löschung durch Elektronendonoren, welcher auf ähnliche Art und Weise über eine konische Durchdringung verläuft, die auf halbem Weg entlang der Reaktionskoordinate für einen Ladungstransfer (Charge Transfer, CT) lokalisiert ist (Abbildung 1b). Während bekannt ist, dass Löscher eine strahlungslose Desaktivierung durch reversible chemische Reaktionen wie Wasserstoff-, Protonen- und Elektronentransfer induzieren können, sind die beschriebenen Löschmechanismen neuartig, da sie nur einen partiellen anstelle eines vollständigen Wasserstoff- oder Elektronentransfers erfordern. Dieses Ergebnis untermauert das Konzept, dass gewöhnliche Löschmechanismen angeregter Zustände durch

[*] Prof. Dr. W. M. Nau, Dipl.-Chem. U. Pischel
Departement Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855
E-mail: Werner.Nau@unibas.ch

Prof. Dr. M. Olivucci, A. Sinicropi, Prof. Dr. R. Basosi
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Siena
via Aldo Moro, 53100 Siena (Italien)
Fax: (+39) 0577-234278
E-mail: olivucci@unisi.it

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekte 52489.98, 54108.98 und 58000.99), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Universität Siena (Progetto di Ateneo A.A. 99/00) und von der NATO (CRG 950748) unterstützt.

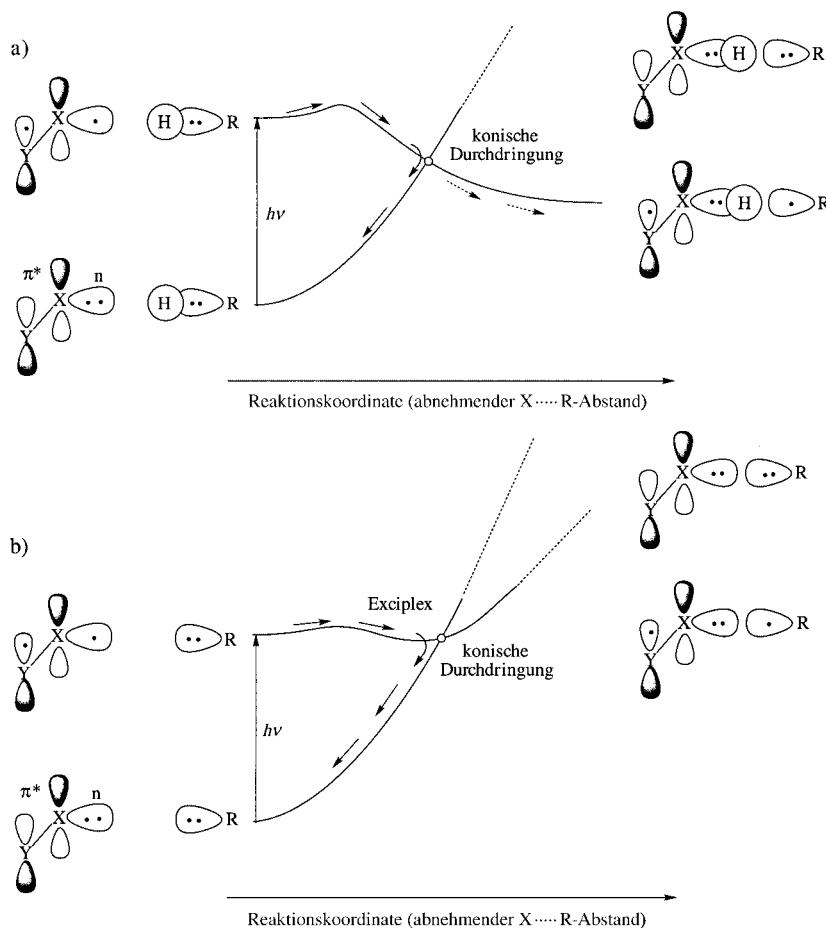
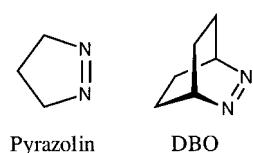


