

tionalisierter Substrate unter sehr milden Bedingungen erlauben. Die neuen Reagentien könnten insbesondere in der parallelisierten Umsetzung von komplexen Verbindungskollektionen, wie sie bei der Optimierung von Leitstrukturen erforderlich sind, von großem Nutzen sein. Alkylierende Polymere sollten darüber hinaus in Durchflussanwendungen anwendbar sein und In-situ-Funktionalisierungen z.B. in der Gaschromatographie ermöglichen. Weiteres Potential der vorgestellten Reagentien kann für andere Nucleophile als Carboxylate erwartet werden, beispielsweise für Alkohole, Phenole, Amine, Thiole und C-Nucleophile wie etwa das Cyanidion.

Experimentelles

Alkylierung von para-Nitrophenol mit Merrifield-Harz: Ein chlormethyliertes Polystyrolharz (0.5 g, 1.0 mmol, 200–400 mesh, quervernetzt mit 1% Divinylbenzol, Beladung 2.0 mmol g⁻¹) wurde in einer Lösung von para-Nitrophenol (5 mmol, 696 mg) in DMF (5 mL) suspendiert. Cs₂CO₃ (2 mmol, 652 mg) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h bei 80 °C geschüttelt. Bei Raumtemperatur (RT) wurde das erhaltene Harz **1** mit DMF, CH₂Cl₂, MeOH, CH₂Cl₂ und MeOH gewaschen (je fünfmal) und im Vakuum getrocknet. IR: $\delta = 1339, 1495, 1592 \text{ cm}^{-1}$.

Reduktion der Nitrogruppe und Diazotierung: Das Harz **1** wurde mit einer 2 M Lösung von SnCl₂ · 2H₂O in DMF (450 mg pro mL Lösung) 16 h bei RT behandelt und wie beschrieben gewaschen und getrocknet. Dies lieferte das Harz **2** (IR: $\delta = 2581 \text{ cm}^{-1}$ (NH₃⁺)) mit einer Beladung von 1.63 mmol g⁻¹ (Elementaranalyse). 1.0 mmol davon wurden in CH₂Cl₂ suspendiert und auf –18 °C gekühlt. tert-Butylnitrit wurde hinzugegeben (10 mmol, 988 μL). Nach 4 h wurde das Diazoniumharz **3** mit kaltem CH₂Cl₂ gewaschen und wieder auf –18 °C gekühlt. IR: $\delta = 2238 \text{ cm}^{-1}$ (N₂⁺).

Triaznenbildung: Das als Zwischenprodukt erhaltene Diazoniumharz **3** wurde mit einer 2 M Lösung eines Amins in THF bei –18 °C behandelt und danach auf RT erwärmt. Nach 4 h ergab Waschen und Trocknen die Harze **4a–e**. Im Fall von **4a** betrug die Beladung ausgehend von 2.0 mmol g⁻¹ Chlormethylgruppen 1.54 mmol g⁻¹. Weitere Beladungen von **4a–e** sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Repräsentatives Beispiel für die Alkylierung von Säuren: Die Säure **5** (5 mg) wurde in CH₂Cl₂ (5 mL) (oder in CH₂Cl₂/MeOH 9/1, in THF oder in Dioxan) gelöst und mit dem Harz **4b** (5 Äquiv.) 6 h behandelt. Das Harz wurde mit CH₂Cl₂, MeOH und CH₂Cl₂ (je zweimal 2.5 mL) gewaschen und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Es wurden 5.3 mg des n-Butylesters erhalten (79.5%). Die Produktreinheit wurde durch HPLC-Analyse bei 214 nm bestimmt (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 4. Oktober 2000 [Z15899]

