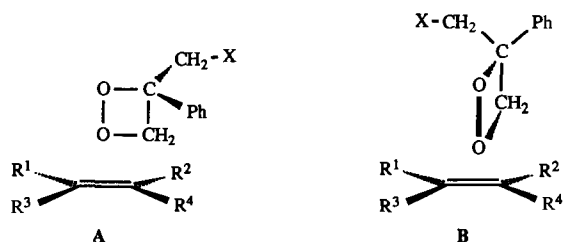


pol 7 unter Cyclisierung zu den Cycloaddukten 3 (Schema 1). Trägt das Carbenium-Zentrum aber Methylgruppen, z.B. bei den Zwischenstufen der Reaktionen mit 2,3-Dimethylbenzo-1,4-dioxen, 1,2-Dimethylcyclopenten und 2,3-Dimethyl-2-buten, dann entsteht ausschließlich unter H-Abstraktion das En-Produkt 4. In Gegenwart von Methanol wird der 1,6-Dipol als Hydroxyether 6 abgefangen.

Bei den halogensubstituierten Dioxetanen 1b und 1c bestünde für den 1,6-Dipol alternativ zur Protonenabspaltung die Möglichkeit unter Halogenidabspaltung ein terminales Epoxid zu bilden, jedoch wurde ein derartiges Produkt nicht nachgewiesen. Halogenidabspaltung scheint energetisch ungünstiger als Deprotonierung, denn im ersten Fall würde ein Ionenpaar entstehen, während sich im zweiten in einem Schritt unter Auslöschung der Ladungen im Dipol 7 direkt das stabile Endprodukt 4 bildet.

Es bleibt noch, die Entstehung der Nebenprodukte zu erklären. Epoxid 5 und das aus dem Dioxetan gebildete Epoxid werden aus der epoxidartigen Zwischenstufe 7' durch nucleophilen Angriff auf die Methylenposition des Dioxetanteils erzeugt. Die Spaltprodukte ω -Bromacetophenon und Formaldehyd sprechen für eine katalytische Zersetzung des Dioxetans 1, deren Ursprung möglicherweise durch Fragmentierung des 1,6-Dipols 7 unter Rückbildung des Olefins zu deuten ist.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich 3,3-disubstituierte 1,2-Dioxetane in ihrer Reaktivität gegenüber π -Elektronendonoren wesentlich von den tetrasubstituierten Analoga unterscheiden. So beobachtet man beispielsweise in der Reaktion von Tetramethyldioxetan mit elektronenreichen Olefinen anstatt Cycloadditionen (Schema 1) ausschließlich Fragmentierung in Carbonylverbindungen. Diese Tatsache läßt sich aus der Betrachtung der möglichen Übergangszustände A und B des Dioxetans an das Olefin herleiten.



ten. Bei Bevorzugung der Annäherung, wie A sie erfordert, sollte die sterische Hinderung bei 3,3-disubstituierten Dioxetanen wesentlich geringer als bei tetrasubstituierten Dioxetanen sein. Eine gründliche theoretische Untersuchung dieser neuartigen Reaktionen ist vonnöten.

Eingegangen am 30. April 1991 [Z 4602]

CAS-Registry-Nummern:

1c, 136132-07-5; 2a, 40923-93-1; 2b, 543-75-9; 2c, 79792-92-0; 2d, 765-47-9; 2e, 563-79-1; 3a, 136132-01-9; 3b (Isomer 1), 136132-02-0; 3b (Isomer 2), 136132-08-6; 4a (Isomer 1), 136132-03-1; 4a (Isomer 2), 136132-09-7; 4b (Isomer 1), 136132-04-2; 4b (Isomer 2), 136132-10-0; 4c, 136132-05-3; 6, 136132-06-4; ω -Bromacetophenon, 70-11-1.

[1] a) G. Cilento, W. Adam, *Photochem. Photobiol.* 48 (1988) 361; b) W. Adam, T. Mosandl, C. R. Saha-Möller in W. Ando (Hrsg.): *Organic Peroxides*, Wiley, Chichester, England, im Druck.

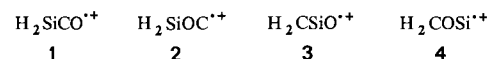
[2] P. D. Bartlett, M. E. Landis, M. J. Shapiro, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1661.