Abbildung 1. Modifizierte Korrelationsdiagramme für die Wechselwirkung von n, π^* -angeregten Zuständen ($X=O, N$; $Y=C, N$) mit Wasserstoffdonoren $H-R$ (a) und Elektronendonoren R (b). Die Diagramme spiegeln das Auftreten von Übergangszuständen, Exciplexen und konischen Durchdringungen entlang des Reaktionsweges wider.

photochemische Reaktionen, einschließlich des photoinduzierten Elektronentransfers, gesteuert werden können, die an einer konischen Durchdringung entlang des Reaktionsweges eines angeregten Zustandes unterbrochen („aborted“) werden.

In enger Anlehnung an eine Studie über direkte Wasserstoffübertragungen^[1] haben wir Pyrazolin und 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) als theoretische und experimentelle



Modellverbindungen für die CT-induzierte Lösung n, π^* -angeregter Zustände verwendet. Diese Azoalkane ermöglichen einen theoretischen und experimentellen Vergleich anhand der Reaktion eines Singulettzustandes, was von primärem Interesse für die Charakterisierung von konischen Durchdringungen ist.

Für die Rechnungen wurden Trimethylamin und Dimethylether als Löscher mit starken bzw. schwachen Elektronendonoreigenschaften gewählt, um den beobachteten Wechsel von einem CT (für Amine und Alkylbenzole)^[3–12] zu einer Wasserstoffübertragung (für Ether und Alkohole) zu dokumentieren. Wir haben Ab-initio-CASSCF-^[13–16] und CASPT2-Rechnungen^[17, 18] durchgeführt, um den energetisch günstigsten Weg bei der Annäherung von NMe_3 bzw. OMe_2 an n, π^* -

singulettangeregtes Pyrazolin zu erkunden. Die CT-Wechselwirkung (Abbildung 1b) beinhaltet hauptsächlich die Elektronenabgabe aus einem freien Elektronenpaar des Löschers in ein nichtbindendes Orbital eines Stickstoffatoms im angeregten Azoalkan. Dieses ist halbbesetzt und somit elektronenarm.^[11, 12] Tabelle 1 enthält die berechneten Daten für beide Systeme und Abbildung 2 zeigt die zweidimensionalen Potentialhyperflächen für die Wechselwirkung von Pyrazolin und NMe_3 bzw. OMe_2 .

Der berechnete Weg startet an einem Punkt (LD), an dem beide Partner weit voneinander entfernt und somit intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind ($r \approx 3.7 \text{ \AA}$). Eine Verkürzung des $N \cdots N$ -Abstandes resultiert in einer leichten Energieerhöhung (ca. 4 kJ mol^{-1}), welche bei $r \approx 3.3 \text{ \AA}$ ihr Maximum erreicht, das als Übergangszustand (TS) identifiziert werden kann. Zwischen ca. 3.3 und 2.1 \AA erfährt dieser Komplex im angeregten Zustand eine Stabilisierung von ca. 17 kJ mol^{-1} (ca. 8 kJ mol^{-1} nach Nullpunktsenergie-Korrektur). Dies wird von einer signifikanten Ladungsübertragung begleitet (ca. 0.2 Elektronen, Tabelle 1), welche das Minimum bei $r = 2.1 \text{ \AA}$ als einen Exciplex (EX) mit partiell CT-Charakter ausweist. Die resultierende $N \cdots N$ -Bindung kann als schwache, polarisierte Zwei-Zentren-drei-Elektronen-Bindung betrachtet werden, welche durch die Mischung einer kovalenten ($N=N \cdots :NMe_3$) und einer ionischen Konfiguration ($N=N^+ \cdots :NMe_3$) beschrieben wird.

Ein Fortschreiten entlang der Reaktionskoordinate in Abbildung 2a führt zu einer konischen Durchdringung ($r = 2.0 \text{ \AA}$) und einer weiteren Erhöhung des CT-Charakters (Tabelle 1). Diese Kreuzung der S_1 - und S_0 -Potentialhyper-

Tabelle 1. Berechnete Energien E , Dipolmomente μ und CT-Anteil Δq von charakteristischen Strukturen entlang der Reaktionskoordinate für die CT-induzierte Lösung von n, π^* -singulettangeregtem Pyrazolin.