- [1] *Combinatorial Chemistry—Synthesis, Analysis, Screening* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] *Combinatorial Peptide and Nonpeptide Libraries* (Hrsg.: G. Jung), VCH, Weinheim, 1996.
- [3] D. L. Flynn, R. V. Devraj, W. Naing, J. J. Parlow, J. J. Weidner, S. L. Yang, *Med. Chem. Res.* **1998**, 8, 219–243.
- [4] J. Rademann, W. Kraas, B. Dörner, *Nachr. Chem.* **2000**, 48, 280–283, zit. Lit.
- [5] A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 557–587.
- [6] *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, Chichester, 1995.
- [7] J. K. Rueter, S. O. Nortey, E. W. Baxter, G. C. Leo, A. B. Reitz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 975–978.
- [8] E. H. White, H. Scherrer, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 758–762.
- [9] A. Baeyer, C. Jaeger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, 8, 148–150.
- [10] H. Goldschmidt, J. Holm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1016–1026.
- [11] O. Wallach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1886**, 235, 233–255.
- [12] M. L. Gross, H. D. Blank, W. M. Welch, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2104–2109.
- [13] J. K. Young, J. C. Nelson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10841–10842.

- [14] S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, R. Lazny, M. Wang, S. Brandtner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2105–2108.
- [15] T. B. Patrick, R. P. Willaredt, D. J. DeGonia, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2232–2235.
- [16] L. Dunsch, B. Gollas, A. Neudeck, A. Petr, B. Speiser, H. Stahl, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2423–2429.
- [17] A. R. Laila, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, 119, 453–456.
- [18] E. H. White, H. M. Maskill, D. J. Woodcock, M. A. Schroeder, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1713–1716.
- [19] **5** (2 mg mL⁻¹) wurde mit **4a** (2 Äquiv.) in CH₂Cl₂ umgesetzt. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurde das Verhältnis zwischen Edukten und Produkten nach 0, 5, 10, 20, 30, 90 und 330 min bestimmt. Die inverse Eduktkonzentration wurde gegen die Reaktionszeit aufgetragen, lineare Regression deutete auf eine Reaktion zweiter Ordnung hin ($R = 0.9932$). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante betrug 0.38 M⁻¹s⁻¹ (± 0.02); dies entspricht einer Halbwertszeit von etwa 4 min.
- [20] A. Mangia, A. Scandroglio, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 5219–5220.
- [21] Zu einer Suspension von **4d** und N-Fmoc-Phenylalaninol (3 Äquiv.) in CH₂Cl₂ wurde Trimethylsilyltrifluormethylsulfonat (TMSOTf, 1 Äquiv.) gegeben. Gasentwicklung wurde beobachtet, doch nur Spuren des benzilierten Produkts wurden ESI-massenspektrometrisch detektiert.
- [22] P. Grosche, A. Höltzel, T. B. Walk, A. W. Trautwein, G. Jung, *Synthesis* **1999**, 1961–1970.

Über die Chemie der Phosphorsuboxide**

Bernd Engels,* Anna Regina Soares Valentim und Sigrid D. Peyerimhoff

Im Unterschied zu den bekannten molekularen Phosphorsub sulfiden P₄S₃, P₄S₄ und P₄S₅^[1] waren Versuche zur Herstellung der entsprechenden molekularen Phosphorsuboxide bislang erfolglos. Phosphorsuboxid „P₄O“ wurde in seiner polymeren Form zwar bereits 1832 erwähnt,^[2] seine molekulare Form konnte aber erst kürzlich nur in Edelgasmatrix nachgewiesen werden.^[3] Mit Hilfe von IR-Spektroskopie in Verbindung mit Ab-initio-Rechnungen^[4] war es möglich, die Geometrien von drei P₄O-Isomeren zu identifizieren. Das energetisch günstigste Isomer von P₄O weist einen planaren Fünfring auf (Isomer **I** in Tabelle 1). Jenes mit terminalem

[*] Prof. Dr. B. Engels
Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-8885394
E-mail: bernd@chemie.uni-wuerzburg.de
A. R. Soares Valentim, S. D. Peyerimhoff
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Bonn
Wegelerstraße 14, 53115 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken J. Clade, A. Tellenbach und M. Jansen (Max-Planck-Institut, Stuttgart) für zahlreiche, hilfreiche Diskussionen sowie dem HRLZ Jülich für Service und Rechenzeit.