- [3] a) H. H. Wasserman, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 905; b) W. Adam, L. Hadjarapoglou, T. Mosandl, C. R. Saha-Möller, D. Wild, *Angew. Chem.* 103 (1991) 187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1991) 200; F. Vargas, *Dissertation*, Universität Würzburg 1989.
- [4] K. R. Kopecky, J. E. Filby, C. Mumford, P. A. Lockwood, J.-Y. Ding, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1103.
- [5] W. Adam, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, D. Wild, *Angew. Chem.* 100 (1988) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 249.
- [6] W. Adam, B. Epe, D. Schiffmann, F. Vargas, D. Wild, *Free Radical Res. Commun.* 5 (1989) 253.
- [7] a) F. D. Greene, W. W. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3433; b) W. Adam, A. Griesbeck, D. Kappes, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4479.
- [8] M. A. Umbreit, E. H. White, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 479.
- [9] Das Dioxetan 1b wurde aus 3-Chlor-2-phenyl-1-propen [10a] zu 27% (Fp = 31–33°C) und 1c aus 3-Brom-2-phenyl-1-propen [10b] zu 27% (Fp = 58–59°C) erhalten.
- [10] a) H. E. Zimmerman, R. A. Bunce, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3377; b) J. M. Mulzer, G. Brüntrup, U. Kühl, G. Hartz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3453.
- [11] a) L. E. Friedrich, R. A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5783; b) E. L. Eliel, M. N. Rerick, *ibid.* 82 (1960) 1362.
- [12] a) 2-Methyl-2-phenyloxiran: F. Francesco, F. Pizzo, R. Germani, G. Savelli, *Org. Prep. Proced. Int.* 21 (1989) 757; b) 2-Chlormethyl-2-phenyloxiran: J. Barluenga, J. L. Fernandez-Simon, J. M. Concellon, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 77.
- [13] Aus dem Dioxetan 1a wurden mit 2,3-Dimethyl-2-buten in CH_2Cl_2 bei –20°C 44% En-Produkt 4d, 20% 2-Methyl-2-phenyloxiran und 36% Acetophenon gebildet, und aus dem Dioxetan 1b wurden unter gleichen Bedingungen 72% En-Produkt 4e, 1% 2-Chlormethyl-2-phenyloxiran und 28% ω -Chloracetophenon erhalten.

Radikalkationen von Silaketen und einige $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ -Isomere, eine ab-initio-MO-Untersuchung **

Von Jan Hrušák, Ragampeta Srinivas, Diethard K. Böhme und Helmut Schwarz*

Bei systematischen Untersuchungen^[1] zur Gasphasenchemie ungesättigter Siliciumverbindungen haben wir kürzlich durch Elektronenstoßionisation von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ein Radikalkation der Elementzusammensetzung $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ erzeugt^[2]. Während in analogen Fällen^[1] die Konnektivität von Ionen durch Anwendung der Tandem-Massenspektrometrie abgeleitet werden konnte, entzog sich das aus $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ erzeugte Ion $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ einer zweifelsfreien Charakterisierung. Die Analyse der Stoßaktivierungsspektren wies auf das Vorliegen mehrerer Strukturen, wie 1 und 4, hin, und ab-initio-MO-Berechnungen lieferten eine an Isomeren reiche Hyperfläche. Von den im Zusammenhang mit dem Experiment interessierenden Ionen werden hier die Isomere 1–4 vorgestellt, die sowohl ungewöhnliche Strukturde-



[*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Dr. J. Hrušák

Institut für Makromolekulare Chemie

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften

Heyrovsky-Platz 2, CS-16202 Prag (Tschechoslowakei)

Dr. R. Srinivas

Council of Scientific and Industrial Research

Indian Institute of Chemical Technology

Hyderabad (AP) 500 007 (Indien)

