

- [11] L. Barton, J. Bould, H. Fang, K. Hupp, N. P. Rath, C. Gloeckner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 631–632.
- [12] D. J. Elliot, C. J. Levy, R. J. Puddephatt, D. G. Holah, A. N. Hughes, V. R. Magnuson, I. M. Moser, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5014–5015.
- [13] Cambridge Structural Database, QUEST-3D-Suche; Rh-B-Abstand in der Rh-B-H Einheit auf 1.8–2.5 Å beschränkt.
- [14] $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2(\text{BH}_3)_2]$: ^1H (^{11}B)-NMR (299.9 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.66\text{--}7.34$ (m, 20H; C_6H_5), 3.24 (t, $^2J(\text{H,P}) = 17.0$ Hz, 2H; CH_2), 0.92 (d, $^2J(\text{H,P}) = 15.6$ Hz, 6H; BH_3); ^{11}B -NMR (96.2 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -37.1$; ^{31}P -NMR (121.4 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 15.2$.
- [15] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.

UF³⁺ – ein thermochemisch stabiles binäres Triktion mit kovalenter Bindung**

Detlef Schröder,* Martin Diefenbach, Thomas M. Klapötke und Helmut Schwarz*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Chemie und Physik mehrfach geladener Ionen ist Gegenstand anhaltenden Interesses, wobei die Suche nach zweiatomigen, thermochemisch stabilen Polykationen eine besondere Herausforderung ist. Thermochemische Stabilität erfordert in diesem Fall ein Teilchen AB^{n+} in einem Zustand, der energetisch tiefer liegt als der der aufgrund von Ladungstrennung dissoziierten Fragmente $\text{A}^{(n-1)+} + \text{B}^+$. Da jedoch die Ionisierungsenergien (IE)^[1] von Monokationen AB^+ oft sehr viel höher liegen als die der getrennten Neutralteilchen, $\text{IE}(\text{A})$ und $\text{IE}(\text{B})$, ist die Zahl der thermochemisch stabilen zweiatomigen Dikationen begrenzt.^[2] Für dreifach geladene, zweiatomige Kationen ist die energetische Situation allerdings noch ungleich anspruchsvoller. Dreifache Ionisierungen erfordern enorme Energiebeträge, so daß eine Coulomb-Explosion gemäß Reaktion (1) meist energetisch drastisch bevorzugt ist.^[3]



Aus grundsätzlichen Überlegungen kann die Existenz thermochemisch stabiler binärer Verbindungen für solche Komplexe von Edelgasen (Eg) mit Metallen (M) vorausgesagt werden, für die $\text{IE}(\text{M}^{2+})$ kleiner ist als $\text{IE}(\text{Eg})$. So sollte ThHe^{3+} stabil gegenüber einer Ladungstrennung nach Reaktion (1) sein, da $\text{IE}(\text{Th}^{2+})$ mit 18.3 eV kleiner ist als $\text{IE}(\text{He})$ (24.5 eV); sogar die Existenz von ThHe^{4+} ist vorgeschlagen worden.^[4] Allerdings bieten derartige hochgeladene Edelgas-

komplexe nur geringen Einblick in Bindungsverhältnisse, da überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen den Bindungscharakter prägen.

Im Gegensatz dazu beschreiben wir hier die Bildung mehrfach geladener Moleküle mit wohldefinierten kovalenten Bindungen, wobei die Bindungsenergie von $\text{A}^{3+} + \text{B}$ abschlaggebend für einen AB^{n+} -Grundzustand unterhalb der $\text{A}^{(n-1)+} + \text{B}^+$ -Asymptote ist.^[5] In diesem Zusammenhang sollten die Kationen UF^{n+} ($n = 1\text{--}3$) vielversprechende Kandidaten sein. Die Kombination von Uran und Fluor erscheint nicht nur in bezug auf thermochemische Stabilität gut geeignet, denn die IEs von Uran sind moderat,^[6] während Fluor als elektronegativstes Element eine recht hohe IE (17.4 eV) und ferner eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung starker, ausgesprochen polarer, kovalenter Bindungen zu vielen Elementen aufweist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Elektronische Grundzustandskonfigurationen, Totalenergien [Hartree], adiabatische und vertikale Ionisierungsenergien [eV] der UF^{n+} -Ionen ($n = 1\text{--}3$) und der dazugehörigen Fragmente.