Tabelle 1. Strukturen und berechnete relative Energien [kcal mol⁻¹]. Die Energien sind immer bezüglich des niedrigst liegenden Isomers der jeweiligen Summenformel angegeben. Die dunkleren Zentren stellen die Sauerstoffatome dar.

Isomer	P ₄ O	P ₄ O ₂	P ₄ O ₃	P ₄ O ₄	P ₄ O ₅	P ₄ O ₆
I						
II						
III						
IV						
V	–	–		–		

(Isomer **III**) und das mit überbrückendem Sauerstoffatom (Isomer **II**), deren Strukturen der des tetraedrischen P₄-Moleküls ähneln, sind energetisch deutlich ungünstiger.^[4]

Obwohl die Struktur von P₄O bekannt ist, weiß man nahezu nichts über dessen Chemie. Bezuglich der weiteren Phosphorsuboxide P₄O_n ($n=2-5$) sind nicht einmal Strukturinformationen verfügbar. Üblicherweise wird die Frage, wieso die Phosphorsubsulfide, nicht aber die analogen Oxide hergestellt werden können, mit der Feststellung beantwortet, dass P-O-Bindungen stabiler als P-S-Bindungen sind. Allerdings sind genauere thermodynamische Daten der Phosphorsuboxide nicht bekannt. Um ein Aufbauprinzip der Phosphorsuboxide zu erhalten, haben wir uns mit den geometrischen Strukturen und den relativen Energien verschiedener Isomere von Verbindungen der Summenformel P₄O_n ($n=1-6$) beschäftigt; die entsprechenden Bildungswärmen wurden berechnet, um einen tieferen Einblick in die Chemie der Phosphorsuboxide zu erhalten.

Aufgrund der ungewöhnlichen Bindungssituation ist die Vorhersage der stabilsten Isomere von P₄O_n ($n=1-5$) eine schwierige Aufgabe. Bereits P₄O illustriert das Problem. Die Struktur des stabilsten Isomers weicht deutlich von der des tetraedrischen P₄ ab; die Isomere mit tetraederähnlichen Strukturen liegen energetisch höher. Um sicherzustellen, dass das energetisch niedrigste Isomer auch gefunden wird, verwenden wir im ersten Schritt unserer Rechnungen einen

„Simulated-Annealing“-Ansatz,^[5] mit dessen Hilfe die geometrischen Parameter einer großen Zahl lokaler Minima der Potentialhyperfläche (PES) einer Summenformel abgeschätzt werden. Im zweiten Schritt werden die energetisch tief liegenden Isomere dieses Satzes mit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Einzelpunktrechnungen bestimmt.^[6] Abschließend werden die Geometrien der am tiefsten liegenden Isomere wiederum mit Hilfe des DFT-Ansatzes verfeinert.^[7, 8]

Tabelle 1 zeigt die berechneten relativen Stabilitäten verschiedener P₄O_n-Isomere ($n=1-6$) und die entsprechenden geometrischen Strukturen.^[9] Zusätzlich zu den bekannten Isomeren von P₄O^[4] ist in Tabelle 1 eine Struktur (Isomer **IV**) aufgeführt, die dem stabilsten Isomer von P₄O₂ (siehe unten) ähnelt. Neben der wohlbekannten Käfigstruktur von P₄O₆ zeigt Tabelle 1 zwei weitere, tiefliegende Isomere. Das stabilste Isomer von P₄O₂ weist nach unseren Rechnungen eine unerwartete Struktur auf. Sie besteht aus einem gleichschenkligen P₃-Dreieck und einer O-P-O-Kette. Die Basis des Dreiecks ist 2.05 Å lang, die beiden anderen Seiten sind etwas länger (2.2 Å). Die Länge der P-O-Bindung zwischen dem P₃-Dreieck und dem O-P-O-Fragment wurde zu 1.75 Å bestimmt. Die P-O-Bindungen innerhalb des O-P-O-Fragments sind 1.64 (innere Bindung) und 1.50 Å (terminale Bindung) lang. Der Grund für die Stabilität dieses Isomers könnte im P₃-Dreieck liegen, das in vielen stabilen P_n-Clustern gefunden wurde.^[10] Nach unseren Rechnungen ist das Isomer **II** von