Löscher	Struktur ^[a]	E [Hartree] ^[b]	ΔE ^[c] [kJ mol ⁻¹]	μ ^[d] [Debye]	Δq ^[e]
NMe_3	LD (S_0)	– 400.48778 (0.71)	– 265.14	2.985	0.007
	LD (S_1)	– 400.38670 (0.70)	≡ 0.00	2.684	0.006
	TS (S_1)	– 400.38481 (0.70)	4.97 [5.10]	2.534	0.001
	EX (S_1)	– 400.39113 (0.69)	– 11.62 [– 5.18]	1.840	0.226
	CI	– 400.38997 (0.69)	– 8.57	1.889	0.302
OMe_2	LD (S_0)	– 381.16346 (0.74)	– 268.11	2.573	0.001
	LD (S_1)	– 381.06125 (0.73)	≡ 0.00	2.240	0.001
	CI	– 381.00545 (0.72)	146.34 ^[f]	2.216	0.192

[a] Für die Abkürzungen LD, TS, EX und CI siehe Text und Abbildung 2.

[b] Berechnete absolute Energie auf dem CASPT2-Niveau. Die Wichtung der CASSCF-Referenzfunktion in der Funktion 1. Ordnung ist in Klammern angegeben. [c] Berechnete relative Energien (LD(S_1) als Referenz). Nullpunktsenergiekorrektierte Werte sind in eckigen Klammern angegeben. [d] Berechnete (CASSCF-Niveau) Dipolmomente. [e] CT vom Löscher zum Azoalkan (CASSCF-Niveau).

[f] Der CASPT2-Wert (lower root) der CASSCF-optimierten CI-Struktur ist als obere Grenze angegeben (Kreis bei $r \approx 1.8 \text{ \AA}$ in Abbildung 2b).