		Konfig. ^[a]	E_{tot}	$\text{IE}_a^{[b]}$	$\text{IE}_v^{[b]}$
UF ⁺ ^[c]	Quintett	($\sigma^2\sigma^2\pi^4\sigma^1\pi^1\delta^1\phi^1$)	− 575.18535	12.01	12.04
UF ²⁺ ^[c]	Quartett	($\sigma^2\sigma^2\pi^4\pi^1\delta^1\phi^1$)	− 574.74414	21.85	22.01
UF ³⁺ ^[c]	Triplett	($\sigma^2\sigma^2\pi^4\delta^1\phi^1$)	− 573.94109		
U ⁺	Quartett	(7s ² 5f ³)	− 475.31115	11.82	
U ²⁺	Quintett	(5f ⁴)	− 474.87671	19.08	
U ³⁺	Quartett	(5f ³)	− 474.17571	32.32	
F [−]	Singulett	(2s ² 2p ⁶)	− 99.74954	3.32 ^[d]	
F	Dublett	(2s ² 2p ⁵)	− 99.62761	17.27	
F ⁺	Triplett	(2s ² 2p ⁴)	− 98.99301		

[a] Es ist lediglich die Besetzung der Valenzorbitale angegeben. Unter der Voraussetzung maximalen Bahndrehimpulses resultieren foldende Grundzustände: ^5I für UF^+ , ^4I für UF^{2+} und ^3H für UF^{3+} . [b] Ionisierung zum nächsthöheren Ion ($\text{A}^n \rightarrow \text{A}^{(n+1)+}$). [c] Gleichgewichtsgeometrien: 1.98 Å für UF^+ , 1.94 Å für UF^{2+} und 1.85 Å für UF^{3+} . [d] Dieser Eintrag entspricht der Elektronenaffinität (EA).

Zur Bildung mehrfach positiv geladener Ionen ist die Charge-stripping(CS)-Massenspektrometrie^[7] gut geeignet. Bei diesem Verfahren werden massenselektierte Vorstufenionen durch Hochenergiestöße nochmals ionisiert. Beispielsweise können beim CS von UF^+ mit einem Stoßgas T gemäß Reaktion (2) ausreichende Mengen an UF^{2+} detektiert werden.



Die Energiebilanz dieser Reaktion entspricht der vertikalen Ionisierungsenergie (IE_v) des Vorstufenions, hier UF^+ . In erster Näherung entspricht diese Größe dem Verlust der kinetischen Energie des Dikationenstrahls; diese Meßgröße wird als Q_{min} -Wert bezeichnet.^[8] Das energieaufgelöste CS-Spektrum von UF^+ liefert dementsprechend $Q_{\text{min}} \approx \text{IE}_v(\text{UF}^+) = 11.8 \pm 0.5$ eV, was gut mit dem theoretisch vorhergesagten Wert von $\text{IE}_v(\text{UF}^+) = 12.04$ eV übereinstimmt (Tabelle 1). In Anbetracht des vernachlässigbaren Unterschiedes zwischen vertikaler und adiabatischer Ionisierungsenergie (IE_a) implizieren ergänzende thermochemische Daten^[1] eine beträchtliche Bindungsenergie von $D(\text{U}^{2+}\text{-F}) = 6.5$ eV für das Dikation; die zu den beiden Kationen U^+ und

[*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz,
Dipl.-Chem. M. Diefenbach
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49)30-314-21102
Prof. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München

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

F⁺ führende Coulomb-Explosion liegt sogar 12.0 eV entfernt. Damit ergänzt UF²⁺ die Reihe der bereits bekannten, thermochemisch stabilen zweiatomigen Dikationen binärer Fluoride.^[2]

Analog ist UF³⁺ durch ein CS-Experiment mit massenselektiertem UF²⁺ nach Gleichung (3) zugänglich. Zusätzlich



wurde mit direkt durch Elektronenionisation von gasförmigem UF₆ in der Ionenquelle erhaltenem UF³⁺ ein Charge-exchange(CE)-Experiment durchgeführt, in dem aus dem Triktion nach Kollision mit einem Stoßgas das entsprechende Dikation sowie das Monokation entstehen. Neben dem U-F-Bindungsbruch, der zur Bildung des U³⁺-Fragments führt, zeigt das CE-Spektrum von massenselektiertem UF³⁺ (*m/z* 85.7) Signale bei *m/z* 126.5 und 257 (Abbildung 1). In