P_4O_2 etwa 4 kcal mol⁻¹ weniger stabil als das Isomer **I**.^[11] Seine Struktur ähnelt deutlich der des stabilsten Isomers von P_4O . Das Isomer **III** von P_4O_2 , das etwa 6 kcal mol⁻¹ instabiler ist als das stabilste Isomer, kann vom P_4 -Tetraeder abgeleitet werden, indem man zwei P-P-Bindungen durch P-O-P-Einheiten ersetzt. Das Isomer **IV**, das eine terminale P-O-Bindung aufweist, ist 15 kcal mol⁻¹ weniger stabil. In ihrer Studie berechneten McCluskey und Andrews^[3] weitere Isomere vom Typ des Isomers **V**. Jedoch haben unsere Rechnungen gezeigt, dass diese noch energiereicher sind als die bisher besprochenen. Während die Beziehungen zwischen den Strukturen der Isomere P_4 , P_4O und P_4O_2 relativ komplex sind, ist das Aufbauprinzip der höheren Phosphorsuboxide P_4O_n ($n \geq 3$) einfach. Die energetisch tiefliegenden Isomere dieser Phosphorsuboxide sind mit dem stabilsten Isomer von P_4O_3 verwandt, welches aus einer PO_3 -Einheit und einem P_3 -Ring besteht. Man erhält die Strukturen der energetisch tiefliegenden Isomere von P_4O_n ($n > 3$), indem ein zusätzliches Sauerstoffatom in eine der P-P-Bindungen (d.h. eine P-P-Bindung wird durch eine P-O-P-Einheit ersetzt) oder in terminaler Position eingefügt wird. Erstere liegen energetisch stets tiefer als letztere. Beispiele für diese Regeln sind die Isomere **I** und **III** von P_4O_4 sowie die Isomere **I** und **II–IV** von P_4O_5 . Analog ist für P_4O_6 nur die Käfigstruktur (Isomer **I**), nicht aber die Struktur mit terminal gebundenem Sauerstoff (z.B. Isomer **II**) bekannt.^[12] Das Isomer **II** von P_4O_4 ist jedoch nicht mit dem Isomer **I** von P_4O_3 , sondern mit dessen Isomer **II** verwandt. Während bei P_4O_3 das Isomer **II** aber etwa 28 kcal mol⁻¹ energiereicher als das Isomer **I** ist, ist der energetische Abstand zwischen den Isomeren **I** und **II** von P_4O_4 sehr gering.

Ausgehend von unseren Rechnungen werden die Grundlagen für die strukturellen und energetischen Regeln deutlich. Für sauerstofffreiche Verbindungen P_4O_n ($n > 4$) bestimmt die Stabilität der P-O-P-Einheit (d.h. zweier P-O-Einfachbindungen) im Vergleich zur Stabilität einer P-P-Einfach- und einer terminalen P-O-Doppelbindung die Strukturen der energetisch günstigsten Isomere. Nach unseren Rechnungen sind die Isomere mit terminalen Sauerstoffatomen 15–25 kcal mol⁻¹ weniger stabil als die Isomere mit einer P-O-P-Einheit. Für sauerstoffärmere P_4O_n -Cluster ist der P_3 -Ring eine weitere, stabilisierende Struktureinheit, wie anhand der Energiedifferenzen zwischen den Isomeren **I** und **II** von P_4O_3 (28 kcal mol⁻¹) deutlich wird. Beide Isomere enthalten die gleiche Zahl an P-O- und P-P-Bindungen, jedoch weist nur das Isomer **I** einen P_3 -Ring auf. Auch die Isomere **I** und **II** von P_4O_4 besitzen die gleiche Zahl an P-O- und P-P-Bindungen. Im Unterschied zu P_4O_3 enthält jedoch keines der Isomere einen P_3 -Ring. Entsprechend unserer Argumentation stimmen die Energien beider Strukturen weitgehend überein. Weitergehend deutet die ähnliche Stabilität beider Isomere darauf hin, dass die Frage, ob die P-P-Bindungen benachbart sind oder nicht, von untergeordneter Bedeutung ist. Auch das Isomer **III** von P_4O_4 wird durch den P_3 -Ring stabilisiert. Formal erhält man es aus dem Isomer **I** durch den Ersatz einer P-O-P-Einheit durch eine P-P-Einfachbindung und Einführung eines terminal gebundenen O-Atoms. Während ein derartiger Austausch in P_4O_5 und P_4O_6 zu einer Destabilisierung von etwa 20 kcal mol⁻¹ führt, wird bei den Isomeren **I**