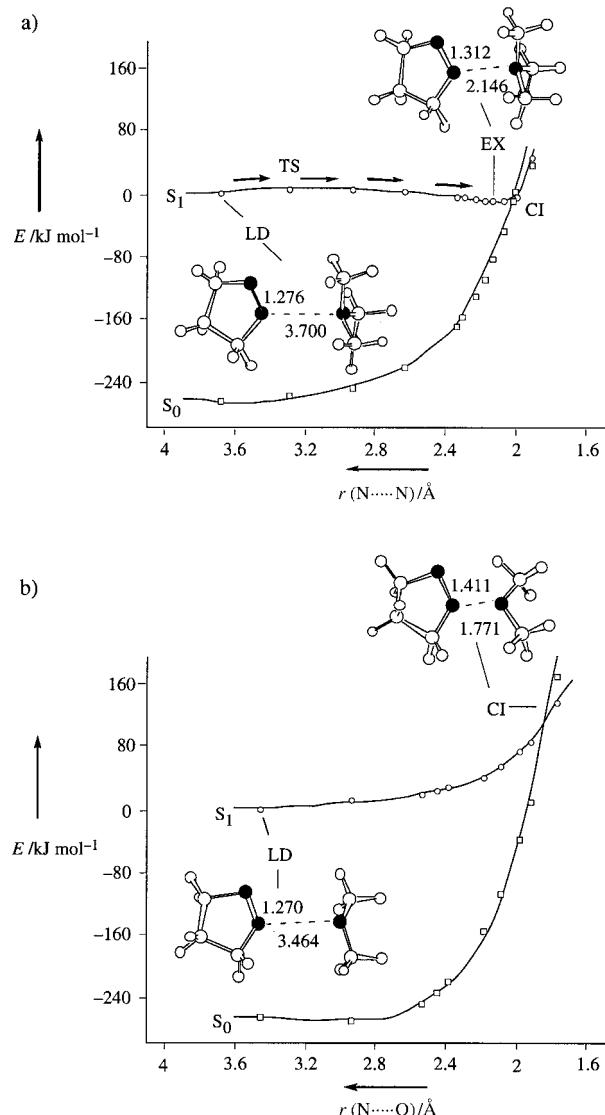


Abbildung 2. Energieprofil (CASPT2-Niveau) des Mechanismus der Lösung von angeregtem Pyrazolin durch NMe₃ (a) und OMe₂ (b). Die S₀-Kurve beschreibt die Energie des Grundzustandes entlang der Reaktionskoordinate des angeregten Zustandes. Der LD-Punkt repräsentiert eine Struktur mit einem großen Abstand zwischen den beiden Reaktanten. Die Reaktionskoordinate entspricht einer gleichzeitigen Änderung mehrerer geometrischer Parameter des Systems;^[13] der Einfachheit halber ist hier jeweils nur der N···N-Abstand angegeben.

fläche ist energetisch nur ca. 3 kJ mol⁻¹ über dem Exciplex lokalisiert und liegt unterhalb der LD-Struktur. Der steile Anstieg der Grundzustandshyperfläche zur konischen Durchdringung hin ist auf eine destabilisierende Vier-Elektronen-zwei-Zentren-Wechselwirkung (N=N···NMe₃) zurückzuführen. Die starke Abstoßung beider Potentialflächen jenseits der konischen Durchdringung ($r < 1.9$ Å) führt zu einer Mischung mit höher angeregten Zuständen, was die weitere Analyse im Rahmen des Korrelationsdiagramms (gestrichelte Linien in Abbildung 1b) schwierig macht. Während die konische Durchdringung bereits auf dem CASSCF-Niveau existiert, wird das LD → TS → EX → CI-Energieprofil entlang der Reaktionskoordinate erst nach Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation sichtbar (CASPT2-Ni-

veau). Erwartungsgemäß ist die dynamische Elektronenkorrelation für Strukturen mit partiellem CT-Charakter, wie Exciplexe, von besonderer Bedeutung.^[19]

Der Reaktionsmechanismus in Abbildung 2a lässt sich auf n,π*-angeregte Triplettzustände übertragen, wobei die konische Durchdringung durch eine Singulett-Triplett-Kreuzung ersetzt wird.^[20] Eine Berechnung der Triplettreaktion für Pyrazolin/NMe₃ bestätigt die Existenz einer Singulett-Triplett-Kreuzung mit einer Struktur, deren N···N-Abstand $r = 2.5$ Å beträgt und die energetisch ca. 52 kJ mol⁻¹ über der zugehörigen Triplett-LD-Struktur liegt. Diese Kreuzung stellt einen Kanal für das intersystem crossing (ISC) zur S₀-Fläche dar. Die oft beobachtete strahlungslose Desaktivierung in verschiedenen Triplettreaktionen von Ketonen und Azoalkanen^[3-9] könnte über diesen Löschmechanismus verlaufen.

CASPT2-Rechnungen mit DBO/NEt₃, einem experimentell zugänglichen System, stellten sich als wenig praktikabel heraus, jedoch konnte auch in diesem Fall eine CI-Struktur mit ähnlichen geometrischen Parametern wie im Pyrazolin/NMe₃-System auf dem CASSCF-Niveau lokalisiert werden. In jedem Fall war der Vergleich des berechneten Löschmechanismus für Pyrazolin (Abbildung 2a) mit den Befunden aus den Fluoreszenzlöschexperimenten mit DBO von großem Interesse, da Pyrazolin kürzlich als exzellentes theoretisches Modell für DBO eingeführt wurde.^[1] Folgende experimentellen Resultate wurden für DBO erhalten: 1) Die Fluoreszenzlösung durch Amine führt zu einer effizienten strahlungslosen Desaktivierung (>95%).^[10, 11] 2) Sterische Effekte signalisieren das Auftreten von Exciplexen.^[12] 3) Die Aktivierungsenergien für NEt₃ betragen 5.4 ± 0.8 kJ mol⁻¹ in *n*-Hexan und 7.1 ± 0.4 kJ mol⁻¹ in Acetonitril (diese Arbeit, gemessen bei 283–323 K). 4) Die Löschgeschwindigkeitskonstanten ($k_q = 10^7$ – 10^8 M⁻¹ s⁻¹) sind kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten^[11] und die präexponentiellen Faktoren A sind konsequenterweise ebenfalls klein: $\lg[A/(M^{-1}s^{-1})] = 8.9 \pm 0.2$ für NEt₃ in *n*-Hexan und Acetonitril (diese Arbeit). 5) Die Fluoreszenzlösung durch Amine und andere Elektronendonoren weist einen inversen Lösungsmittelleffekt auf, d. h., sie wird in polaren Lösungsmitteln verlangsamt (z. B. $k_q = 1.4$ gegenüber 0.44×10^8 M⁻¹ s⁻¹ für NEt₃ in Cyclohexan bzw. Acetonitril).^[11] 6) Die Löschgeschwindigkeitskonstante ist kleiner für Löscher mit schwächeren Donoreigenschaften. Für Di-*n*-butylether, das ein viel höheres Ionisierungspotential als Triethylamin (9.51 gegenüber 7.50 eV) aufweist,^[11, 21] fällt der Wert für k_q in Acetonitril auf 6.4×10^5 M⁻¹ s⁻¹ (diese Arbeit).

