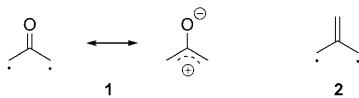


Das Oxyallyl-Diradikal: Beobachtung des Singulett- und Triplettzustands mit Negativionen-Photoelektronenspektroskopie**

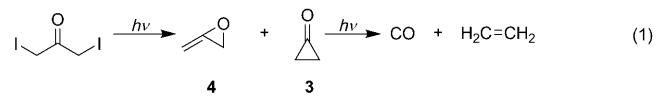
Holger F. Bettinger*

Allylverbindungen · Kleinringsysteme · Photoelektronenspektroskopie · Radikale · Übergangszustände

Das Oxyallyl-Diradikal **1** hat sich bisher der direkten spektroskopischen Beobachtung entzogen. Dies ist bemerkenswert in Anbetracht seiner möglichen Beteiligung als reaktive Zwischenstufe bei einer Vielzahl von organischen Umwandlungen, wie der Favorskii-Umlagerung^[1] der Stereomerisation des Cyclopropanons^[2] und der photochemischen Umlagerung von Cyclohexadienonen,^[3] um nur einige zu nennen. Für Triplett-Oxyallyl³**1** wurde vorhergesagt, dass es auf der Triplett-Potentialhyperfläche in thermodynamischer und in kinetischer Hinsicht ein stabiles C₃H₄O-Isomer sein müsse.^[4] Die schwierige Nachweisbarkeit von **1** ist umso bemerkenswerter, als der verwandte Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoff Trimethylenmethan (TMM, **2**) schon vor mehr als 40 Jahren in Dowds grundlegender Arbeit hergestellt und EPR-spektroskopisch in seinem Triplettgrundzustand charakterisiert worden ist.^[5]



Die bisher nicht geglückte direkte Beobachtung von **1** liegt nicht am halbherzigen experimentellen Eifer. Tatsächlich ist eine Reihe nicht erfolgreicher Herstellungsversuche bekannt, darunter auch die Photolyse von 1,3-Diiodaceton.^[6] Statt **1** können unter anderem zweifelsfrei Cyclopropanon (**3**) und Allenoxid (**4**) nachgewiesen werden. Diese zerfallen bei längerer Bestrahlung weiter in Ethen und Kohlenmonoxid [Gl. (1)].^[6] Dieses Experiment deutet das Problem an, das einer möglichen Beobachtung von Oxyallyl im Wege steht: Die Energiebarriere für den Ringschluss zum Cyclopropanon [Gl. (2)] ist möglicherweise zu klein.



Wie so oft, wenn die Natur dem experimentellen Streben Grenzen setzt, kann die Theorie weitere Einblicke gewähren. Borden et al. legten die Grundlagen zum Verständnis des Oxyallyl-Diradikals:^[7] In **2** gibt es zwei entartete nichtbindende Molekülorbitale (NBMOs), und da diese nicht disjunkt (nondisjoint) sind, resultiert daraus ein Triplettgrundzustand.^[5] Die Gegenwart eines Sauerstoffatoms in **1** hebt die Entartung dieser NBMOs auf; als Konsequenz werden die Singulett- und Triplettzustände (¹A₁ bzw. ³B₂; ¹**1** bzw. ³**1**) nahezu entartet.

Noch wichtiger ist, dass das Singulett-Oxyallyl leicht eine Ringschlussreaktion eingehen kann. Es ist allerdings noch nicht einmal klar, ob der Singulettzustand dieser Verbindung einem Minimum auf der C₃H₄O-Potentialhyperfläche entspricht. Borden und Mitarbeiter errechneten eine Energiebarriere von 0.33 kcal mol⁻¹ für den disrotatorischen Ringschluss auf CASSCF-Niveau mit expliziter Korrelation von vier Elektronen in vier Orbitalen.^[7] Bei weiteren Untersuchungen stellten Schröder, Schwarz et al. eine störende Abhängigkeit zwischen der Zahl der imaginären Schwingungsfrequenzen und der Größe des aktiven Raums fest.^[4] Die Autoren schlossen daraus, dass die Natur des Singulett-Oxyallyls – Minimum oder Sattelpunkt (höherer Ordnung) – unklar ist, aber dass „es sich sehr wahrscheinlich allen Versuchen seiner Erzeugung und Identifizierung durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie entziehen wird“.^[4]

Die entscheidenden Eigenschaften für Stabilität und Beobachtbarkeit des Oxyallyls ³**1** sind daher die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzuständen und die Wahrscheinlichkeit, auf die instabile Singulett-Potentialhyperfläche zu springen. Um einen zuverlässigen Singulett-Triplett-Abstand zu erhalten, erhöhten Schröder, Schwarz et al. systematisch das Theorieniveau, wobei sie Multireferenztechniken im Kontext von Störungstheorie, Konfigurations-

