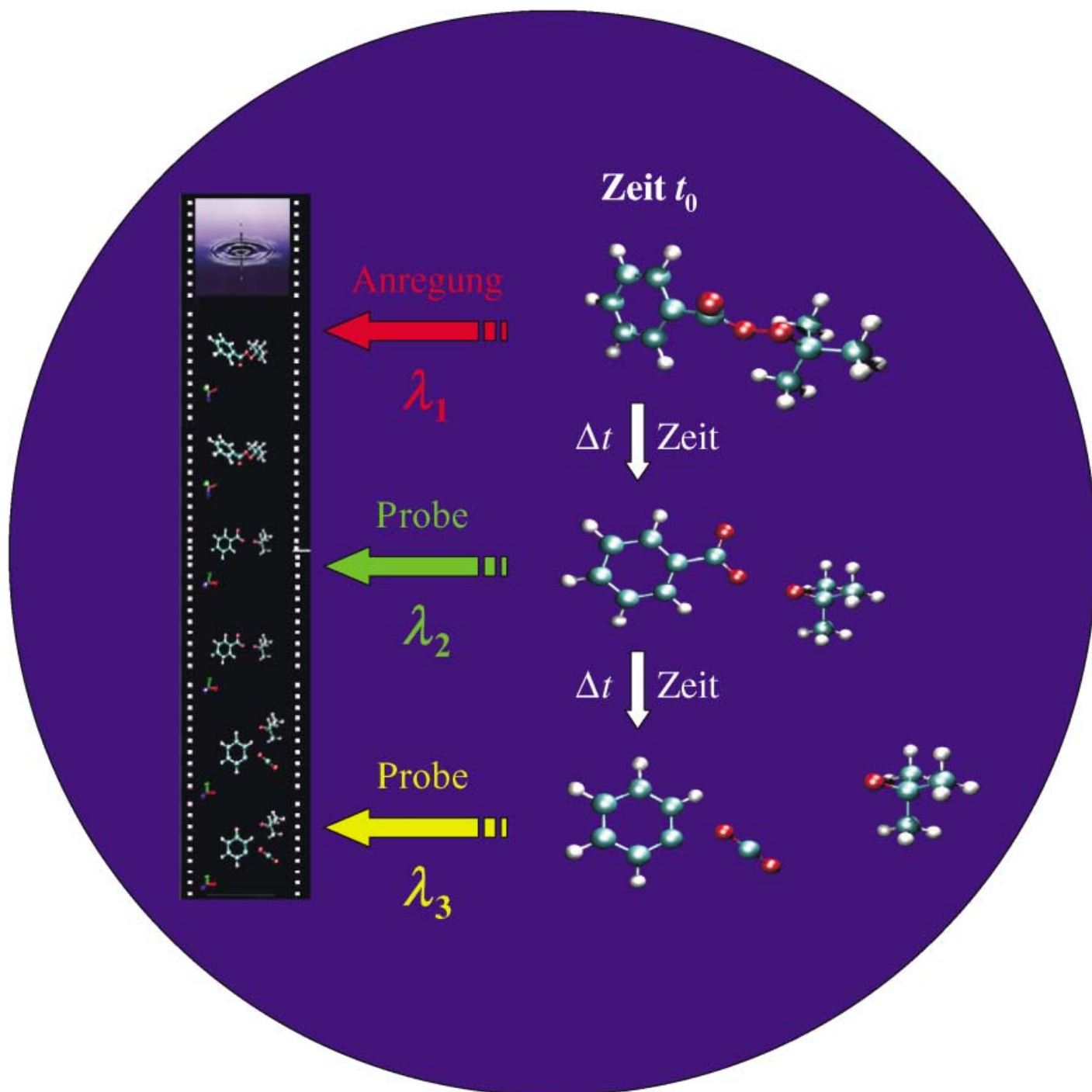


Zuschriften



Momentaufnahmen von photoinduzierten chemischen Reaktionen in Lösung mit Femtosekunden-Spektroskopie. – Mehr dazu in der Veröffentlichung von B. Abel und S. Schmatz et al. auf den folgenden Seiten.