In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden 1) und 2) sagt der berechnete Reaktionsmechanismus voraus, dass die Wechselwirkung von singulettangeregten Azoalkanen mit Aminen zu einer schnellen und effizienten strahlungslosen Desaktivierung unter Beteiligung eines intermedialen Exciplexes führt. Dieser Exciplex sollte äußerst kurzlebig sein, da er sich geometrisch und energetisch in direkter Nachbarschaft zum CI-Zustand befindet. Die Tatsache, dass die meisten in der Vergangenheit postulierten^[3-12] Exciplexe n,π*-angeregter Zustände, abgesehen von wenigen Ausnahmen,^[4] spektroskopisch nicht detektierbar waren, ist wahrscheinlich auf ihre sehr kurze Lebensdauer zurückzuführen. Bei den kinetischen Befunden 3) und 4) beeindruckt

die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Aktivierungsenergien ($4\text{--}8\text{ kJ mol}^{-1}$). Diese Werte entsprechen den erwarteten Energien für den viskosen Fluss des jeweiligen Lösungsmittels,^[22] d.h., die beteiligten Exciplexe entsprechen realen „Begegnungskomplexen“.^[4-7] Folglich kann die Lösung durch Amine als entropisch kontrollierte Reaktion klassifiziert werden, was experimentell seinen Ausdruck in niedrigen absoluten Geschwindigkeitskonstanten und niedrigen präexponentiellen Arrhenius-Faktoren A findet. Unglücklicherweise kann nicht entschieden werden, ob diese entropische Kontrolle auf strukturelle Einschränkungen bei der Bildung des Exciplexes oder auf den Übergang der Hyperflächen an der konischen Durchdringung zurückzuführen ist.

In Hinblick auf die Beobachtung eines inversen Lösungsmittelleffektes (5) wurde auf die tragende Rolle der Dipolmomente der verschiedenen beteiligten Strukturen verwiesen.^[11] Obwohl ein signifikanter Anteil an CT entlang der Reaktionskoordinate vorliegt, weisen die berechneten Daten (Tabelle 1) ein schnelles Abfallen des Dipolmomentes beim Fortschreiten der Lösung, beginnend mit dem LD-Zustand (2.684 D) zum Exciplex (1.840 D) und zum CI-Zustand (1.889 D) hin, aus. Unseren Rechnungen zufolge wird das CT-induzierte Dipolmoment (vom Amin zum Azoalkan) durch das inhärente molekulare Dipolmoment (vom Azoalkan zum Amin, also in die umgekehrte Richtung weisend) aufgewogen. Dieses Resultat bestätigt die Besonderheit des kürzlich beobachteten Lösungsmittelleffektes.^[11]