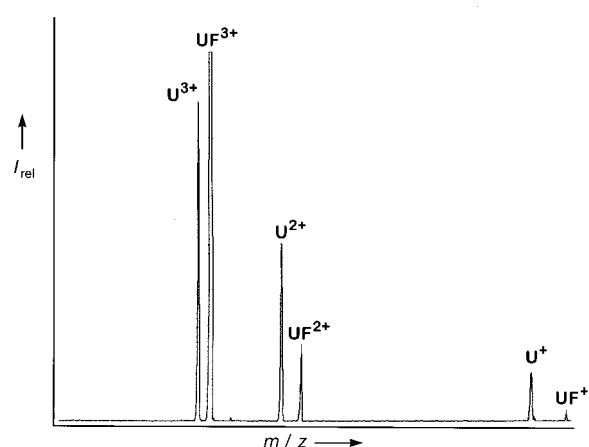


Abbildung 1. Charge-exchange-Massenspektrum von massenselektiertem UF³⁺ mit Neon als Stoßgas. Neben dem Zerfall des Triktions in die Fragmente U³⁺ + F sind deutlich Signale zu erkennen, die zu den zweifach positiv geladenen Teilchen U²⁺ und UF²⁺ sowie zu den einfach positiv geladenen U⁺ und UF⁺ gehören. Die Intensität des UF³⁺-Vorstufenions liegt außerhalb der Skala (bei ca. 10% angeschnitten).

Verbindung mit dem Fragmentierungsmuster bestätigen diese Signale eindeutig die Existenz von UF³⁺ als zweiatomigem, dreifach positiv geladenem Teilchen. Ferner wurde $Q_{\min}(\text{UF}^{3+}) = 22.7 \pm 1.0$ eV mit energieaufgelöstem CS des Diktions bestimmt.^[9] Unter der Annahme, daß $Q_{\min} \approx \text{IE}_v$ gilt, stimmt dieser Wert wiederum gut mit den berechneten Werten $\text{IE}_v(\text{UF}^{2+}) = 22.01$ eV und $\text{IE}_a(\text{UF}^{2+}) = 21.85$ eV überein (Tabelle 1).

Die zentrale Frage betrifft die thermochemische Stabilität des UF³⁺-Triktions. Leider sind die höheren Ionisierungsenergien des Uranatoms nicht eindeutig bestimmt. In einer kürzlich erschienenen Zusammenstellung von Liu et al.^[6] werden experimentelle Werte für $\text{IE}(\text{U}^+)$ von 11.07, 11.45 und 11.59 eV angeführt; die Diskrepanz für $\text{IE}(\text{U}^{2+})$ ist sogar noch größer, 17.73, 17.92 und 19.8 eV. In ihrer detaillierten theoretischen Studie (ACPF-Niveau) sagen Liu et al. Ionisierungsenergien von $\text{IE}(\text{U}^+) = 12.00$ eV und $\text{IE}(\text{U}^{2+}) = 18.62$ eV voraus. Unser weniger anspruchsvoller CCSD(T)-Ansatz liefert $\text{IE}(\text{U}^+) = 11.82$ eV und $\text{IE}(\text{U}^{2+}) = 19.08$ eV, was mit den ACPF-Ergebnissen in akzeptabler Übereinstimmung

steht. Es wäre allerdings voreilig, diese Werte als definitiv anzusehen, da einerseits die Streuung der experimentellen Daten eher auf systematische als auf statistische Fehler hindeutet und andererseits bei den berechneten Werten die für Uran nicht unerheblichen Spin-Bahn-Effekte nicht explizit, sondern nur zustandsgemittelt erfaßt sind. Eine weitere Komplikation tritt bei unseren Berechnungen der UF^{*n*+}-Ionen insofern auf, als daß aus den ungekoppelten Elektronen in UF⁺, UF²⁺ und UF³⁺ eine Vielzahl energetisch tiefliegender elektronischer Zustände resultiert, die auf unterschiedliche Besetzungen der mehr oder weniger nichtbindenden 5f-Orbitale zurückzuführen sind. Wir können diese Aspekte hier nicht weitergehend erörtern und beschränken uns auf die theoretisch berechneten Daten der tiefsten Zustände, was durch die gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Ionisierungsenergien von UF^{*n*+} (*n* = 1, 2) gerechtfertigt wird.

Den theoretischen Rechnungen zufolge ist nicht nur UF²⁺, sondern auch UF³⁺ mit $D(\text{U}^{3+}\text{F}) = 3.7$ eV und $D(\text{U}^{2+}\text{F}^+) = 1.9$ eV ein thermochemisch stabiles, zweiatomiges Polykation (Abbildung 2). Dabei ist die attraktive Wechselwirkung zwischen Uran und Fluor dafür verantwortlich, daß das Triktion unterhalb der zur Coulomb-Explosion führenden Asymptote zu U²⁺ + F⁺ liegt, d.h. die kovalente U-F-Bindung im Triktion überkompensiert ($\text{IE}(\text{U}^{2+}) > \text{IE}(\text{F})$). Ergänzend zu dieser einfachen energetischen Analyse impliziert die

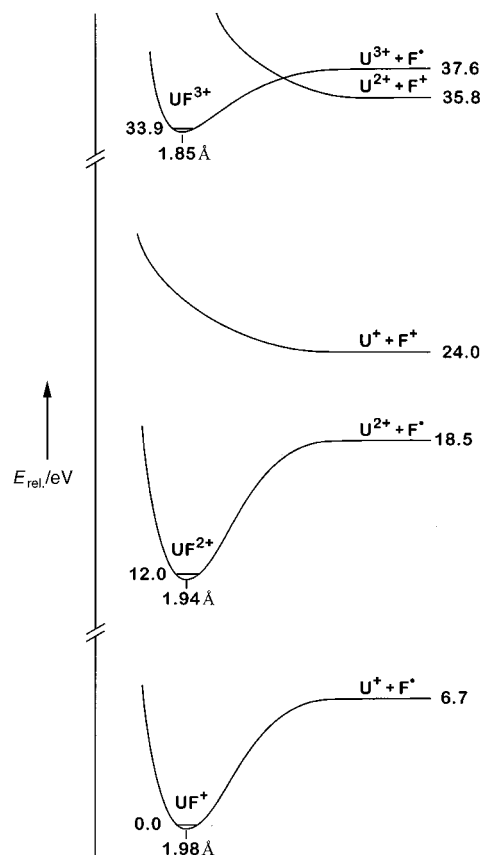


Abbildung 2. Schematisches Energiediagramm für UF^{*n*+}-Ionen (*n* = 1–3) und die dazugehörigen Dissoziationsasymptoten. Die Energieachse [eV] ist nicht proportional.

Partialladung des Urans, die im Triktion 3.4 beträgt (im Dikation 2.6 und im Monokation 1.6), den kovalenten Bindungscharakter. Somit agiert Fluor selbst im dreifach positiv geladenen UF^{3+} als elektronenziehender Ligand, der die Partialladung des Urans weiter erhöht.

Abschließend soll kurz eine offensichtliche Diskrepanz zwischen berechneter und experimentell ermittelter Thermochemie von UF^{n+} ($n = 1-3$) erörtert werden. Unsere Rechnungen sagen für das Monokation $D(\text{U}^+\text{F}) = 6.7 \text{ eV}$ voraus, während in einem früheren Guided-ion-beam(GIB)-Experiment ein Wert von $4.9 \pm 0.5 \text{ eV}$ aus dem Schwellenwert von etwa 1.4 eV für Reaktion (4) abgeleitet wurde.^[10]



Obwohl die experimentelle Methode in dieser frühen Studie nicht so ausgefeilt war wie heute,^[11] soll der Rang der GIB-Messung nicht prinzipiell angezweifelt werden. Neuere experimentelle und theoretische Arbeiten weisen jedoch darauf hin, daß ein formaler Fluortransfer zu einem Metallkation mit einer erheblichen Barriere verbunden ist.^[12, 13] Daher sollte der aus Reaktion (4) abgeleitete experimentelle Wert eher als untere Grenze für $D(\text{U}^+\text{F})$ angesehen werden, was in Einklang mit der berechneten Bindungsenergie ist.

UF^{3+} wird als erstes zweiatomiges Triktion vorhergesagt, dessen thermochemische Stabilität auf dem kovalenten Bindungscharakter im Triktion beruht. Diese Herleitung basiert allerdings auf den berechneten Ionisierungsenergien von Uran, weswegen eine genauere experimentelle Bestimmung dieser fundamentalen Größen angezeigt ist. Zukünftige theoretische Ansätze wiederum bedürfen einer expliziten Berücksichtigung der Spin-Bahn-Effekte, um eine akkurate energetische Beschreibung koordinativ ungesättigter Uranverbindungen wie UF^{n+} ($n = 1-3$) zu erhalten.

Experimentelle und theoretische Methoden

Die Experimente wurden mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-604-Vier-Sektoren-Massenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für magnetischer, E für elektrischer Sektor).^[14] Die UF^{n+} -Ionen ($n = 1-3$) wurden durch Elektronenionisation von gasförmigem UF_6 gebildet (Energie der Elektronen: 50–100 eV), durch eine Spannung von 8 kV beschleunigt und mit B(1)E(1) bei einer Auflösung von $m/\Delta m \approx 4000$ massenselektiert. Die Charge-stripping-Experimente^[15] der Monokationen wurden mit Sauerstoff als Stoßgas (50–80 % Transmission) durchgeführt, für die Dikationen wurden Helium und Neon als Stoßgase eingesetzt.^[5] Die Bestimmung der Q_{\min} -Werte erfolgte durch Abstimmen von E(1) für mit B(1) massenselektierte Spezies bei einer Auflösung von $E/\Delta E \approx 6000$. Für die Kalibrierung diente der allgemein gebräuchliche Toluolstandard^[8] mit $Q_{\min} = 15.7 \text{ eV}$ für den Übergang $\text{C}_7\text{H}_8^+ \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8^{2+}$. Aufgrund von Hardwareeinschränkungen der A/D-Schnittstelle wurden die Q_{\min} -Werte als Einzelspektren mit einem x/y-Schreiber aufgenommen, um maximale Energieauflösung zu erreichen. Anzeichen für elektronisch angeregte Vorstufenionen wurden in den CS-Experimenten nicht beobachtet.^[15, 16] Die übrigen Spektren wurden akkumuliert und mit dem AMD/Intectra-Datensystem direkt ausgewertet; 5 bis 50 Spektren wurden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses gemittelt.

Im Rahmen einer konzeptionellen Beschreibung von UF^{n+} ($n = 1-3$) wäre eine komplette Erfassung aller möglichen Zustände auf einem hochkorrelierten Niveau zu aufwendig. Als Kompromiß wurden die niedrig liegenden elektronischen Zustände zunächst mit dem ADF-Programmpaket^[17] auf dem nichtlokalen Dichtefunktionalniveau (VWN-Austausch-Korrelations-Funktional mit Gradientenkorrekturen nach Becke88/Perdew86) durchgeführt. Skalare relativistische Effekte erster Ordnung

wurden näherungsweise mit Hilfe eines Pauli-Operators berücksichtigt. Für die 78 Rumpfelektronen ($[\text{Xe}]5d^{10}4f^4$) von Uran und die zwei 1s-Elektronen von Fluor wurde die Frozen-core-Näherung, für die verbleibenden Valenzelektronen eine VTZ-Basis verwendet. Jede Konfiguration, die aus der Verteilung der ungekoppelten Elektronen in die nichtbindenden 5f-Orbitale hervorgeht, wurde untersucht, wobei die U-F-Bindungslängen jeweils optimiert wurden. Dies führt zu einer Vielfalt tiefliegender Konfigurationen – für UF^+ sind das 22 Quintett- und Triplettzustände innerhalb 2 eV. Anschließend wurden die tiefstliegenden Konfigurationen ($< 0.35 \text{ eV}$) unter Anwendung der in MOLPRO 96^[18] implementierten Restricted-open-shell-coupled-cluster-Methode, CCSD(T), nochmals berechnet, wobei die Gleichgewichtsabstände nachoptimiert wurden. Diese Rechnungen wurden mit dem quasirelativistischen Pseudopotential von Küchle et al. durchgeführt,^[19] welches 60 kernnahe Elektronen einschließt, und dem dazugehörigen $(12s11p10d8f)/[8s7p6d4f]$ -Valenzbasissatz,^[19] welcher um zwei g-artige Polarisationsfunktionen (Exponenten: 1.2649 und 0.5060) erweitert wurde.^[20] Für Fluor wurde der aug-cc-pVTZ Basissatz verwendet.^[21] Es wurden alle explizit berücksichtigten Elektronen bis auf die 1s-Elektronen des Fluors und die 5s-, 5p- und 5d-Elektronen des Urans korreliert.

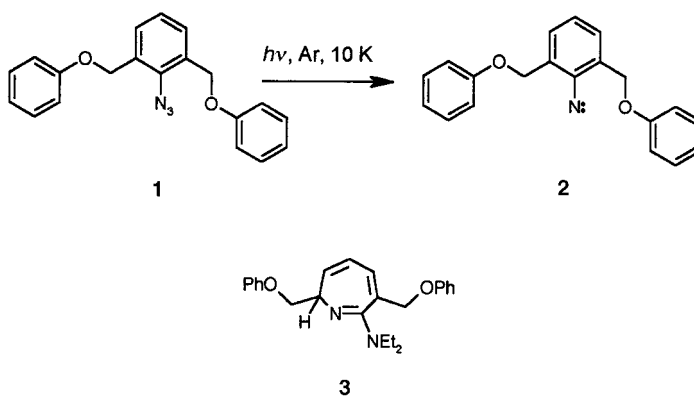
Eingegangen am 29. Juli 1998 [Z12217]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 137–140

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Dikationen • Ionisierungspotentiale • Triktionen • Uran

- [1] Falls nicht anderweitig angegeben, sind sämtliche thermochemischen Daten aus: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1. Ein Großteil der Daten ist unter <http://webbook.nist.gov/chemistry> im Internet verfügbar.
- [2] Übersicht: M. Kolbuszewski, J. S. Wright, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 7519.
- [3] Nur sehr wenige zweiatomige Triktionen sind bisher untersucht worden; neuere theoretische Arbeiten und Referenzen sind zu finden in: P. J. Bruna, J. S. Wright, *J. Phys. B* **1993**, 26, 1819; R. C. Mahwinney, P. J. Bruna, F. Grein, *J. Phys. B* **1995**, 28, 4015. Für metastabile X_2^{3+} -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) siehe: H. Sakai, H. Stapelfeldt, E. Constant, M. Y. Ivanov, D. R. Matusek, J. S. Wright, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2217.
- [4] M. Hotokka, T. Kindstedt, P. Pykkö, B. O. Roos, *Mol. Phys.* **1984**, 52, 23.
- [5] D. Schröder, J. N. Harvey, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3639.
- [6] Anders als bei den meisten anderen Elementen sind die höheren Ionisierungsenergien von Uran nicht genau bekannt. Übersicht: W. Liu, W. Küchle, M. Dolg, *Phys. Rev. A* **1998**, 58, 1103.
- [7] T. Ast, *Adv. Mass Spectrom.* **A 1980**, 8, 555.
- [8] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1321.
- [9] Der größere Fehler im Q_{\min} -Wert des Dikations ist größtenteils auf Unsicherheiten im anzuwendenden Kalibrierungsschema zurückzuführen. Eine Diskussion hierzu findet sich in Lit. [5].
- [10] P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4103.
- [11] P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 1.
- [12] H. H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9960.
- [13] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 278, 391.
- [14] R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 368; R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5970.
- [15] T. Ast, C. J. Proctor, C. J. Porter, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1981**, 40, 111; C. J. Proctor, C. J. Porter, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, 41, 251; C. J. Porter, C. J. Proctor, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, 41, 265; M. Rabrenovic, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1984**, 61, 31.

- [16] Beispiele: C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16195.
- [17] Amsterdam Density Functional (ADF), Version 2.3.0, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam; G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **1992**, *99*, 84.
- [18] MOLPRO 96.4 ist ein Ab-initio-Programmpaket, geschrieben von H.-J. Werner und P. J. Knowles, mit Beiträgen von J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone und P. R. Taylor.
- [19] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535.
- [20] H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marcalo, A. Pires de Matos, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 891.
- [21] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6769.



Schema 1.

schwachen Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums, die sich bis 530 nm erstreckt, und scharfen Banden bei 398, 296 und 288 nm (Abbildung 1). Auch das IR-Spektrum von **2**

Photochemie von *ortho*-Phenoxy-methyl-substituierten Azidobenzolen: eine neuartige Nitrenumlagerung auf dem Weg zu isolierbaren Iminochinonmethiden?*

Götz Bucher* und Hans-Gert Korth

Arylazide weisen eine faszinierende, komplexe Photochemie auf, die erst in jüngster Zeit im Detail aufgeklärt werden konnte.^[1–5] Als primäres Reaktionsintermediat wird das Singulett-Nitren gebildet, welches in nachfolgenden Konkurrenzreaktionen entweder via Addition an eine benachbarte C=C-Bindung des Arens nebst Ringaufweitung zum Didehydroazepin abreagiert^[1,2] oder durch Intersystem Crossing (ISC) zum energetisch niedriger liegenden Triplett-Nitren relaxiert. Die Effizienz der Spinumkehr hängt unter anderem von der Temperatur und von der Substitution des Arens ab, wobei bei tiefen Temperaturen das ISC bevorzugt wird. 2,6-Bisubstitution erschwert die Addition des Nitrens an die benachbarte C=C-Bindung aus sterischen Gründen.^[6] Ist nur eine *ortho*-Position substituiert, findet die Addition des Nitrens normalerweise an die dem Substituenten abgewandte Bindung statt.^[6]

Im Rahmen eigener Untersuchungen an *ortho*-substituierten Arylaziden haben wir das 2,6-Bis(phenoxy)methyl-1-azidobenzol **1** synthetisiert und seine Photochemie durch Produktanalyse und Matrixisolation untersucht.

Wird **1** in einer Argonmatrix bei 10 K bestrahlt, so entsteht das neue Produkt **2** (Schema 1). Das UV/Vis-Spektrum von **2** (Ar, 10 K) ist typisch für ein Triplett-Arylnitren mit einer

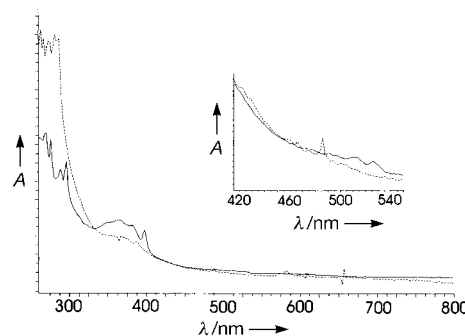


Abbildung 1. Durchgehende Linie: UV-Spektrum von **2**, erhalten durch Photolyse (315 nm, 5 min) von **1** in Ar-Matrix, 10 K. Gestrichelte Linie: UV-Spektrum, erhalten nach Photolyse (320 nm, 5 min) von **1** in MTHF-Glas, 77 K. Kleine Abbildung: Ausschnittsvergrößerung, Bereich 420–540 nm. Das bei 77 K in MTHF erhaltene Spektrum weist einige scharfe Absorptionen auf, die durch Lichtstreuung entstanden sind und daher Artefakte sind.

weist keine Banden auf, die für mögliche Umlagerungsprodukte typisch wären;^[7] es sind beispielsweise keine Banden bei ca. 1890 cm^{−1} (typisch für Didehydroazepine^[2]) im Spektrum vorhanden. Die Photolyse von **1** ist anfangs sehr effizient, aber bereits nach einigen Minuten findet aufgrund der Filterwirkung von **2** kaum ein Umsatz mehr statt. Das Triplettnitren **2** ist photochemisch bei 10 K so gut wie stabil.^[8] Im Unterschied zur beobachteten Stabilität bei 10 K wird **2** nur in sehr geringen Mengen gebildet, wenn **1** bei 77 K in einem 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF)-Glas bestrahlt wird. Im UV/Vis-Spektrum des Photolysats ist die charakteristische breite Bande von **2** mit Maxima bei 512 und 526 nm nicht zu erkennen (Abbildung 1), und auch im ESR-Spektrum weist der Triplett-Übergang bei 6705 G ($g = 1.0145$) nur eine sehr geringe Intensität auf.^[9]

Die Photolyse (320 nm, 60 min) von **1** in CH₃CN/Diethylamin (9/1) führte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur Isolierung eines gelben Produkts in ca. 55 % Ausbeute. Eine massenspektrometrische Analyse deutete darauf hin, daß das erwartete Azepin **3** nicht

[*] Dr. G. Bucher
Lehrstuhl OC II der Universität
Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum
Fax: (+49) 234-709-4353
E-mail: goetz.bucher@orch.ruhr-uni-bochum.de
Dr. H.-G. Korth
Fachbereich 8 – Chemie
Universität – Gesamthochschule Essen

[**] G. B. dankt W. Sander für die Unterstützung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.