Ultraschnelle Decarboxylierung organischer Peroxide in Lösung: Zusammenspiel unterschiedlicher spektroskopischer Techniken, Quantenchemie und theoretischer Modellierung**

Bernd Abel,* Jens Aßmann, Michael Buback, Matthias Kling, Stefan Schmatz* und Jörg Schroeder

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung des Zerfalls organischer Peroxide ist sowohl von grundsätzlichem Interesse als auch von technischer Bedeutung für die anwendungsorientierte Polymerchemie. Die Zeitskalen der Bildung intermediärer Radikale und nachfolgender Prozesse, z.B. ihrer Abkühlung und ihres unimolekularen Zerfalls, bestimmen letztlich die Initiatorfektivität in radikalischen Polymerisationen.^[1–4] Der thermische Zerfall von Peroxiden ist mittlerweile durch zahlreiche Studien gut dokumentiert.^[5,6] Der photochemische Zerfall wurde fast ausschließlich im Nano- bis Mikrosekundenbereich mit Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich und EPR-Spektroskopie untersucht.^[7–10] Wegen der ungenügenden Zeitauflösung konnte allerdings kein vollständiges mechanistisches Schema der Elementarreaktionen des Peroxidzerfalls erhalten werden. Auch Experimente mit Picosekunden-Zeitauflösung ergaben aufgrund unzureichender zeitlicher Auflösung und spektraler Überlagerung transientser Absorptionsbanden kein eindeutiges Bild.^[1–3,11,12] Erst kürzlich konnte die Bildung und anschließende Abkühlung von CO₂ nach Peroxidzerfall mit einer Zeitauflösung von ca. 2 bis 5 ps mit IR-Transientenspektroskopie beobachtet werden.^[1–3] Diese Studien haben deutlich gezeigt, dass zum detaillierten Verständnis der Mechanismen eine Femtosekunden(fs)-Zeitauflösung erforderlich ist.^[1–3] Während in einer kürzlich

publizierten Arbeit der Schwerpunkt auf die experimentelle Untersuchung des Peroxidzerfalls auf der Femtosekunden-Zeitskala gelegt wurde,^[13] beschreiben wir hier die zeitaufgelöste Detektion transientser Intermediate und Produkte der Decarboxylierung von Peroxiden mit Ultrakurzzeit-fs-Spektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen und theoretischer Modellierung. Insgesamt haben wir eine beträchtliche Zahl unterschiedlicher Peroxide untersucht, an dieser Stelle soll allerdings nur unsere Strategie anhand des Modellsystems Di(1-naphthoyl)peroxid (DNPO) exemplarisch aufgezeigt werden (Abbildung 1).

Die Photodissoziation von DNPO ergibt 1-Naphthoyloxyradikale als Intermediate sowie Naphthylradikale und CO₂ als Produkte. Wie in Abbildung 1 anhand der Photodissoziation von DNPO dargestellt, können der Zerfall transientser 1-Naphthoyloxyradikale und die Bildung von Produkten mit Ultrakurzzeit-Absorptionsspektroskopie in unterschiedlichen Spektralbereichen direkt verfolgt werden. Die 1-Naphthoyloxyradikale werden effizient und empfindlich im Sichtbaren^[14] und CO₂ über die IR-Absorption der ν₃-Grundschiwingung detektiert.^[1] Konkurrierende Prozesse wie

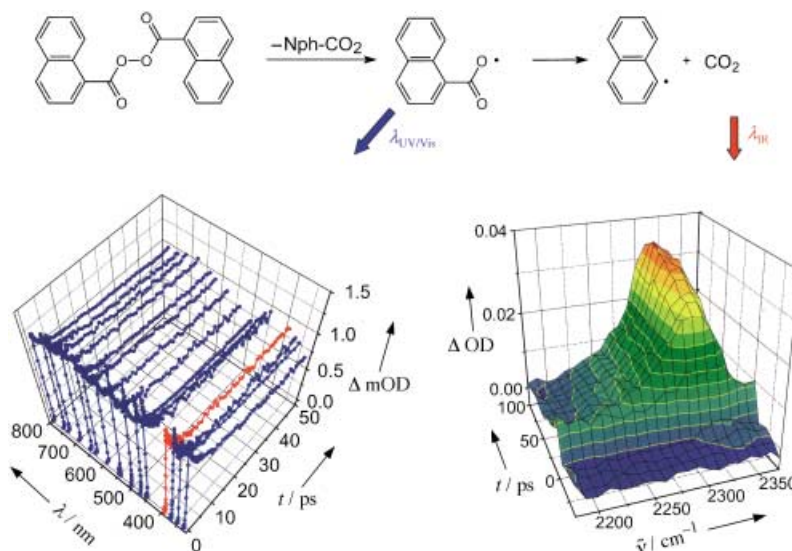


Abbildung 1. Decarboxylierung von Dinaphthoylperoxid (DNPO). Links: Transientenzerfall bei Probewellenlängen im Sichtbaren; rechts: komplementäre transiente Spektren von gebildetem „heißem“ CO₂ mit einer Absorbanz um 2340 cm⁻¹.