Die Lösung durch Amine wird durch die CT-Stabilisierung ermöglicht, welche den CI-Zustand und den Exciplex energetisch zugänglich macht. Der Anteil der CT-Stabilisierung sollte mit abnehmender Donorstärke des Löschers kleiner werden, was durch den experimentellen Befund 6) einer signifikant langsameren Lösung durch Ether reflektiert wird. In der Tat wurde für OMe_2 als Löscher des n,π^* -singulettangeregten Pyrazolins eine konische Durchdringung entlang der Reaktionskoordinate eines abnehmenden $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstands gefunden (Abbildung 2b, Tabelle 1). Wie aufgrund der schwachen Donoreigenschaften von Ethern erwartet, ist jedoch der CT-Anteil niedriger als im Fall des Amins (Tabelle 1), und eine geringere Stabilisierung der CI-Struktur resultiert nach Berücksichtigung der dynamischen Elektronenkorrelation (CASPT2-Niveau).^[19] Das hat die Konsequenz, dass ein $\text{LD}\rightarrow\text{TS}\rightarrow\text{EX}\rightarrow\text{CI}$ -Energieprofil für den Ether nicht beobachtet wird und dass die berechnete Kreuzung energetisch zu hoch liegt ($>100\text{ kJ mol}^{-1}$), um innerhalb der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustandes erreichbar zu sein. Deshalb kann die CT-induzierte Lösung durch Ether nicht mit der Wasserstoffübertragung konkurrieren,^[1] welche mit einer weitaus niedrigeren Aktivierungsenergie ablaufen sollte. Tatsächlich ergaben unsere Experimente eine Aktivierungsenergie von $18.0\pm0.4\text{ kJ mol}^{-1}$ (für Di-*n*-butylether in Acetonitril) und einen großen Deuteriumisotopeneffekt ($k_{\text{q}}(\text{H})/k_{\text{q}}(\text{D})=4.2$ in reinem Diethylether). Diese Ergebnisse belegen einen Wechsel des Lösungsmechanismus von einer Wasserstoffübertragung für Ether (Abbildung 1a) zu einem CT-Prozess für Amine (Abbildung 1b).

Die CT-induzierte Lösung singulettangeregter Azoalkane verläuft also über einen $\text{LD}\rightarrow\text{TS}\rightarrow\text{EX}\rightarrow\text{CI}$ -Mechanis-

mus, wie er in Abbildung 1b dargestellt ist. Nach einem partiellen Ladungstransfer (ca. 20–30 %) erreicht das System eine konische S_1/S_0 -Durchdringung, welche einen effizienten Kanal für die strahlungslose Desaktivierung zu den Grundzustandsmolekülen darstellt. Diese konische Durchdringung ist in der Nähe des Energieminimums der S_1 -Hyperfläche lokalisiert, welches einem Exciplex mit CT-Charakter entspricht. Dieser neue Lösungsmechanismus kann als unterbrochener („aborted“) Ladungstransfer betrachtet werden. In Analogie zur kürzlich beschriebenen Lösung über einen partiellen Wasserstofftransfer beinhaltet dieser Mechanismus einen partiellen Elektronentransfer.

Aus den berechneten Reaktionskoordinaten in Abbildung 2 ergeben sich zwei grundlegende und allgemeine Schlussfolgerungen. Erstens scheint das prinzipielle Auftreten einer konischen Durchdringung (oder einer Singulett-Triplett-Kreuzung) unabhängig vom Donor und seiner Stärke zu sein (vgl. Amin gegenüber Ether in Abbildung 2). Das legt nahe, dass verwandte Mechanismen der Lösung n,π^* -angeregter Zustände auch für andere Elektronendonoren wie Alkylbenzole^[3-8] und Olefine,^[23-25] für die ebenfalls eine signifikante strahlungslose Desaktivierung beobachtet wurde, in Betracht gezogen werden müssen. Zweitens muss die Möglichkeit eines vollständigen Elektronentransfers als Folgereaktion des Exciplexes berücksichtigt werden.^[26] Dieser Mechanismus eines Elektronentransfers, welcher ein Intermediat mit engem Kontakt und Orbitalüberlappung zwischen den Reaktanten erfordert, kann als „Inner-sphere“-Elektronentransfer verstanden werden.^[5] Das heißt, dass photoinduzierte Elektronentransferreaktionen, soweit sie über einen „Inner-sphere“-Mechanismus verlaufen, mit der Desaktivierung über leicht zugängliche konische Durchdringungen und Singulett-Triplett-Kreuzungen konkurrieren müssen.