[*] Prof. Dr. H. F. Bettinger

Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: Holger.Bettinger@uni-tuebingen.de
Homepage: <http://www.poc.uni-tuebingen.de>

[**] Für hilfreiche Anmerkungen danke ich Prof. W. Sander, Prof. W. T. Borden und Prof. W. C. Lineberger.

wechselwirkung (CI) und „Averaged-coupled-pair-functional“(MR-ACPF)-Methoden verwenden.^[4] Mit diesen Methoden wird ein Triplettgrundzustand von **1** erhalten, allerdings wird die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand mit zunehmender Verfeinerung kleiner und erreicht 0.3 kcal mol⁻¹ auf MR-ACPF/cc-pVTZ-Niveau.^[4] Da sich das berechnete Spin-Bahn-Kopplungselement als äußerst klein (0.05 cm⁻¹) herausstellte und von diesem Mechanismus der größte Beitrag zur Wahrscheinlichkeit für Übergänge aus dem „stabilen“ Triplett- in den „instabilen“ Singulettzustand erwartet wird, schloss man daraus, dass die „*Triplettelebensdauer zur Detektion ausreichend sein könnte*“.^[4]

Die Detektion des Triplett- und des Singulettzustands von **1** gelang nun vor kurzem Lineberger et al. durch Negativionen-Photoelektronenspektroskopie (NIPES).^[8] Es war dadurch erstmals möglich, fundamentale Eigenschaften des Oxyallyls experimentell zu untersuchen: die Größe des Singulett-Triplett-Energieabstands und die Natur des Singulett-Oxyallyls. Das Oxyallylsystem wurde durch Photodetachment aus dem massenselektierten Oxyallylradikal anion erzeugt, das seinerseits durch die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Aceton gewonnen wurde. Im Photoelektronenspektrum beobachteten die Autoren eine Reihe von Signalen: Eine Serie mit Abständen von (405 ± 10) cm⁻¹ wird dem Triplettzustand des Oxyallyls zugeschrieben. Auf Grundlage von Rechnungen wird die beobachtete Schwingungsprogression der C-C-C-Deformationsschwingung zugeordnet, die durch signifikant unterschiedliche Bindungswinkel im Radikal anion und im neutralen Triplett aktiviert wird. Eine weitere Serie mit Abständen von (1680 ± 50) cm⁻¹ wird der Schwingungsprogression der C-O-Streckschwingung im Singulett-Oxyallyl wegen der Verkürzung der C-O-Bindung bei Elektronenverlust zugeschrieben. Der große Wert für die C-O-Streckschwingung gibt Hinweise auf beträchtlichen C-O-Doppelbindungscharakter im Singulett-Oxyallyl.^[7b]

Die Ursprünge der zugeordneten NIPES-Banden weisen darauf hin, dass das Oxyallyl einen Singulettgrundzustand mit einem adiabatischen Singulett-Triplett-Abstand von 1.3 kcal mol⁻¹ aufweist. Diese energetische Bevorzugung des Singulettzustands steht im Gegensatz zu den anspruchsvollsten bisher verfügbaren Rechnungen.^[4] Gründe für diese Abweichungen liegen möglicherweise in der Vernachlässigung dynamischer Korrelation bei der Berechnung der zur Energieverfeinerung verwendeten Oxyallylstrukturen und an den verwendeten Einelektronenbasissätzen.

Ist Oxyallyl ein reaktives Intermediat oder ein Übergangszustand? Diese Frage wurde ebenfalls durch die kürzlich erschienene NIPES-Untersuchung beantwortet.^[8] Die Breite der Signale im Photoelektronenspektrum, die Singulett-Oxyallyl zugewiesen werden, kann einer Lebensdauer-Verbreiterung zugeschrieben werden, einem Phänomen, das aus dem Übergangszustandscharakter der Verbindung resultiert. Dies ist in Übereinstimmung mit neueren Rechnungen, die Elektronenkorrelation auf CASPT2-Theorienniveau einschließen und die zum Ergebnis einer schwellenlosen Bildung des Cyclopropanons aus Singulett-Oxyallyl kommen. Auch CASPT2-Rechnungen mit einem aug-cc-pVTZ-Basissatz zu folge liegt der Singulettzustand um 1.3 kcal mol⁻¹ energetisch

tiefer als der Triplettzustand, in exakter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.^[9]

Die neueste Untersuchung von Lineberger et al. beantwortet die wesentlichen Fragen in Bezug auf Oxyallyl: Der Singulettzustand liegt energetisch etwas tiefer als der Triplettzustand, entspricht aber nicht einem Minimum auf der Potentialhyperfläche. Das Experiment von Lineberger et al. ist ein weiteres Beispiel, in dem NIPES die Beobachtung von Übergangszuständen ermöglicht. Es ist im Rückblick allerdings ironisch, dass nach der Synthese von **3** im Jahre 1966^[10] eine offene Oxyallylstruktur in Betracht gezogen wurde.^[11]