[*] Prof. Dr. B. Abel, Priv.-Doz. Dr. S. Schmatz, Dr. J. Aßmann, Prof. Dr. M. Buback, Dr. M. Kling, Prof. Dr. J. Schroeder
Institut für Physikalische Chemie
Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3150
E-mail: babel@gwdg.de
sschmat@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 357) und Akzo Nobel gefördert. Dank gilt auch Prof. P. Botschwina und Prof. J. Troe für interessante Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

das Abkühlen angeregter Schwingungszustände heißer Intermediate^[15–18] können zu transienten Absorptionen auf einer ähnlichen Zeitskala wie die der Kinetik der photoinduzierten Decarboxylierung führen. Deshalb erwies es sich als notwendig, die Probewellenlänge über einen weiten Bereich (UV bis IR) zu variieren, um geeignete spektrale Beobachtungsfenster zu erkennen.

Die transienten Absorptionsprofile nach Anregung von DNPO in einer Propylencarbonat(PC)-Lösung bei 266 nm und die Verfolgung der transienten Absorption im Spektralbereich zwischen 300 und 800 nm sind auf der linken Seite von Abbildung 1 gezeigt. Ein charakteristisches Merkmal dieser Signale ist der schnelle Anstieg der Absorbanz inner-

halb einer Picosekunde, der der extrem schnellen Bildung von „heißen“ 1-Naphthoyloxyradikalen zugeordnet wird. Während die heißen Radikale innerhalb von Picosekunden zerfallen (erkennbar anhand des schnellen Abklingens der Absorbanz), zerfällt der größere Anteil der (mittlerweile relaxierten) Radikale auf einer deutlich längeren Zeitskala, erkennbar an einem Signal-Offset. Bei langen Verzögerungszeiten sind zwei breite Absorptionsbanden des 1-Naphthoyloxyradikals zu erkennen, die gut mit dem von Tateno et al. beobachteten transienten Spektrum^[14] übereinstimmen. Aus einer Analyse der vielen Absorptionssignale konnten zwei nahezu optimale spektrale Fenster bei 390 und 620 nm für die empfindliche und ungestörte quantitative Detektion des 1-Naphthoyloxyradikals identifiziert werden. Das Diagramm auf der rechten Seite von Abbildung 1 zeigt eine 3D-Darstellung der zeitaufgelösten IR-Absorbanz der asymmetrischen Streckschwingung von CO₂. Das schwingungsheiße CO₂ aus der Decarboxylierung des Zwischenprodukts zeichnet sich durch ein anfänglich breites Spektrum aus, das sich mit Abkühlung des Moleküls auf Umgebungstemperatur charakteristisch verschiebt und verschmälert. Spektren dieser Art geben Auskunft über die Geschwindigkeit der CO₂-Bildung, die innere Energie des CO₂ unmittelbar nach der Decarboxylierung und die Dynamik der Schwingungsabkühlung in dem jeweiligen Lösungsmittel. In Abbildung 2 wird der Anstieg der integralen Absorbanz der ν_3 -Bande des entstehenden CO₂ aus Abbildung 1 mit dem Abklingen der invertierten und normierten transienten Absorption des Naphthoyloxyradikals bei 390 nm verglichen. Die gute Übereinstimmung beider Kurven belegt eindeutig, dass der im Sichtbaren beobachtete Zerfall des Intermediatradikals mit der Bildung des entstehenden CO₂-Produktes korreliert ist.