Eingegangen am 10. Juli 2000 [Z 15418]

- [1] W. M. Nau, G. Greiner, J. Wall, H. Rau, M. Olivucci, M. A. Robb, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 103–107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 98–101.
- [2] S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 266–269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 260–263.
- [3] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727–7738.
- [4] R. Rathore, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11468–11480.
- [5] S. M. Hubig, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 617–626.
- [6] S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1688–1694.
- [7] C. Coenjarts, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3635–3641.
- [8] P. Jacques, X. Allonas, M. von Raumer, P. Suppan, E. Haselbach, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 41–45.
- [9] A. Y. Tarasyuk, V. M. Granchak, I. I. Dilung, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *85*, 39–51.
- [10] W. Adam, A. Nikolaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 884–888.
- [11] W. M. Nau, U. Pischel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3126–3129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2885–2888.
- [12] U. Pischel, X. Zhang, B. Hellrung, E. Haselbach, P.-A. Muller, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2027–2034.
- [13] Die Geometrieeoptimierungen und Berechnungen der Reaktionskoordinaten wurden auf dem CASSCF-Niveau mit einem „complete active space“ (CAS) von acht Elektronen in fünf Orbitalen [CAS(8,5)] durchgeführt. Die Orbitale umfassten die π - und π^* -N=N-Orbitale und die beiden freien Elektronenpaare des Pyrazolinteils sowie das freie Elektronenpaar des Amins NMe_3 bzw. das freie p-Typ-Elektronenpaar.

nenpaar des Ethers OMe_2 . Der in Gaussian 94 verfügbare Standardbasissatz 6-31G* (Doppel- ζ -Basissatz + d-Typ-Polarisierungsfunktion für Atome der ersten und zweiten Periode)^[14] wurde verwendet. Um die Verlässlichkeit dieses Basissatzes zu testen, haben wir Rechnungen mit dem erweiterten 6-31+G*-Basissatz, der diffuse sp-Typ-Funktionen für alle Atome der ersten Periode enthält, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Änderung in der Energiedifferenz zwischen dem LD- und dem CI-Zustand (Anfangs- und Endpunkt des Reaktionsweges) kleiner als 8 kJ mol^{-1} ist. Die Reaktionskoordinaten wurden wie folgt berechnet: 1) Die konische Verdringung zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) wurde mit der in Gaussian 94 implementierten Methode optimiert. 2) Der S_1 -Relaxationsweg wurde ausgehend von der optimierten CI-Struktur unter Verwendung der IRD-Methode^[15, 16] berechnet. Der resultierende Weg ist in beiden Fällen barrierefrei und führt zur LD-Struktur. Für eine genauere Berechnung der energetischen Verhältnisse bewerteten wir diese erneut anhand einer Reihe von ausgewählten Punkten der Reaktionskoordinate auf dem Niveau der Multireferenz-Møller-Plesset-Störungstheorie (CASPT2)^[17] unter Verwendung des Programms MOLCAS-4.^[18]

- [14] 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, 1995.
- [15] M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2023–2032.
- [16] P. Celani, M. A. Robb, M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1–8.
- [17] B. O. Roos, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 137–144.
- [18] MOLCAS, Version 4, K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlstöm, R. Lundh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, Department of Theoretical Chemistry, University of Lund, Lund (Schweden), 1997.
- [19] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán in *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics* (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, New York, 1996, S. 219.
- [20] M. Klessinger, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 773.
- [21] M. Klessinger, P. Asmus, U. Kraatz, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 517–521.
- [22] J. Saltiel, P. T. Shannon, O. C. Zafiriou, A. K. Uriarte, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6799–6808.
- [23] N. C. Yang, M. H. Hui, D. M. Shold, N. J. Turro, R. R. Hautala, K. Dawes, J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3023–3033.
- [24] J. Gersdorf, J. Mattay, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1203–1209.
- [25] P. S. Engel, A. Kitamura, D. E. Keys, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5015–5021.
- [26] Für den speziellen Fall singulettangeregter Azoalkane kann der Elektronentransfer ausgehend vom Exciplex aufgrund einer endergonischen Thermodynamik ($\Delta G_{\text{et}} = 20–40 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[11, 12] nicht mit der strahlunglosen Desaktivierung konkurrieren. Wegen des geringen Anteils an Produktbildung (< 5%) erscheint es ebenfalls unwahrscheinlich, dass eine Wasserstoffübertragung innerhalb des Exciplexes, die für andere Systeme postuliert wurde,^[3, 7, 10] für Azoalkane eine Rolle spielt.