Ein weiteres interessantes, kleines und bisher nicht nachgewiesenes Molekül mit einer ähnlichen Potentialhyperfläche ist Ethylendion, OCCO. Wie für Oxyallyl wurde auch für Ethylendion ein Triplettzustand berechnet, der stabil gegen eine Dissoziation ist. Der Singulettzustand liegt mehr als 10 kcal mol⁻¹ höher, entspricht aber keinem Minimum. Er ist vielmehr nicht gebunden, und aus seiner Besetzung resultiert die Dissoziation in zwei CO-Moleküle. Da die Potentialhyperfläche dieses ungebundenen Zustands die Triplett-Potentialhyperfläche in der Nähe des Minimums kreuzt, ist Ethylendion auch ein „*intrinsisch kurzlebiges Molekül*“.^[12] Es bleibt abzuwarten, ob NIPES-Untersuchungen weitere Einblicke in diese schon lange gesuchte Verbindung geben können werden.

Eingegangen am 3. November 2009
Online veröffentlicht am 16. Dezember 2009

- [1] a) P. J. Chenier, *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 286; b) C. R. Engel, Y. Mérard, J. Côté, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4485.
- [2] a) D. B. Sclove, J. F. Pazos, R. L. Camp, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7488; b) T. S. Sorensen, F. Sun, *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1030; c) B. A. Hess, U. Eckart, J. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12310.
- [3] a) A. G. Schultz, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 981; b) A. R. Matlin, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2. Aufl., Hrsg., CRC, Boca Raton, **2004**, S. 81/1.
- [4] Schröder, Schwarz et al. fanden, dass ³**1** das stabilste der von ihnen untersuchten C₃H₄O-Triplettisomere ist, und erhielten eine Energiebarriere für den Zerfall von ³**1** in Keten und Triplettmethylene (H₂C=C=O + ³CH₂) von 44 kcal mol⁻¹; siehe: C. A. Schalley, S. Blanksby, J. N. Harvey, D. Schröder, W. Zummack, J. H. Bowie, H. Schwarz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 987.
- [5] a) P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2587. Eine interessante Abhandlung über Dowds Beiträge zur Chemie von Diradikalen: b) C. J. Cramer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1007.
- [6] M. Cibulka, Doktorarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1999**. In dieser Arbeit werden (erfolglose) Versuche zur Herstellung von **1** und einigen seiner Derivate unter den Bedingungen der Matrixisolierung beschrieben, wobei eine beachtliche Zahl von Vorstufen und unterschiedliche experimentelle Bedingungen für ihre Umsetzung beschrieben sind.
- [7] a) Y. Osamura, W. T. Borden, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5112; b) M. B. Coolidge, K. Yamashita, K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1751.
- [8] T. Ichino, S. M. Villano, A. J. Gianola, D. J. Goebbert, L. Vellarde, A. Sanov, S. J. Blanksby, X. Zhou, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8509.
- [9] Prof. W. T. Borden, persönliche Mitteilung.

- [10] a) N. J. Turro, W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3672; b) S. E. Schaafsma, H. Steinberg, T. J. De Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, 85, 1170.
- [11] Basierend auf Extended-Hückel-Rechnungen hat Hoffmann gefolgert, dass Cyclopropanon instabil gegenüber der Ringöffnung zum Oxyallyl sein sollte; siehe: a) R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1475. Die Struktur von Cyclopropanon wurde durch eine Mikrowellenstudie aufgeklärt, die zeigte, dass die Wasserstoffatome nicht in der Ebene der Kohlenstoffatome liegen; siehe: b) J. M. Pochan, J. E. Baldwin, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1896.
- [12] D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2550.

Neugierig? Sachbücher von WILEY-VCH

CHRISTIAN SYNWOLDT

Alles über Strom

So funktioniert Alltagselektronik

ISBN: 978-3527-32373-9

September 2009 250 S. mit 112 Abb.

Gebunden € 24,90

Synwoldt nimmt seine Leser mit auf eine äußerst unterhaltsame Reise in die Innenwelten der Geräte und Anwendungen, ohne die modernes Leben nicht mehr vorstellbar ist. Dabei begegnet man Beethoven und dem Radio ebenso wie den neuesten Klingeltönen, surft auf der Welle von Protokollen und Diensten durchs Internet und erfährt, wie die Bilder der letzten Tatort-Folge ihren Weg in unser Wohnzimmer fanden. Und wenn der Krimi schlecht war, weiß man nach der Lektüre dieses Buches, wie die Technik funktioniert, mit deren Hilfe man seine Kritik an den Sender übermittelt – egal ob man das per E-Mail, Festnetztelefon oder Handy tut.

In seinem auch für Techniklaien leicht verständlichen Buch lüftet Christian Synwoldt die Geheimnisse der „Technologie des Alltags“.



 **WILEY-VCH**

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch