

- $R_1 = 0.066$, $wR_2 = 0.215$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst und mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 (SHELXL97) verfeinert.^[10] Die Struktur des aus **1b**-(Cl₂B)₂ erhaltenen **1b**-(BuB)₂ wurde ebenfalls bestimmt und wies eine gute Übereinstimmung auf. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-167513 (**1b**-(BuB)₂·CH₂Cl₂) und -167514 (**1b**-(BuB)₂) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5289–5293.
- [9] M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 115–117 zit. Lit.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Universität Göttingen, **1997**.

Fluoreszenzlösung über stufenweisen Wasserstoff-, Elektronen- und Protonentransfer in der Nähe einer konischen Durchdringung**

Adalgisa Sinicropi, Rebecca Pogni,* Riccardo Basosi, Michael A. Robb, Gabriela Gramlich, Werner M. Nau* und Massimo Olivucci*

Die Formulierung einer allgemeinen Theorie für die Kontrolle photochemischer Anregungsenergie über die Wechselwirkung mit Additiven ist die Voraussetzung für die Entwicklung von neuartigen Fluoreszenzsonden und weiteren photoaktiven Materialien. Wir haben gezeigt, dass die Fluoreszenzlösung n,π^* -angeregter Zustände ($X=Y^*$), z. B. aliphatischer Azoalkane und Ketone, durch eine Wasserstoffabstraktion vom Löscher (R-H) induziert wird.^[1–3] Diese Abstraktion wird jedoch nicht auf der Hyperfläche des angeregten Zustandes abgeschlossen, sondern sie wird ab-

gebrochen, und zwar im Bereich einer konischen Durchdringung („conical intersection“, CI).^[4] Diese bewirkt eine sofortige Rückkehr zum Grundzustand. Dieser Mechanismus wurde vor kurzem auch durch die Ergebnisse Femtosekunden-zeitaufgelöster Experimente in der Gasphase gestützt.^[5]

In dieser Arbeit ziehen wir quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau^[6–8] und spektroskopische Studien photochemischer Intermediate heran, um zu zeigen, dass die gleiche CI einen Bereich der Energiehyperfläche mit bemerkenswerten elektronischen Eigenschaften bestimmt, in dem Wasserstoff-, Elektronen- und Protonentransfer in ungewöhnlicher Weise miteinander in Verbindung stehen. In Salems Korrelationsdiagramm^[9] für die Wasserstoffabstraktion korreliert der n,π^* -angeregte Zustand (ES) mit dem aus einer H-Atom-Abstraktion abgeleiteten Radikalpaar (RP), und der Grundzustand (GS) korreliert mit einem von einer Protonen-Abstraktion abgeleiteten Ionenpaar (IP). Wenn man zusätzlich noch unser früheres Ergebnis berücksichtigt,^[1] dass die ursprünglich implizierte verbotene Kreuzung durch eine CI ersetzt werden sollte, erhält man das Zustandskorrelationsdiagramm in Abbildung 1. Dieses Diagramm zeigt, dass eine

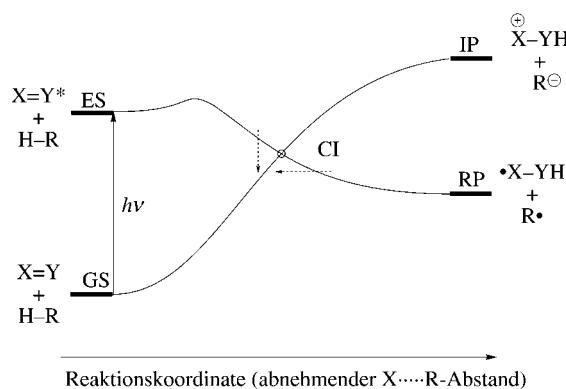


Abbildung 1. Modifiziertes Zustandskorrelationsdiagramm für n,π^* -angeregte Zustände (ES). Der angeregte Zustand (ES) korreliert mit dem von einer H-Atom-Abstraktion abgeleiteten Radikalpaar (RP), und der Grundzustand (GS) korreliert mit dem von einer Protonenabstraktion abgeleiteten Ionenpaar (IP). Zu beachten ist dabei die Rolle der konischen Durchdringung (CI).

Mischung der elektronischen Konfigurationen von ES und GS in der Nähe der CI erfolgt, wo nichtadiabatische Sprünge von der ES- zur GS-Energiehyperfläche (vertikaler gestrichelter Pfeil in Abbildung 1) oder auch kleinste atomare Bewegungen auf der GS- (bzw. ES-) Energiehyperfläche (horizontaler gestrichelter Pfeil) mit einer sprunghaften Änderung der elektronischen Konfiguration von einer ES/RP-radikalartigen zu einer GS/IP-kovalent/ionischen Wellenfunktion einhergehen.

Die vorliegende Arbeit wurde nochmals für n,π^* -singulett-angeregte Azoalkane durchgeführt, die durch Wasserstoffdonoren wie chlorierte Kohlenwasserstoffe und Alkohole gelöscht werden.^[1, 3] Der Vorteil der Verwendung von Azoalkanen ist vorwiegend ein experimenteller, da diese Chromophore, im Unterschied zu Ketonen, kein spontanes Intersystem-Crossing eingehen.^[10] Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der Photoreaktivität und Photoprodukte zum

[*] Prof. Dr. R. Pogni, Prof. Dr. M. Olivucci, A. Sinicropi,

Prof. Dr. R. Basosi

Dipartimento di Chimica dell'Università di Siena
Gruppo di Chimica e Fotochimica Computazionale
Via Aldo Moro, Siena (Italien)
Fax: (+39) 0577-234278

E-mail: pogni@unisi.it, olivucci@unisi.it

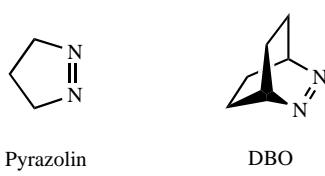
Prof. Dr. W. M. Nau, Dipl.-Chem. G. Gramlich
Departement Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855

E-mail: Werner.Nau@unibas.ch

Prof. Dr. M. A. Robb

Chemistry Department, Kings College London
Strand London WC2R 2LS (GB)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekte 620-58000.99 für W.M.N. und 2134-62567.00 für G.G.), die Università di Siena (Progetto di Ateneo A.A. 00/02), NATO (CRG 950748) und HFSP (RG 0229/2000-M) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. D. Donati, der uns einen Monochromator zur Verfügung stellte.



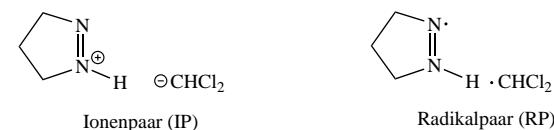
Pyrazolin/Methylenchlorid und 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en(DBO)/Chloroform wurden als Modelle in den Rechnungen und Experimenten verwendet. Für die Rechnungen haben wir die Ab-initio-Methoden CASSCF, CASPT2^[12] und MS-CASPT2^[13] verwendet, um die energetisch günstigsten Wege für die Relaxation von der CI und der Disproportionierung von RP zu beschreiben.^[13-18]

Abbildung 2 zeigt, dass die CI-Struktur einen Abstand von 2.01 Å zwischen den Reaktanten mit einer vollständig ausgebildeten 1.02 Å N-H-Bindung und einem planaren Pyrazolinring aufweist. Die Analyse der Wellenfunktion in der Umgebung der CI macht deutlich, dass, wie gemäß Abbildung 1 erwartet, der GS- mit dem IP- und der ES- mit dem RP-Zustand korreliert. Er kann formal durch einen Protonentransfer in IP und durch einen H-Atom-Transfer in RP

möglich, für den CIs von Bedeutung sind (für Tripletreaktionen nimmt eine Singulett-Triplett-Kreuzung die Rolle der CI ein).^[11] Die Paare Pyrazolin/Methylenchlorid und 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en(DBO)/Chloroform wurden als Modelle in den Rechnungen und Experimenten verwendet. Für die Rechnungen haben wir die Ab-initio-Methoden CASSCF, CASPT2^[12] und MS-CASPT2^[13] verwendet, um die energetisch günstigsten Wege für die Relaxation von der CI und der Disproportionierung von RP zu beschreiben.^[13-18]

umgewandelt werden. Die beiden Relaxationskanäle, die den vertikalen und horizontalen Pfeilen in Abbildung 1 entsprechen, sollten nun charakterisiert werden.

Der erste Kanal entspricht der „direkten“ Rückbildung von GS (dünner Pfeil in Abbildung 2). Das erfordert zunächst die Desaktivierung von S_1 über einen partiellen H-Atom-Transfer. Bei Annäherung an die CI wird dieser Prozess abgebrochen („aborted“) und zwar über einen Elektronentransfer unter Bildung einer transienten Ionenpaarstruktur (IP⁺) mit einem positiv geladenen Azoalkanteil (ca. 0.73 a.u.), einer 1.1 Å langen N-H-Bindung, einem 1.93 Å langen $\text{CHCl}_2 \cdots \text{H}$ -N-Abstand und einer 1.29 Å langen N-N-Bindung (z.B. bei $\rho = -0.25$ in Abbildung 2). Von IP⁺ ausgehend erfolgt ein



Protonentransfer, wobei GS zurückgebildet wird (Schema 1). Dementsprechend wird die Reaktionskoordinate, die CI mit

GS verbindet, von einer Aufweitung der N-H-Bindung und einer Kontraktion der $\text{H} \cdots \text{C}$ - und N-N-Bindungen dominiert. Im Unterschied hierzu wird der zweite Kanal (fetter Pfeil in Abbildung 2) durch eine RP-Konfiguration bestimmt und läuft über einen stufenweisen Mechanismus ab, nämlich die Bildung eines Radikalpaares mit nachfolgender Disproportionierung unter Rückbildung von GS. Die zugehörige Reaktionskoordinate deutet darauf hin, dass die Bildung von RP zu einer Verzerrung des Azoalkanringssystems aus der Ebene heraus führt, die durch eine Expansion und Twist-Deformation der N-N-Bindung sowie durch eine zunehmende Pyramidalisierung des N-H-Zentrums verursacht wird. Im Detail kann der stufenweise Mechanismus als ein vollständiger H-Atom-Transfer betrachtet werden, dem ein partieller H-Atom-Rücktransfer, ein Elektronentransfer (in der Nähe der CI-Struktur) und schließlich ein Protonentransfer unter Bildung von GS folgen (Schema 1).

Die Reaktionskoordinate für die Rückbildung von GS durch Disproportionierung von RP wurde durch die Lokalisierung des Übergangszustandes auf der

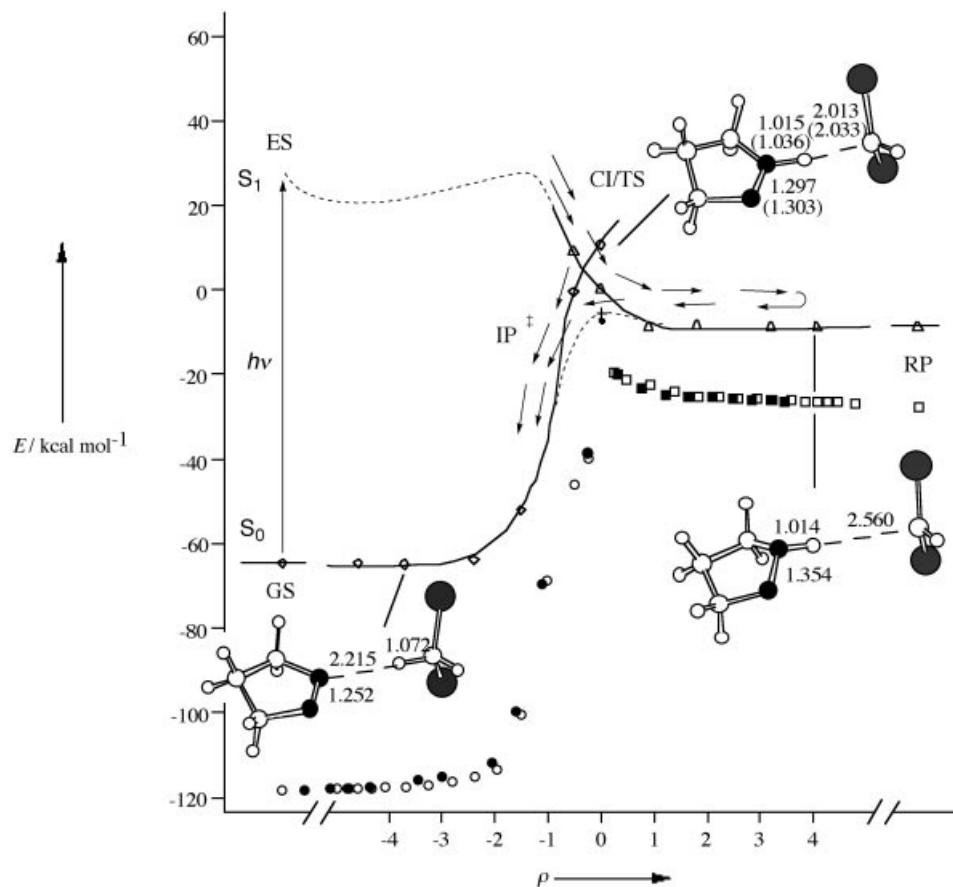
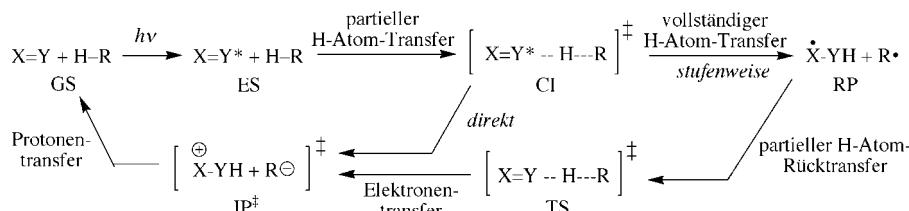


Abbildung 2. Energieprofile entlang den Relaxationskoordinaten CI → GS (CASSCF: ○, CASPT2: ◊) und CI → RP (CASSCF: □, CASPT2: △). Die Energieprofile der Wege entlang der Reaktionskoordinate RP → GS zu den Reaktanten (CASSCF: ■) und zu den Produkten (CASSCF: ●) sind zusammen mit der zugehörigen TS-Energie (CASSCF: ◆, CASPT2: +) gezeigt. Die Strukturen (geometrische Daten in Å) illustrieren die Geometriechänderungen entlang der Reaktionskoordinate ρ [bohr(amu)^{1/2}]. Die Werte in Klammern beziehen sich auf den TS-Zustand. Das Energieprofil entlang des anfänglichen $^1\text{n},\pi^*$ -Reaktionsweges (gestrichelte Linie) stammt aus Lit. [1]. Dieser Weg entspricht einer anderen Reaktionskoordinate.



Schema 1. Intermediate in der Fluoreszenzlösung von n,π^* -angeregten Zuständen ($X=Y^*$) durch Wasserstoffdonoren ($H-R$). Die Klassifizierung spiegelt die überwiegende elektronische Konfiguration und den Reaktionsschritt wider. Das Symbol \ddagger wird für instabile transitorische Spezies verwendet.

S_0 -Potentialhyperfläche untersucht. Der Übergangszustand (TS) wurde in der unmittelbaren Nähe der CI gefunden (für die geometrischen Daten siehe Abbildung 2). Wie aus Tabelle 1 erkennbar ist, liegt TS ca. 6 kcal mol $^{-1}$ unterhalb CI, aber nur ca. 3.5 kcal mol $^{-1}$ oberhalb RP (ca. 4.0 kcal mol $^{-1}$ nach Korrektur für die Nullpunktsenergien, „ZPE“). Man erwartet also, dass die RP-Disproportionierung rasch erfolgt und in Lösung mit der Diffusion konkurriert, die bekannten scheinbaren Aktivierungsenergien für den viskosen Fluss im Bereich von 1–3 kcal mol $^{-1}$ aufweist.^[19]

Die unmittelbare Nachbarschaft der CI- und TS-Strukturen und die geringfügige S_1 - S_0 -Energielücke im Bereich von TS (ca. 20 kcal mol $^{-1}$) hat zur Folge, dass die stufenweise Rückbildung von GS über einen intermolekularen Elektronentransfer auf der S_0 -Fläche verläuft. Sobald die S_0 -Struktur, also das RP-Intermediate, die CI/TS-Region erreicht, springt ein Elektron über und liefert die gleiche IP^* -Struktur, die auch durch den direkten Sprung zwischen den Hyperflächen erhalten wird (erster Kanal). Formal erfolgt also die Radikaldisproportionierung nicht über einen einfachen H-Atom-Transfer ($N-NH + R \rightarrow N=N + HR$ bzw. $RP \rightarrow GS$), sondern stufenweise über einen sequentiellen Elektronen-Protonen-Transfer ($N-NH + R \rightarrow [^{\ddagger}N-NH + ^{\ddagger}R] \rightarrow N=N + HR$ bzw. $RP \rightarrow IP^* \rightarrow GS$). Dieser Mechanismus erinnert an das gut bekannte „Harpunen“-Modell von Polanyi,^[20, 21] welches üblicherweise bei Atom+Diatom-Reaktionen in der Gasphase Verwendung findet. In unserem Falle scheint der Mechanismus auch für ein komplexeres organisches RP zuzutreffen, wobei der Elektronentransfer sozusagen als Harpune dient, um den nachfolgenden Protonentransfer zu ermöglichen. Bei der Beteiligung einer derartigen „Harpunen“-Radikaldisproportionierung in einem komplexen Fluoreszenzlöschmechanismus und bei der Manifestierung dieses mechanistischen Details in quantenchemischen Berechnun-

gen handelt es sich um neuartige, bisher nicht dokumentierte Befunde, die auch außerhalb der Photochemie, z.B. in der Radikalchemie, von Bedeutung sein können.

Um die Interpretation zu stützen, haben wir die topologischen und elektronischen Merkmale der CI/TS-Region detaillierter untersucht (Abbildung 3). Abbildung 3a zeigt eine dreidimensionale Darstellung

der Energieprofile aus Abbildung 2. Aus der Abbildung wird deutlich, dass sowohl die beiden S_0 -Relaxationskanäle, die von der CI ausgehen, als auch die beiden Pfade des Reaktionswegs, die von TS ausgehen, in das gleiche Energietal münden oder diesem folgen. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Relaxations- und Reaktionswege sehr rasch konvergieren. Weiterhin belegen auch Berechnungen der Schwingungsfrequenzen entlang des S_0 -Reaktionsweges, dass die Frequenzen, die zu den $3N-7$ zum Reaktionsweg orthogonalen Schwingungsmoden gehören, alle real (positiv) sind, was mit dem talartigen Energieprofil übereinstimmt. Um den Charakter der S_0 -Wellenfunktion in genau dieser Region zu bestimmen, haben wir die S_1 - S_0 -Energielücke und die Ladungen der Fragmente entlang eines kleinen Zirkels untersucht, der in der CI zentriert ist (gestrichelter Kreis in Abbildung 2). Dieser liegt in der Ebene der beiden Schwingungsmoden, die die Degenerierung der S_1 / S_0 -Energie aufheben, d.h. der so genannten „branching plane vectors“. Wir beginnen bei $\omega = 0^\circ$ mit einer Struktur nahe IP^* und folgen dem Zirkel gegen den Uhrzeigersinn. In Abbildung 3b ist gezeigt, dass in der Ladungsverteilung des Systems zwei sprunghafte Ereignisse eintreten. Das erste tritt bei ca. 90° ein und entspricht dem plötzlichen Transfer eines Elektrons vom $CHCl_2$ -Anion auf das Pyrazolinradikal unter Bildung der RP-Struktur. Die neue Ladungsverteilung wird dann bis 270° aufrechterhalten, wo ein Elektronenrücktransfer vom Pyrazolinradikal auf das $CHCl_2$ -Radikal erfolgt. Zu beachten ist auch, dass im Bereich der beiden Minima im Energielückendiagramm plötzliche Änderungen der Wellenfunktion erfolgen (Abbildung 3c). Demzufolge ist die S_0 -Energiehyperfläche in der Umgebung der CI in zwei getrennte Bereiche unterteilt, wobei sich der Teil mit RP-Charakter von 90° bis 270° erstreckt. Die Analyse der optimierten Struktur von TS zeigt ferner, dass sich TS auf der 90° -Seite befindet. Diese

Tabelle 1. Berechnete Energien für das Pyrazolin/Methylenchlorid-Chromophor/Löscher-System.

Struktur ^[a]	CASSCF E [hartree]	CASPT2 ^[b] E [hartree]	CASPT2 ΔE [kcal mol $^{-1}$]
CI (S_0)	–1183.89476 ^[d]	–1185.03836 (0.73) ^[c] { –1185.04629}	≡ 0.0
CI (S_1)	–1183.89316 ^[d]	–1185.03768 (0.72) ^[c] { –1185.02975}	0.7
GS (S_0)	–1183.08361	–1185.14977 (0.75) ^[c]	–69.9
RP (S_0)	–1183.93902 [0.131] ^[e]	–1185.06053 (0.74) ^[c]	–13.9
TS (S_0)	–1183.90418 ^[d] [0.132] ^[e]	–1185.05491 (0.72) ^[c] { –1185.05503}	–10.4
TS (S_1)	–1183.88268 ^[d]	–1185.02138 (0.72) ^[c] { –1185.02126}	10.7

[a] Für Abkürzungen siehe Text, Schema 1 und Abbildung 1. [b] Die MS-CASPT2-Energien in geschwungenen Klammern zeigen, dass die allgemeine Form der Energiehyperflächen nicht von der Mischung der Wellenfunktion abhängt. Jedoch resultiert, wie für andere Systeme berichtet,^[28] eine leichte Energieaufspaltung (um ca. 10 kcal mol $^{-1}$) an der CI aufgrund von unterschiedlichen Energien der MS-CASPT2-Geometrie der CI. [c] Das Gewicht der CASSCF-Referenzfunktion in der Funktion erster Ordnung ist in Klammern angegeben. [d] So genannter *state average value* (siehe Lit. [14]). [e] Der Nullpunkts-Schwingungsenergie-Beitrag (ZPE) ist in eckigen Klammern angegeben.

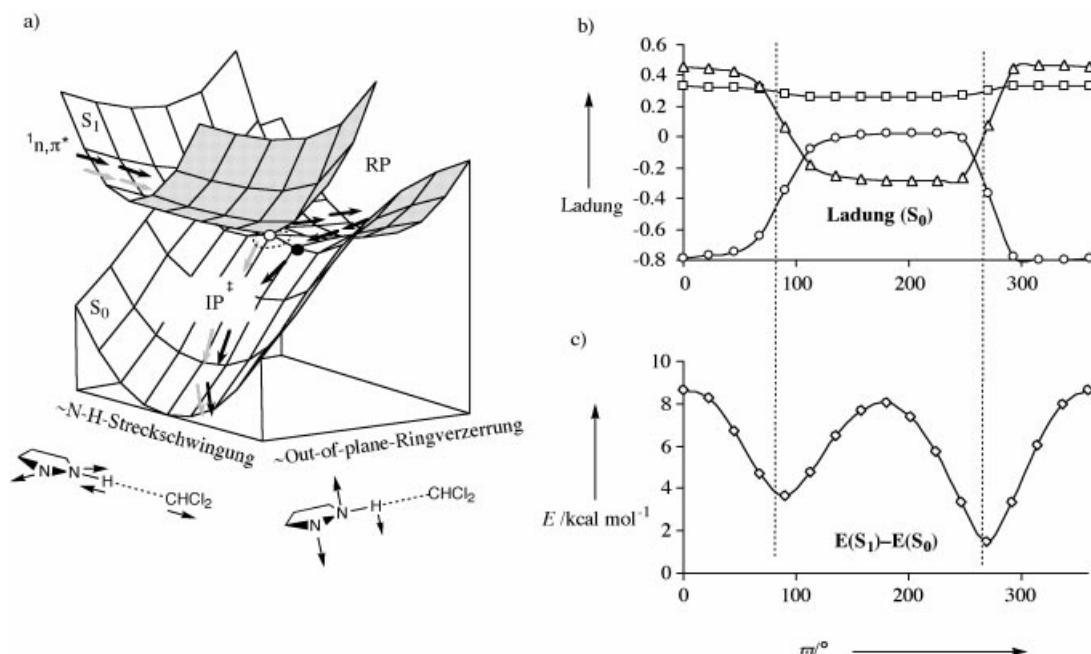


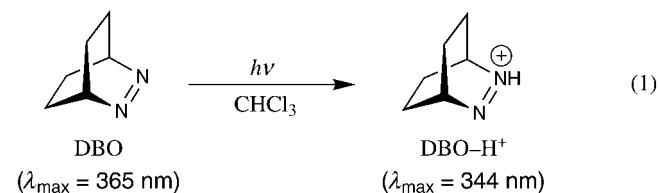
Abbildung 3. a) Struktur der S₁- und S₀-Potentialhyperflächen in der CI/TS-Region (CI: ○, TS: ●). b) S₀-Ladungen [a.u.] entlang eines Zirkels, der in der CI zentriert ist (Pyrazolinteil: △, H-Atom: □, CHCl₂-Teil: ○). c) CASSCF-S₁-S₀-Energielücke entlang des gezeigten Zirkels.

kritische Struktur entspricht dem „Flaschenhals“ für einen thermisch induzierten intermolekularen Elektronentransfer.

In vorangegangenen Untersuchungen^[1-3] zur Photoreaktivität und zum Löschmechanismus wurden die tatsächlichen Photoprodukte und Intermediate aufgrund der geringen Quantenausbeuten der Photoreaktion von DBO nicht untersucht. Da jedoch obige Rechnungen sowohl auf die Beteiligung eines metastabilen RP hinwiesen als auch auf ein (transitorisches) IP, welches aus einem Elektronentransferschritt resultiert, erschien ein intensives spektroskopisches Screening nach diesen Intermediaten aussichtsreich. Die Detektion der Radikale, die zu RP gehören, wurde durch ESR-Spektroskopie erreicht.^[22] DBO in Chloroform wurde bei Raumtemperatur in Gegenwart des Radikalfängers *N*-*tert*-Butyl- α -phenylnitron (PBN) bestrahlt. PBN hat eine hohe Affinität für chlorierte organische Radikale wie das 'CCl₃-Radikal, welches man aus singulettangeregtem DBO über Wasserstoffabstraktion von Chloroform erhalten sollte. Die ESR-Paramter *g* (2.0061 \pm 0.0001), *A*_H (1.9 \pm 0.1) und *A*_N (14.3 \pm 0.1), die kurz nach der Bestrahlung erhalten wurden, stimmen gut mit den Literaturwerten für CCl₃-PBN überein (*A*_H: 1.3–2.9 und *A*_N: 13.4–15.5), was nahe legt, dass das 'CCl₃-Radikal während der Photolyse gebildet wird.^[23] Dieses Radikal sollte von einer Wasserstoffabstraktion mit nachfolgender Bildung des RP-Intermediates herrühren. Während dies einen Beleg für die Beteiligung von RP in dieser Photoreaktion liefert, sind keine quantitativen Aussagen möglich, sodass wir auf diesem Wege nicht beurteilen können, in welchem Umfang die Rückbildung von GS über den direkten Relaxationskanal von der CI-Struktur (vertikaler Pfeil in Abbildung 1) oder über die Disproportionierung des RP-Intermediates erfolgt (horizontaler Pfeil in Abbildung 1).

Prinzipiell führen der direkte und stufenweise Reaktionskanal (siehe Abbildung 3a) über dieselbe instabile IP⁺-Struktur, aus der der ursprüngliche GS-Zustand über einen Protonentransfer zurückgebildet wird. Im Unterschied zu RP wird allerdings die aus dem Elektronentransfer resultierende IP-Struktur als instabil vorhergesagt, da sie unmittelbar dem Protonentransfer-Reaktionsweg folgen sollte. Eine derartige Struktur könnte mit konventionellen experimentellen Mitteln nicht detektiert werden. Allerdings vernachlässigen unsere Rechnungen den Einfluss der Lösungsmittelumgebung. Solvatisierung könnte einen wesentlichen Einfluss auf die Gestalt der Energiehyperfläche im Bereich des IP⁺-Zustandes haben und möglicherweise den Protonentransfer derart verlangsamen, dass eine Trennung der Ionen und deren Folgereaktionen konkurrieren könnten.

Ein möglicher Beleg für die photoinduzierte Bildung von Ionen wurde in der Tat erhalten. Die Photolyse von DBO in Chloroform^[22] führte zur Bildung des protonierten Azoalkans DBO-H⁺ mit einer UV-Absorption bei 344 nm [Gl. (1)],^[24]



die mit der Eliminierung von HCl aus dem Lösungsmittel konsistent ist. Die charakteristische Absorption von DBO-H⁺ verschwand, wenn man in einem weiteren Schritt Triethylamin als Base zusetzte, wobei sich die Absorption von DBO teilweise zurückbildete. Kontrollexperimente zeigten, dass HCl in der direkten Photolyse von Chloroform (oder Verun-

reinigungen darin) nicht gebildet wird, d.h., die Bestrahlung des Lösungsmittels mit nachfolgender Zugabe von DBO ergab nicht die charakteristische DBO-H⁺-Absorption. Wir nehmen an, dass ein Trichlormethylanion anfangs als Gegenion von DBO-H⁺ dient, was formal einer Protonenabstraktion entspricht. Dieses Anion eliminiert bekanntermaßen ein Chloridanion, wobei Dichlorcarben und HCl gebildet werden;^[25] letzteres protoniert DBO dauerhaft. Leider konnte ein Abfangreagens, welches Dichlorcarben abfängt, ohne das angeregte Azoalkan zu löschen, nicht gefunden werden, und die Komplexität der Produktmischung verhinderte eine weitergehende Analyse.

Verschiedene Mechanismen können für die Bildung von DBO-H⁺ verantwortlich sein. Allerdings ist eine direkte Protonenabstraktion des DBO von Chloroform unwahrscheinlich, da der pK_s -Wert im angeregten Zustand stark negativ ist^[10] und im übrigen auch dem Korrelationsdiagramm widerspricht, welches eine direkte Korrelation mit dem IP-Zustand ausschließt (Abbildung 1). Außerdem haben wir über Deuteriumisotopeneffekte^[1-3] und die Verwendung von Löschern unterschiedlicher Basizität^[2] Belege dafür geliefert, dass die Löschung durch einen H-Atom-Transfer und nicht über einen Protonentransfer induziert wird. In Anbetracht der gegenwärtigen theoretischen Befunde vermuten wir, dass das protonierte Azoalkan durch einen sequentiellen H-Atom- und Elektronentransfer entsteht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die vorliegenden Berechnungen und spektroskopischen Studien eine detaillierte mechanistische Untersuchung der Wasserstoffabstraktion von n,π^* -angeregten Zuständen und der Eigenschaften der zugehörigen konischen Durchdringung (CI) erlaubt haben. Dies erwies sich als ausgesprochen komplex, da sowohl H-Atom-, Elektronen- als auch Protonentransfer zum gleichen, scheinbar trivialen Löschprozess beitragen. Am wichtigsten ist hierbei, dass die Disproportionierung des intermediären RP besser als ein sequentieller Elektronen-Protonentransfer (eine Polanyi-Harpune) im Bereich der Kreuzung der Potentialflächen und nicht als ein direkter H-Atom-Transfer angesehen werden sollte. Dieser Mechanismus, der inhärent mit einer Kreuzung der Potentialflächen verbunden ist, spielt möglicherweise auch in anderen Radikalreaktionen eine Rolle. Ebenfalls wichtig ist die Beobachtung, dass die Untersuchung von Elektronentransfer, die mit quantenchemischen Methoden meist schwierig ist, über die Einbeziehung photochemischer Reaktionswege möglich wird, da hier eine Mischung von radikalartigen und kovalent/ionischen Wellenfunktionen explizit berücksichtigt wird. Wir haben vor kurzem über Beispiele berichtet, bei denen verschiedene Reaktionswege für einen *thermischen intramolekularen Elektronentransfer* erfolgreich charakterisiert wurden.^[26, 27] In diesem Beitrag haben wir den Reaktionsweg sowohl für einen photoinduzierten als auch für einen thermischen *intermolekularen Elektronentransfer* charakterisiert. Interessanterweise erfolgt der Elektronentransfer in allen untersuchten Beispielen in der unmittelbaren Nähe einer CI, der somit eine Schüsselrolle für den photochemischen und thermischen Elektronentransfer zuzukommen scheint.