Zusammenbruch der Korrelation zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke – eine Fallstudie**

Martin Kaupp,* Bernhard Metz und Hermann Stoll

„Kürzere Bindungen sind stärkere Bindungen.“ Dies ist nach wie vor die Grundthese praktisch aller Interpretationen von Molekülstrukturen, z.B. bei der Analyse von kristallographischen Daten,^[1] formalisiert durch eine Vielzahl empirischer Korrelationen zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke.^[2] Im letzten Jahrzehnt hat jedoch die Zahl der Fälle, in denen für kürzere Bindungen kleinere Bindungsenergien oder Kraftkonstanten gefunden wurden, langsam, aber stetig zugenommen. Die meisten Beispiele (siehe jedoch Lit. [3, 4]) stehen in Zusammenhang mit der Substitution durch sehr elektronegative Gruppen, wie Fluor. So verkürzt eine zunehmende Fluorsubstitution in den Reihen $\text{NH}_{3-n}\text{F}_n$ und $\text{OH}_{2-n}\text{F}_n$ die N-F- bzw. O-F-Bindungen, setzt aber scheinbar gleichzeitig die Kraftkonstanten und Dissoziationsenergien herab.^[5] Es wurde durch Rechnungen gezeigt, dass durch Fluorsubstitution in Blei(IV)-Verbindungen $\text{PbR}_{4-n}\text{F}_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) die Bindungen verkürzt, reduktive Eliminierungen aber erleichtert werden.^[6] Experimentell wurde gefunden, dass in den Titan-Phosphan-Komplexen $[\text{Ti}(2,4-\text{C}_7\text{H}_{11})_2\text{PX}_3]$ die Ti-P-Bindungslängen und die Dissoziationsenergien in der Reihe $\text{X} = \text{CH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{F}$ abnehmen.^[7] Dagegen nehmen anscheinend in einigen polyfluorierten Kohlenwasserstoffen die C-C-Bindungslängen und die Dissoziationsenergien mit zunehmender Fluorsubstitution zu.^[8]

Zweifelsohne sind systematische Untersuchungen erforderlich, die darauf abzielen herauszufinden, unter welchen Umständen und in welche Richtung Abweichungen von den üblichen Korrelationen zu erwarten sind. Wir berichten hier über eine auf hohem Ab-initio-Niveau durchgeführte Fallstudie zu Sn-Sn-Bindungslängen, -Dissoziationsenergien und -Kraftkonstanten in Distannan, Sn_2H_6 , und in mehreren seiner fluorsubstituierten Derivate. Diese spezielle Wahl der Modellsysteme hat mehrere Vorteile: 1) Eine homonukleare Bindung wird untersucht, und polare Bindungsbeiträge können damit minimiert oder, im Falle symmetrischer Substitution, eliminiert werden; 2) im Unterschied zu Verbindungen aus der ersten Achterperiode^[8] sollten komplizierende Effekte negativer Hyperkonjugation für die betrachteten Eigenschaften von untergeordneter Bedeutung sein; 3) die untersuchten Systeme sind noch hinreichend klein, um definitive Ergebnisse aus hochgenauen Coupled-cluster-Rechnungen mit erweiterten Basissätzen zu erhalten.^[9]

[*] Prof. Dr. M. Kaupp

Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg

Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

Fax: (+49) 0931-888-7135

E-mail: kaupp@mail.uni-wuerzburg.de

Dipl.-Math. B. Metz, Prof. Dr. H. Stoll

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

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