Prof. D. K. Böhme

Department of Chemistry and

Centre for Research in Earth and Space Science

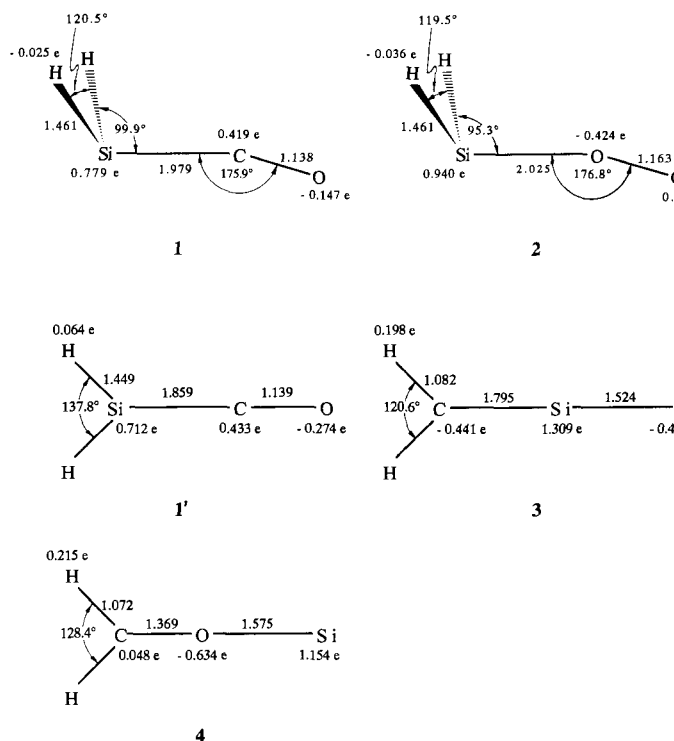
York University

North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. Srinivas dankt dem DAAD für ein Stipendium und D. K. Böhme der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Humboldt Senior Award.

tails aufweisen als auch belegen, daß die bei den entsprechenden Neutralmolekülen ebenfalls beobachteten Unterschiede bezüglich Geometrie, Symmetrie, Elektronenstruktur und Stabilitätssequenz zwischen den Silaketen-Radikalkationen **1** und **4** und den „analogen“ Radikalkationen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}^+$ bzw. $\text{H}_2\text{C}=\text{O}=\text{C}^+$ viel ausgeprägter sind als die durch Lewis-Strukturen implizierten Gemeinsamkeiten^[3,4].

Alle MO-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 88^[5] im Rahmen des Unrestricted-Hartree-Fock(UHF)-Formalismus^[6] durchgeführt. Stationäre Punkte wurden anhand der Kraftkonstantenmatrix charakterisiert. Komplette Geometrieoptimierungen erfolgten mit einem 6-31 G**-Basissatz^[7] unter Einbeziehung der Möller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2)^[8]. Die Nullpunktschwingungsenergien wurden aus den auf dem MP2/6-31 G**-Niveau berechneten harmonischen Frequenzen ermittelt und mit einem Faktor 0.89 skaliert. Die so erhaltenen Energiedaten (MP2/6-31 G**//MP2/6-31 G** + NSE) sind für **1–4** in Tabelle 1 zusammengestellt, und es darf davon ausgegangen werden^[9], daß auf diesem Niveau sowohl die geometrischen und elektronischen Strukturen als auch die relativen Stabilitäten der $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ -Isomere adäquat beschrieben werden. Dies folgt auch aus einem Vergleich der



Schema 1. Die für die $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ -Isomere **1–4** berechneten Strukturparameter und Ladungsverteilungen.

Tabelle 1. Absolute [Hartree] und relative Energien [kcal mol⁻¹] (in Klammern, bezogen auf **4**) für $[\text{C}, \text{H}_2, \text{Si}, \text{O}]^+$ -Isomere [a].

Isomer	Symmetrie/ Zustand	MP2/6-31 G**// MP2/6-31 G**	MP2/6-31 G**// MP2/6-31 G** + NSE [b]
1	$C_{2v}/^2A'$	– 402.876262 (5.7)	– 402.855192 (1.1)
1' [c]	$C_{2v}/^2B_1$	– 402.865087 (12.7)	– 402.840662 (10.1)
2	$C_{2v}/^2A'$	– 402.839944 (28.5)	– 402.817705 (24.5)
3	$C_{2v}/^2A_1$	– 402.838988 (29.1)	– 402.819463 (23.4)
4	$C_{2v}/^2A_1$	– 402.885364 (0.0)	– 402.856762 (0.0)

[a] Für Strukturdetails siehe Text und Schema 1. [b] NSE = Nullpunktschwingungsenergie. [c] Die planare Struktur **1'** entspricht dem Übergangszustand (eine imaginäre Frequenz) der entarteten Umlagerung $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}'^* \rightleftharpoons \mathbf{1}$.

berechneten Bindungsdissoziationsenergien mit experimentell verfügbaren Daten^[2]. Werden kleinere Basissätze verwendet oder auf die Berücksichtigung von Korrelationseffekten verzichtet, dann werden inkonsistente Ergebnisse erhalten. Eine Erweiterung des Basissatzes über 6-31 G** hinaus scheint hingegen nicht erforderlich zu sein.