Die exakte theoretische Behandlung chemischer Umwandlungen in Lösung ist noch immer eine sehr schwierige Aufgabe. Unsere Analyse des Peroxidzerfalls beruht auf den folgenden Annahmen und Näherungen: Wir gehen davon aus, dass eine Absorption bei 266 nm das Peroxid in den elektronisch angeregten (repulsiven) S₁-Zustand anregt, von dem aus das Molekül innerhalb einer Schwingungsperiode zerfällt und eine intermediäre Spezies in ihrem entsprechen-

den elektronischen Grundzustand bildet. Es ist ebenfalls sinnvoll anzunehmen, dass CO₂ über einen schnellen sequenziellen Mechanismus eliminiert wird. Beim Zerfall organischer Peroxide scheint dies eher die Regel als die Ausnahme zu sein.^[19] Das schwingungsheiße 1-Naphthoyloxyradikal dissoziiert entweder sehr schnell auf der Potentialfläche des Grundzustandes in einer statistischen unimolekularen Reaktion mit Barriere zu den Produkten, oder es kühlt auf Umgebungstemperatur ab und reagiert anschließend deutlich langsamer in einer thermischen Reaktion. Beide Fälle können quantitativ innerhalb der statistischen Theorie unimolekularer Reaktionen behandelt werden. Die Energetik des intermediären 1-Naphthoyloxyradikals aus der DNPO-Dissoziation ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Ge-

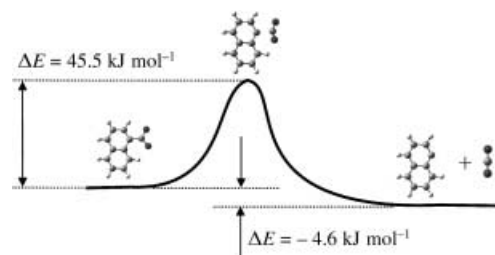


Abbildung 3. Energetik des Zerfalls des 1-Naphthoyloxyradikals aus DFT-Rechnungen. $\Delta_R H^\circ = -9.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311 + G(2d,p)), $E_0 = 39.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311 + G(2d,p)//6-31G(d)).

schwindigkeitskonstante der Fragmentierung des 1-Naphthoyloxyradikals kann mit der statistischen Theorie unimolekularer Reaktionen berechnet werden, sofern die Barrierenhöhe und die Schwingungsfrequenzen des Radikals in der Gleichgewichts- und Übergangszustandsgeometrie aus quantenchemischen Rechnungen hinreichend genau verfügbar sind. Die grundlegende Annahme in unserer Auswertung ist weiterhin, dass die anfängliche Überschussenergie statistisch auf die Fragmente verteilt ist und den Zwischen- und Endprodukten eine Temperatur zugewiesen werden kann.

Bei unserer Vorgehensweise handelt es sich im Wesentlichen um eine Modell-Vorhersage experimenteller Kurven ohne Anpassung von Parametern, die – wie unten dargestellt wird – sehr leistungsfähig für Diaroylperoxide in unpolaren und/oder schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln ist. Tatsächlich scheint DNPO ein ideales Modellsystem zu sein, da die Reaktion des entsprechenden intermediären Naphthoyloxyradikals ausschließlich auf der Grundzustands-Potentialfläche stattfindet. Die Barrierenhöhe, Energien aller Spezies und Frequenzen der Normalmoden auf der Grundzustands-Potentialfläche wurden aus DFT-Rechnungen erhalten.^[20] Hierzu wurden die Hybridfunktionale B3LYP und B3PW91 in Verbindung mit Basissätzen aus bis zu 393 kontrahierten Gauß-Funktionen verwendet. Kieninger et al. haben bereits umfassende B3LYP- und B3PW91-Rechnungen zu HCOO- und CH₃COO-Radikalen veröffentlicht.^[21] Darüber hinaus berichten diese Autoren über B3PW91-Rechnungen zur Energetik des Benzoyloxyradikals. Ein Vergleich ihrer DFT-Rechnungen mit Ergebnissen aus Rechnungen auf CASPT2/ANO- und MP2-Niveau zeigt, dass DFT-Rechnungen vernünftige Daten für Radikalspezies, wie sie in unseren Experimenten vorkommen, liefern können.

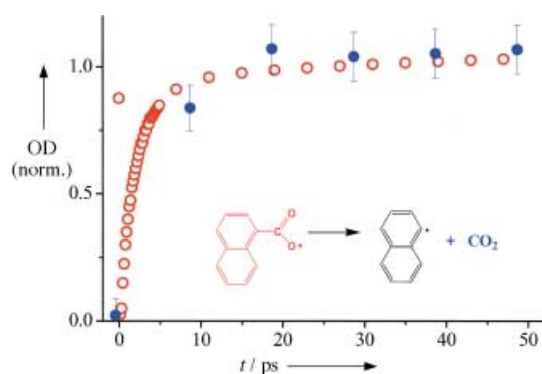


Abbildung 2. Vergleich des Zerfalls des intermediären Naphthoyloxyradikals mit der Bildung von CO₂ aus unterschiedlichen Experimenten. ○: Invertierte (normierte) transiente Absorption des 1-Naphthoyloxyradikals bei 390 nm nach Anregung von DNPO bei 266 nm; ●: integrierte Absorption des Produktmoleküls CO₂ im Bereich 4.3 µm nach Photodissoziation von DNPO bei 308 nm^[1] (siehe auch Abbildung 1).

Die mikrokanonische (statistische) spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ für ein Molekül, das über eine ausgeprägte Barriere der Höhe E_0 zu den Produkten reagiert, ist durch Gleichung (1) gegeben.

$$k(E) = \frac{W(E-E_0)}{h\rho(E)} \quad (1)$$

Die Terme $W(E-E_0)$ und $\rho(E)$ beschreiben die Zahl der energetisch erreichbaren Energieniveaus des Übergangszustandes bzw. die Zustandsdichte des Eduktmoleküls bei der Energie E . Die Barriere wurde zu $E_0 = 39.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Die berechneten Frequenzen des Edukt- und Übergangszustandes sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die Normalmode Q_{TS} , die der Reaktionskoordinate ($\omega_{TS} = 313i \text{ cm}^{-1}$) entspricht, ist durch eine gleichzeitige Streckung der Nph-CO₂-Bindung und Aufweitung des OCO-Winkels zum linearen CO₂ charakterisiert (Abbildung 3). Die anfängliche innere Energie $\langle E \rangle_{\text{ini}}$ des 1-Naphthoxyloxyradikals wurde unter der Annahme, dass die Überschussenergie statistisch auf alle Schwingungsfreiheitsgrade der zwei Fragmente verteilt ist, aus der Überschussenergie $h\nu-E_0$ abgeschätzt ($h\nu$ ist die Energie des Photons bei der Anregungswellenlänge). Für das gebildete 1-Naphthoxyloxyradikal ergibt sich $\langle E \rangle_{\text{ini}} = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$, was einer inneren Schwingungstemperatur von $T_{\text{ini}} = 910 \text{ K}$ entspricht. Die nachfolgende zeitliche Entwicklung der Besetzungen $n(i,t)$ der Energieniveaus (mit dem Index i) infolge des Abkühlens und der Fragmentierung heißer Radikale wurde unter Verwendung eines einfachen Stufenleiter-Modells berechnet. Es berücksichtigt explizit die stufenweise Abgabe von Schwingungsenergie (VET) an das Lösungsmittel und die energieabhängige Geschwindigkeit der Fragmentierung. Der Energietransfer wurde dabei mit einem einfachen Modell einer Energielaxation erster Ordnung mit einer phänomenologischen Zeitkonstanten von $\tau_{\text{VET}} = 7.5 \pm 1.5 \text{ ps}$ modelliert. τ_{VET} ist streng betrachtet ein empirischer Parameter in unserem Modell. Er kann allerdings mit guter Genauigkeit aus experimentellen Untersuchungen der Relaxation von Molekülen ähnlicher Struktur und Komplexität in Lösung (Propylencarbonat) erhalten werden.^[17,22] Normierte Konzentrations-Zeit-Profile, $S(t)_{\text{norm}}$, des heißen 1-Naphthoxyloxyradikals wurden entsprechend Gleichung (2) mit anschließender Faltung mit der Kreuzkorrelationsfunktion der beiden Laserpulse berechnet.

$$S(t)_{\text{norm}} = \frac{\sum_i n(i,t)}{\sum_i n(i,t=0)} \quad (2)$$

Zum Vergleich ist eine experimentelle Kurve der transienten Absorbanz (rote Kurve in Abbildung 1) des 1-Naphthoxyloxyradikals (\circ) bei 390 nm zusammen mit dem Ergebnis aus einer Modellrechnung in Abbildung 4 dargestellt (durchgezogene rote Kurve). In die Modellierung gehen die berechneten Energien, die Barrierenhöhe und die Schwingungsfrequenzen aus unseren DFT-Rechnungen ein. Die im Einschub der Abbildung 4 dargestellte Kreuzkorrelationsfunktion zwischen den Pump- und Probepulsen belegt die