und **III** von P_4O_4 eine Destabilisierung von weniger als 10 kcal mol⁻¹ berechnet. Allerdings hängt der Stabilisierungseffekt des P_3 -Rings deutlich von den Substituenten ab. So beträgt die Energiedifferenz zwischen den Isomeren **III** und **V** von P_4O_4 ungefähr 15 kcal mol⁻¹. Im Isomer **III** ist der P_3 -Ring ein gleichseitiges Dreieck mit einer P-P-Bindungslänge von etwa 2.24 Å, während im Isomer **V** die C_{3v} -Symmetrie durch den terminalen Sauerstoff gestört ist: Die P-P-Bindungen, die der terminalen P-O-Bindung benachbart sind, sind nicht signifikant verändert (2.25 Å), die Basis des Dreiecks ist hingegen um etwa 0.2 Å verlängert. Wie bereits diskutiert, wird die energetische Reihenfolge der sauerstofffreien Phosphorsuboxide P_4O_n ($n > 4$) durch die Stabilität der P-O-P-Einheit bestimmt. Jedoch tritt auch in diesen Verbindungen der stabilisierende Effekt des P_3 -Rings auf. Ein Beispiel ist P_4O_5 , dessen drei Isomere sich nur in der Lage der terminalen P-O-Doppelbindungen unterscheiden: Während die Isomeren **II** und **III** (in denen die P-O-Bindung zwei bzw. drei P-O-P-Einheiten benachbart ist) ähnlich stabil sind, beträgt der energetische Abstand zum Isomer **IV** (bei dem die P-O-Bindung nur einer P-O-P-Einheit benachbart ist) 9 bzw. 7 kcal mol⁻¹. Die Unterschiede sind deutlich geringer als der, der für die Isomeren **III** und **V** von P_4O_4 vorhergesagt wurde, was die Stabilität des P_3 -Rings unterstreicht. Der Energieunterschied zwischen den entsprechenden Isomeren **II** und **III** von P_4O_6 ist etwas größer als bei P_4O_5 (5 kcal mol⁻¹) und unsere Rechnungen ergaben eine umgekehrte Reihenfolge. Das bedeutet, dass das Isomer, in dem die terminale P-O-Bindung den drei P-O-P-Einheiten benachbart ist, stabiler ist als das Isomer, in dem sich in Nachbarschaft zur terminalen P-O-Bindung eine P-P-Bindung befindet. Neben den strukturellen Erkenntnissen über größere Verbindungen (d.h. P_mO_n , $m > 4$ und $n = 1 - \frac{3}{2}m$) sind die thermodynamische und die kinetische Stabilität der Cluster von großem Interesse. Die Stabilitäten der verschiedenen Verbindungen, bezogen auf die stabilste, elementare Form,^[13] sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Wie zu erwarten, steigt die thermodynamische Stabilität der Phosphorsuboxide in der Reihe P_4O_n deutlich an. In diesem deutlichen Energiegewinn liegt möglicherweise die Hauptursache für die Schwierigkeiten in der präparativen