Das Radikalkation von 1-Silaketen, H_2SiCO^+ **1**, ist in mehrfacher Hinsicht mit dem kürzlich von *Hamilton* und *Schaefer*^[10] berechneten neutralen Silaketen verwandt. Bei beiden entspricht die ketenähnliche planare C_{2v} -Struktur **1'** (Schema 1) nicht einem Minimum, sondern dem Übergangszustand der entarteten Umlagerung $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}'^* \rightleftharpoons \mathbf{1}$. Während für die Neutralteilchen eine Aktivierungsenergie von 18.5 kcal mol⁻¹ berechnet wurde^[10], ist bei den Radikalkationen der Energieunterschied zwischen **1'** und **1** 9.0 kcal mol⁻¹ (siehe Tabelle 1); die imaginäre Frequenz der out-of-plane-Deformationsschwingung beträgt beim Radikalkation **1'** 598 cm⁻¹ und beim Neutralmolekül 592 cm⁻¹^[10] (Tabelle 2). Sowohl das Radikalkation als auch das Neutralteilchen haben im Energieminimum eine nicht-planare C_s -Struktur. Aus dem Vergleich der Schwingungsfrequenzen (Tabelle 2), der sich aus einer Mulliken-Populationsanalyse ergebenden Formalladungen und der geometrischen Details (Schema 1) folgt, daß **1** einem Komplex von SiH_2^+ und weitgehend „ungestört“ CO entspricht. Die Si-C-Bindung beruht – wie auch bei der neutralen Spezies^[11] – auf einer

Wechselwirkung zwischen dem leeren, zur SiH_2 -Ebene senkrecht stehenden p-Orbital des Siliciums und dem Elektronenpaar am Kohlenstoff. Es resultiert eine relativ lange Si-C-Bindung (1.979 Å). Das ungepaarte Elektron besetzt erwartungsgemäß das sp^2 -hybridisierte Orbital von SiH_2^+ . Bei **1** ist Silicium sowohl das Radikalzentrum (Spindichte $q = 1.01$ e) als auch das Ladungszentrum ($q = 0.78$ e). Die als Folge der „Komplexierung“ resultierenden Strukturänderungen des SiH_2^+ - und des CO -Teils sind, bezogen auf die

Tabelle 2. Vergleich der auf dem MP2/6-31 G**//MP2/6-31 G**-Niveau berechneten Schwingungsfrequenzen des planaren und des nichtplanaren Silaketen-Radikalkations **1'** bzw. **1** mit den CCSD-Ergebnissen [10] für das neutrale System [a].

System	Schwingung	Kation ω [cm ⁻¹]	neutral ω [cm ⁻¹]
1	Torsion	271	270
	SiCO bending	293	280
	SiC stretching	410	410
	SiH ₂ twisting	681	791
	SiH ₂ wagging	710	744
	SiH ₂ scissoring	906	1021
	CO stretching	2261	2252
	SiH ₂ asymm. stretching	2388	2200
	SiH ₂ symm. stretching	2446	2200
	out-of-plane	– 598	– 592
1'	in-plane linear bending	299	356
	out-of-plane linear bending	371	511
	Si-C stretching	551	732
	SiH ₂ rocking	633	710
	SiH ₂ scissoring	849	906
	CO stretching	2422	2202
	SiH ₂ symm. stretching	2439	2448
	SiH ₂ asymm. stretching	2516	2488
CO	CO stretching	2124	2245
SiH₂ [b]	SiH ₂ bending	951	1072
	SiH ₂ asymm. stretching	2334	2144
	SiH ₂ symm. stretching	2414	2146