Eingegangen am 22. Juni 2001 [Z17339]

- [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] W. M. Nau, G. Greiner, H. Rau, M. Olivucci, M. A. Robb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 486–492.
- [3] W. M. Nau, G. Greiner, H. Rau, J. Wall, M. Olivucci, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1579–1584.
- [4] F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321–328.
- [5] S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 266–269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 260–263.
- [6] M. J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M. A. Robb, B. R. Smith, T. Vreven, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 169–175.
- [7] M. J. Bearpark, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, B. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5254–5260.
- [8] P. Celani, M. Garavelli, S. Ottani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11584–11585.
- [9] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3486–3501.
- [10] W. M. Nau, *EPA Newsr.* **2000**, *70*, 6–29.
- [11] M. Klessinger, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 773.
- [12] B. O. Roos, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 137–144.
- [13] J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299–306.
- [14] Geometrieeoptimierungen und Reaktionswegberechnungen wurden auf dem CASSCF-Niveau unter Verwendung eines *complete active space* von 12 Elektronen in 10 Orbitalen durchgeführt. Letztere umfassten die π - und π^* -N=N-Orbitale, die vier σ - und σ^* -C-N-Orbitale, die beiden freien N-Elektronenpaare des Pyrazolinteils und die σ - und σ^* -Orbitale der reaktiven C-H-Bindung von CH_2Cl_2 . Um die Beschreibung des H-Atom-Transfers mit dem 6-31G*-Standardbasisatz (zweifache- ζ - und d-Typ-Polarisierungsfunktionen für die Atome der ersten und zweiten Reihe) zu verbessern, wurden p-Typ-Polarisierungs- und diffuse s-Typ-Funktionen zum Methylenchlorid-H und die in Gaussian98^[15] enthaltenen diffusen sp-Typ-Funktionen zu den Stickstoffatomen hinzugefügt. Aufgrund der Instabilität der Wellenfunktion wurde der S_0 -Übergangszustand (TS) über *state-average*-CASSCF optimiert, wobei S_0 und S_1 jeweils mit dem Faktor 0.5 gewichtet wurden. Die Relaxationskoordinate wurde mit folgender Prozedur berechnet: 1) Die CI zwischen dem angeregten Zustand (S_1) und dem Grundzustand (S_0) wurde mit der in Gaussian98 verfügbaren Methode optimiert. 2) Der S_0 -Relaxationsweg wurde ausgehend von der optimierten CI-Struktur mit der IRD-Routine berechnet, die in Lit. [16, 17] beschrieben ist. Die Zweige des Reaktionsweges, die durch den optimierten TS führten, wurden mit der IRC-Standardmethode berechnet. Um die Energetik der Reaktion besser beurteilen zu können, wurden die Energien entlang einer ausgewählten Reihe von Punkten der Relaxationskoordinate auf dem Niveau der Multireferenz-Möller-Plesset-Störungstheorie (CASPT2) mit MOLCAS-4 nochmals nachgerechnet.^[18] Die S_1 - und S_0 -Energien bei CI und TS, wo die Energielücke klein war, wurden mit der MS-CASPT2-Methode berechnet.^[13]
- [15] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [16] P. Celani, M. A. Robb, M. Garavelli, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 1–8.
- [17] M. Garavelli, P. Celani, M. Fato, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2023–2032.
- [18] MOLCAS, Version 4, K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlstöm, R. Lundh, P.-A. 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, University of Lund, Lund, Sweden
1997.
- [19] J. Saltiel, P. T. Shannon, O. C. Zafiriou, A. K. Uriarte, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6799–6808.
- [20] R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, New York, **1987**.
- [21] M. Polanyi, *Atomic Reaction*, Williams and Norgate, London, **1932**.
- [22] Die Photolyseexperimente wurden mit einer 900-W-Xenonlampe und einem Monochromator für hohe Lichtstärken (Applied Photophysics Limited) bei $\lambda = 380$ nm durchgeführt. Für die ESR-Experimente wurden frisch destillierte Chloroformlösungen mit dem Radikalfänger PBN (3 mm) und DBO (6 mm) sorgfältig mit sauerstofffreiem Stickstoff für mindestens 20 min behandelt. ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf einem Bruker-200D-SRC-Instrument aufgenommen, welches mit einem XL-Mikrowellenfrequenzzählern (Jagmar, Krakau, Polen) ausgestattet war. Das Spektrometer war an einen PS/2-Computer angeschlossen, und die Daten wurden mit einem CS-ESR-Datensystem von Stelar, Inc. (Mede, Italien) analysiert. Simulationen der ESR-Spektren wurden mit einem hauseigenen Programm durchgeführt. Bestrahlungen ohne DBO lieferten kein detektierbares ESR-Signal.
- [23] Spin Trap Data Base, NIEHS (National Institute of Environmental Health Sciences) **2001**.
- [24] Die Bildung von protoniertem DBO in der Photolyse von DBO in Chloroform wurde auch von M. P. Feth und Prof. Dr. G. Greiner, Universität Stuttgart-Hohenheim, beobachtet. Wir sind für diese Information und die damit verbundenen fruchtbaren Diskussionen dankbar.
- [25] J. R. Pliego, Jr., W. B. De Almeida, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12410–12413.
- [26] L. Blancafort, F. Jolibois, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 722–732.
- [27] E. Fernández, L. Blancafort, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7528–7533.
- [28] M. Garavelli, C. S. Page, P. Celani, M. Olivucci, W. E. Schmid, S. A. Trushin, W. Fuss, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4458–4469.

Das XeCl^+ -Ion: $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ **

Stefan Seidel und Konrad Seppelt*

Die Xenonfluoride XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 sind die einzigen binären Edelgasverbindungen, die thermodynamisch stabil gegen den Zerfall in die Elemente sind. XeCl_2 ist dagegen bisher nur in Matrix nachgewiesen worden,^[1] sieht man einmal von einem unbestätigten Bericht ab, demzufolge XeCl_2 aus einem Gemisch von Xe, F₂ und SiCl₄ oder CCl₄ durch Hochfrequenzentladung entstehen und bis 80°C stabil sein soll.^[2]

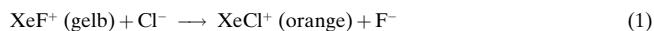
Demgegenüber gibt es Cokristallate von RbCl oder CsCl mit XeO_3 , die Xe-Cl-Kontaktabstände von 275(5) bis 297(1) pm aufweisen.^[3] In jüngerer Zeit wurde gefunden, dass $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu $(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}^+$ reagiert, das im

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. S. Seidel
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Freie Universität Berlin
 Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
 Fax: (+49) 30-838-53310
 E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

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

Kristall Xe-Cl-Abstände von 284.7(1) und 278.4(2) pm und einen Xe-Cl-Xe-Bindungswinkel von 116.96(8)° aufweist.^[4] Ebenfalls ausgehend von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+$ konnte mit dem HCl-Pyridin-Addukt 4-ClC₅H₄N·HCl $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}-\text{Cl}$ isoliert werden, von dem wegen seiner Instabilität in Lösung bislang noch keine Strukturdaten erhalten wurden. Dennoch ist zu vermuten, dass hier eine echte Xe-Cl-Bindung vorliegt.^[4] Da die Bindungsstärke von XeF_2 zu XeF^+ zunimmt, sollten auf analoge Weise Salze mit dem Kation XeCl^+ die stabilsten Spezies mit einer Xe-Cl-Bindung sein.

Wir setzten $[\text{XeF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ in HF/SbF₅-Lösung mit kleinen Mengen SbCl₅ um. Dabei beobachtet man neben dem nucleophilen Cl/F-Austausch [Gl. (1)] eine Oxidation von Cl⁻: Intermediär tritt eine tiefblaue Lösung auf, die bei Raumtemperatur einige Zeit stabil ist. Vermutlich bildet sich Cl₄⁺, das erste Oxidationsprodukt des Chlors in flüssiger Phase, das kürzlich in Form des ebenfalls blauen Salzes Cl₄⁺IrF₆⁻ identifiziert werden konnte.^[5] Die Kristallisation dieses blauen Produkts gelang nicht. Nach dem bekannten Zerfall in Cl₃⁺^[5] tritt über grüne Zwischenstufen schließlich eine Orangefärbung auf, und aus Lösung können orange-farbene Kristalle isoliert werden. Diese schmelzen bei ca. –20°C unter teilweiser Zersetzung.



In der Elementarzelle liegen zwei kristallographisch verschiedene, ansonsten aber ähnliche $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Einheiten vor (Abbildung 1, nur Molekül I ist gezeigt).^[6] Der Xe-Cl-Abstand ist mit 230.9(2) pm (Molekül II: 230.4(2) pm) viel

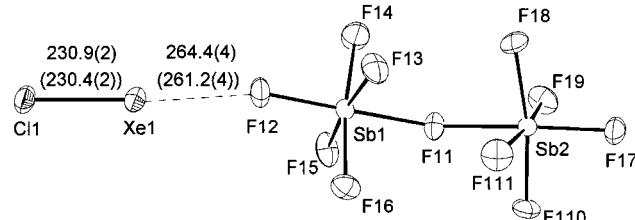


Abbildung 1. Ionenpaar $[\text{XeCl}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ im Kristall, ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Gezeigt ist das Ionenpaar I (Bindungsängste in pm; in Klammern für Ionenpaar II).

kleiner als bisher bei Xe-Cl-Verbindungen gemessene Abstände und entspricht annähernd einer Xe-Cl-Einfachbindung. Ab-initio-Rechnungen führen zu nahezu gleichen Ergebnissen (230.7 pm, siehe Tabelle 1). Zum Vergleich: Bei isoelektronischem ICl findet man eine Bindungsänge von 230.3 pm im Gaszustand und von 235.1–244.0 pm im Kristall.^[7] Wie auch beim XeF^+ - und KrF^+ -Ion^[8, 9] beobachtet man einen Kontakt des XeCl^+ -Ions zu einem F-Atom des $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Ions unter Bildung einer nahezu linearen Cl-Xe⋯F-Anordnung; der Xe⋯F-Abstand beträgt 264.4(4) pm (Molekül II: 261.2(4) pm).

Das ¹²⁹Xe-NMR-Signal (Abbildung 2) zeigt eine starke Verbreiterung, hervorgerufen durch das Quadrupolmoment der ^{35/37}Cl-Isotope, sowie ansatzweise eine Aufspaltung aufgrund der ¹²⁹Xe-^{35/37}Cl-Kopplung ($I = 3/2$). Auch das Raman-