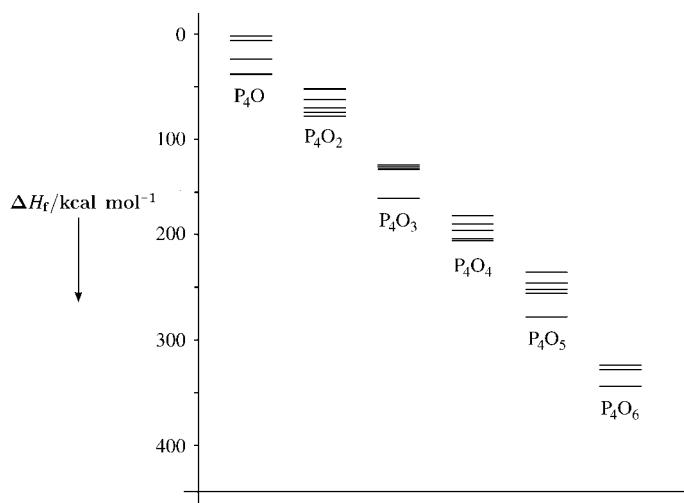


Abbildung 1. Berechnete Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] der untersuchten P_4O_n -Isomere.

Herstellung der Phosphorsuboxide. Neben der zunehmenden thermodynamischen Stabilität innerhalb der P_4O_n -Reihe erwarten wir, dass auch die Polymerisation zu amorphem Phosphoroxid thermodynamisch günstig ist.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die energetisch tiefliegenden Isomere der Phosphorsuboxide mit der Summenformeln P_4O_n ($n=1-6$) diskutiert und die strukturellen Faktoren, welche für die relativen Energien derartiger Verbindungen verantwortlich sind, bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten konnte die Natur und die Stabilität der verschiedenen möglichen Bindungstypen (P-P-Bindungen, P-O-Einfach- und -Doppelbindungen, P_3 -Ringe) analysiert werden. Außerdem haben wir die Bildungswärmen der verschiedenen Cluster berechnet, anhand derer deutlich wird, warum die Herstellung von Phosphorsuboxiden so schwierig ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten für weitere Untersuchungen der Phosphorsuboxide hilfreich sein, z.B. zur Untersuchung der größeren Verbindungen (P_mO_n mit $m \gg 4$). Das Verständnis der Chemie dieser Verbindungen ist wichtig, um den Polymerisationsprozess zu verstehen, der die Synthese molekularer Phosphorsuboxide verhindert. Eine vergleichende Studie der Phosphorsuboxide und Phosphorsulfide wird zurzeit durchgeführt.

Eingegangen am 26. Juli 2000 [Z15528]