[a] Für Strukturdetails siehe Text und Schema 1. [b] Berechnet für das Kation bzw. das isolierte neutrale System.

getrennten Bausteine, recht gering: Die C-O-Bindungslänge bei **1** ist mit 1.138 Å nur unwesentlich kürzer als im freien CO (1.150 Å), und der SiH₂⁺-Teil von **1** weist eine Verkürzung der Si-H-Bindung um 0.008 Å und eine Aufweitung des HSiH-Winkels um 0.56° auf. Mit diesem geometrischen Änderungen korrespondieren auch die in Tabelle 2 zusammengestellten Schwingungsfrequenzen. Die Energie für die Dissoziation von **1** in SiH₂⁺ und CO beträgt 41.1 kcal mol⁻¹.

Für die Koordination von SiH₂⁺ an das Sauerstoffende von CO existiert auf der Hyperfläche ebenfalls ein Minimum, und zwar für die nichtplanare Struktur **2**. Während **2** 23.4 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist als **1**, sind die Bindungsverhältnisse und die Geometrien recht ähnlich. Das Radikal- und das Ladungszentrum sind wiederum weitgehend am Silicium lokalisiert ($q = 0.98$ e, $q = 0.94$ e), die SiH₂-Einheit ist stark gewinkelt (95.3°), und die Si-H- und C-O-Bindungslängen sind mit 1.461 Å bzw. 1.163 Å den für **1** bestimmten recht ähnlich. Auch die Analyse der Schwingungsfrequenzen unterstreicht die Beschreibung von **2** als einen Komplex von SiH₂⁺ und OC. Die C-O-Schwingung von 2047 cm⁻¹ für **2** weist ebenfalls auf eine weitgehend ungestörte C-O-Einheit hin. Hiermit verträglich ist auch die Zunahme der C-O-Bindungslänge bei **2** um nur 0.025 Å im Vergleich zu **1**. Mit der geringen Störung korrespondieren auch der lange Si-O-Abstand von 2.025 Å und die niedrige Frequenz von 298 cm⁻¹ der Si-O-Schwingung. Auch die symmetrische und die asymmetrische Si-H-Schwingung von 2383 bzw. 2454 cm⁻¹ bei **2** sind energetisch den Schwingungen von freiem SiH₂⁺ (2334 bzw. 2414 cm⁻¹) sehr ähnlich. Für die Dissoziation von **2** zu SiH₂⁺ und CO erhalten wir als Energie 17.7 kcal mol⁻¹. Erwartungsgemäß ist die Wechselwirkung des unbesetzten p-Orbitals des SiH₂⁺-Fragments mit einem freien Elektronenpaar am Sauerstoff energetisch wesentlich weniger attraktiv als die mit dem Elektronenpaar des Kohlenstoffs von CO.

Auch für das Radikalkation von 2-Silaketen (H₂CSiO⁺⁺ **3**) erhält man ein Minimum auf der Hyperfläche. Energetisch sind **3** und **2** ähnlich. Einige Strukturdetails verdienen betont zu werden: 1) Im Gegensatz zu **1** und **2** entspricht bei **3** die planare Form mit C_{2v}-Symmetrie dem Minimum. 2) Die Si-O-Bindung in **3** ist mit 1.524 Å etwas kürzer als in isoliertem ²Σ⁺-SiO⁺ (1.542 Å). Hiermit korrespondiert eine Zunahme der Si-O-Schwingungsfrequenz (1321 cm⁻¹) um 271 cm⁻¹ bezogen auf SiO⁺. 3) Der Si-C-Abstand in **3** liegt mit 1.795 Å zwischen dem einer Si-C-Einfachbindung (in Methylsilan 1.867 Å) und dem einer Si-C-Doppelbindung (in Vinylidensilandiyl 1.709 Å)^[12]. Alle diese Daten weisen darauf hin, daß **3** formal einem Silaketen entspricht, bei dem ein Elektron aus der Si-C-Doppelbindung entfernt wurde. Als Folge hiervon entsteht ein Radikalion mit formaler Trennung von Radikal- und Ladungszentrum („distonisches“ Ion^[13]). Der Kohlenstoff trägt das ungepaarte Elektron ($q = 1.08$ e) und das Silicium die Ladung ($q = 1.30$ e).

Der Befund, daß das globale Minimum auf der [C, H₂, Si, O]⁺-Hyperfläche der planaren C_{2v}-Struktur H₂COSi⁺⁺ **4** entspricht, ist deshalb überraschend, weil bei den Ketenanaloge H₂COC⁺⁺ ca. 63 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als H₂CCO⁺⁺^[4c]. Aus der Analyse der Geometriedaten und der Ladungsverteilung folgt, daß **4** nicht so sehr einem Komplex aus CH₂O und Si⁺ entspricht, als vielmehr durch die Kombination CH₂/OSi⁺⁺ beschrieben werden sollte. Beispielsweise ist der C-O-Abstand in **4** mit 1.369 Å deutlich länger als der einer typischen C-O-Doppelbindung (in H₂CO 1.208 Å), während die Si-O-Bindung in **4** nur 0.033 Å länger ist als in isoliertem ²Σ⁺-SiO⁺. Auch die C-H-Bindungslänge und der HCH-Winkel von **4** sind den für ³CH₂ berechneten Daten (1.073 Å bzw. 131°C) recht ähnlich. Wie **3** ist auch **4** ein distonisches Ion. Der Kohlenstoff trägt das ungepaarte Elektron ($q = 1.291$ e) und das

Silicium die Ladung ($q = 1.154$ e). Versuche, für **4** eine abgewinkelte Form auf der Hyperfläche zu lokalisieren, scheiterten; das auf dem UHF-Niveau gefundene C_s-Minimum entspricht auf dem MP2/6-31 G**-Niveau keinem stationären Punkt.

Eingegangen am 27. Mai 1991 [Z 4652]

CAS-Registry-Nummern:

1, 136034-35-0; **3**, 136034-36-1; **4**, 136034-37-2; SiH₂, 13825-90-6; SiH₂⁺, 28149-31-7; CO, 630-08-0; CO⁺, 12144-04-6.

- [1] a) R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* 175 (1990) 575; b) *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 52; c) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 107 (1991) 369; d) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5970.
- [2] R. Srinivas, D. K. Böhme, J. Hrušák, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [3] Für hervorragende Übersichten siehe a) H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 283; b) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419; c) H. Bock, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1627; d) S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York 1989.
- [4] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7655; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1869; c) W. J. Bouma, P. M. W. Gill, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 610; d) G. Vacek, B. T. Colegrove, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 177 (1991) 468.
- [5] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople: Gaussian Incl., Pittsburgh, PA, USA 1988.
- [6] J. A. Pople, K. Raghavachari, M. J. Frisch, J. S. Binkley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6389.
- [7] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650.
- [8] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [9] a) J. A. Pople, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 806; b) H. Guo, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1719; c) Y. Apeloig in [3d], Kap. 2; d) H. Bock, B. Solouki in [3d], Kap. 9.
- [10] T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1031.
- [11] C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6240.
- [12] G. Frenking, R. B. Remington, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2169.
- [13] Für eine Definition und für eine Übersicht siehe a) B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5805; b) S. Hammerum, *Mass Spectrom. Rev.* 7 (1988) 123.

Lösungsmittelabhängigkeit des photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfers: Kriterien für den Entwurf von Systemen mit rascher, lösungsmittelunabhängiger Ladungstrennung**

Von Jan Kroon, Jan W. Verhoeven*, Michael N. Paddon-Row* und Anna M. Oliver

Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

Der photoinduzierte Elektronentransfer ist, wie seine Bedeutung für die Photosynthese eindeutig zeigt, eine der vielseitigsten und möglicherweise effizientesten Methoden für die Umwandlung von Lichtenergie in nutzbare (elektro)chemische Energie. Mittlerweile ist bekannt^[1], daß sich bei-

[*] Prof. Dr. J. W. Verhoeven, Dr. J. Kroon
Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, NL-1018 WS Amsterdam (Niederlande)
Prof. Dr. M. N. Paddon-Row, Dr. A. M. Oliver
Department of Chemistry, University of New South Wales
P.O. Box 1, Kensington, N.S.W. 2033 (Australien)

[**] Teile dieser Arbeit wurden von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) mit finanzieller Hilfe durch die Netherlands Organization for the Advancement of Research (NWO) gefördert. Für weitere Unterstützung danken wir dem Australian Research Council.