- [1] H. Novotnick, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1966, zit. Lit.
- [2] J. Pelouze, *Ann. Chim. Phys.* **1832**, *50*, 83.
- [3] L. Andrews, R. Withnall, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5605.
- [4] S. A. Jarret-Sprague, I. H. Hillier, I. R. Gould, *Chem. Phys.* **1990**, *140*, 27; L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1807; L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4832.
- [5] Für den „Simulated-Annealing“-Ansatz^[14] haben wir die Monte-Carlo-Methode^[15] in Verbindung mit der PM3-Methode verwendet.^[16] Testrechnungen ergaben, dass mit PM3 auch für die P_4O_n -Isomere mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen vernünftige Abschätzungen der Geometrieparameter erhalten werden können.
- [6] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional^[17] in Verbindung mit einer AO-Basis auf dem Double-Zeta-plus(DZP)-Polarisations-Niveau durchgeführt.^[18] Der zweite Schritt unseres Vorgehens ist notwendig, da der PM3-Ansatz für Phosphorsuboxide zwar vernünftige Geometrien vorrausagt, jedoch bei der Vorhersage zuverlässiger Bildungswärmen versagt.
- [7] Bei der Verfeinerung der Geometrien wurden analytische Gradienten verwendet. Diese Rechnungen wurden unter Verwendung des in Lit. [6] beschriebenen DFT-Ansatzes durchgeführt. Die mit einer Störungstheorie zweiter Ordnung (MBPT-Theorie 2. Ordnung^[19]) berechneten Bindungslängen weichen nur um weniger als 0.01 Å ab.
- [8] Um die Genauigkeit des DFT-Ansatzes zu testen, haben wir für ausgewählte Systeme CCSD(T)-Rechnungen in Verbindung mit einer DZP-AO-Basis durchgeführt. Zusätzlich haben wir die Basisatzabhängigkeit des B3LYP-Funktional überprüft. Beide Rechnungen weisen hinsichtlich der relativen Energien der verschiedenen Isomere eine Fehlerbreite von etwa 3 kcal mol⁻¹ auf. Außerdem sagt der DFT-Ansatz stets die gleiche energetische Abfolge vorher, wie sie auch mit der genaueren CCSD(T)-Methode erhalten wird. Zusätzlich haben wir festgestellt, dass die DFT-Rechnungen die korrekte energetische Reihenfolge der Isomere von P_4S_6 und P_4O_6 ergeben.
- [9] Die vollständigen Geometriedaten können von den Autoren erhalten werden.
- [10] M. Haeser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703.
- [11] Die Energieunterschiede zwischen beiden Isomeren wächst auf etwa 8 kcal mol⁻¹, wenn die genauere CCSD(T)-Methode verwendet wird. Bei Benutzung einer flexibleren AO-Basis (Triple-Zeta-Niveau plus zwei Polarisationsfunktionen) in Verbindung mit dem DFT-Ansatz wurde eine Energiedifferenz von etwa 6 kcal mol⁻¹ erhalten.
- [12] J. Clade, F. Frick, M. Jansen, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 327.
- [13] Die Bildungswärmen wurden aus Reaktionsenergie der Reaktion $P_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow P_4O_n$ erhalten. Alle Rechnungen wurden auf dem unter Lit. [6] beschriebenen Niveau durchgeführt. Der Einfluss der Kernbewegung und Temperatureffekte wurden in dem Standardansatz berücksichtigt.^[19]
- [14] *Adaption of Simulated Annealing to Chemical Optimization Problems* (Hrsg.: J. H. Kalivas), Elsevier, **1995**.
- [15] J. P. Valleau, S. G. Whittington in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. J. Berne), Plenum, New York, **1977**.
- [16] J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* **1985**, *5*, 2823.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [18] H. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, Vol. 1 + 2, University of Alberta, **1971**; A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [19] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**; J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.

Molekulares Schalten im nahen Infrarot (NIR) mit einem funktionalisierten Bordipyrrromethen-Farbstoff**

Knut Rurack,* Matthias Kollmannsberger und Jörg Daub*

Neuere Entwicklungen in der supramolekularen Chemie und der Nanotechnologie haben das Interesse am Design und am Aufbau von molekularen signalübertragenden Systemen belebt, die zu licht- und substratinduzierten logischen Operationen oder redoxbasierten Schaltfunktionen befähigt sind.^[1] Auf der molekularen Ebene sind Photonen – ihre Absorption und Emission – oft das Mittel der Wahl, um ein elektrochemisch^[2] oder photochemisch^[3] erzeugtes Signal zu übermitteln. Beispiele reichen von photonischen Schaltern^[4] über photo- oder elektrochrome Bauelemente^[5] bis zu anspruchsvolleren Mikro- oder Nanomaschinen.^[6] Insbesondere multifunktionelle Farbstoffe, die sowohl für physikalische als auch für chemische Reize empfindlich sind, bieten dabei einen vielseitigen Ausgangspunkt für den Aufbau von anspruchsvollen Schaltern, welche beispielsweise über Änderungen in ihren elektrochromen und/oder Fluoreszenzeigenschaften kommunizieren können. In den letzten Jahren hat

[*] Dr. K. Rurack

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Dept. I.3902

Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)

Fax: (+49) 30-8104-5817

E-mail: knut.rurack@bam.de

Prof. Dr. J. Daub, Dr. M. Kollmannsberger

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)

Fax: (+49) 941-943-4984

E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Da 92/24-1).