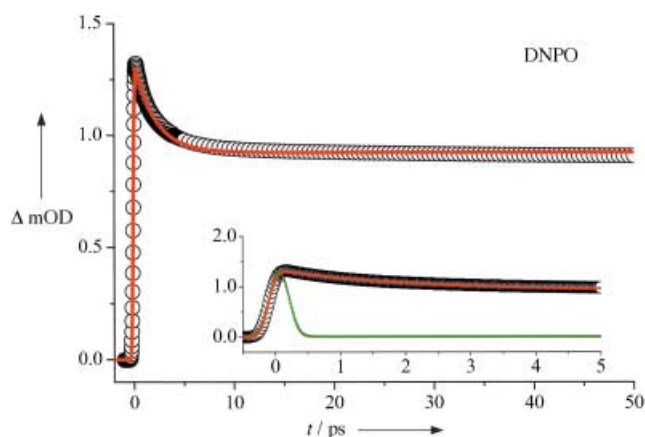


Abbildung 4. Experiment (\circ) und Simulation (rote Linie) für die Bildung und den Zerfall des 1-Naphthoxyloxyradikals bei photoinduzierter Dissoziation von DNPO in Propylencarbonat. Die Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Probepulsen bei 266 nm und 390 nm (grüne Linie) zeigt die erreichte experimentelle Zeitauflösung.

effektive Zeitauflösung des Experiments. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell ist in diesem speziellen Fall sehr zufriedenstellend. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass das Langzeitverhalten der Transienten auf die (im Modell berücksichtigte) langsame thermische Fragmentierung des 1-Naphthoxyloxyradikals bei Raumtemperatur zurückgeführt werden kann. Die ausgezeichnete Wiedergabe des gemessenen Signals weist auch darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstanten und die berechnete Barrierenhöhe die Ultrakurzzeit- wie auch die Langzeitkinetik jenseits der ps-Zeitskala (mit einem Anteil von $1/3$ bzw. $2/3$ an der Gesamtreaktion) angemessen beschreiben.

Die erfolgreiche Modellierung der Photodissoziation von DNPO ist vermutlich auch darauf zurückzuführen, dass DNPO ein nahezu ideales System für unsere Untersuchungen ist, da die Reaktion des Intermediats ausschließlich auf der Grundzustands-Potentialfläche verläuft. Obwohl wir zunächst nicht erwartet haben, dass unsere DFT-Rechnungen die Barrierenhöhe mit einer Genauigkeit von einigen kcal mol^{-1} bestimmen können, stimmt unser berechneter Wert mit dem experimentellen Wert für das 1-Naphthoxyloxyradikal^[14] innerhalb von 1 bis 2 kcal mol^{-1} überein. Allerdings kann eine günstige Fehlerkompensation in diesem Fall nicht vollständig ausgeschlossen werden. Schließlich soll noch angemerkt werden, dass τ_{VET} eher ein empirischer Parameter als eine präzise bekannte Größe zur Beschreibung des Transfers der Schwingungsenergie in den Modellrechnungen ist, und für andere Lösungsmittel wie CCl₄^[23] verschiedene Werte annehmen kann. Erst kürzlich wurde das Modell auch erfolgreich zur Analyse der Dissoziationsdynamik anderer Peroxide eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass das Modell in einigen Fällen einer Erweiterung bedarf, um die direkte Dissoziation aus elektronisch angeregten Zuständen des Intermediats mit einzuschließen.^[23]

Wir konnten zeigen, dass die Ultrakurzzeit-Spektroskopie im UV/Vis- wie auch im IR-Spektralbereich in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der photoinduzierten „Femto-

chemie“ (von DNPO) in Lösung ist. Eine hohe Zeitauflösung und breite spektrale Abstimmbarkeit sind dabei unabdingbar, um relevante Spezies eindeutig zu identifizieren und ihre Kinetik zu verfolgen. Quantenchemie und theoretische Modellierung liefern schließlich den Schlüssel zur Dekodierung der experimentellen Daten.

Experimentelles

In den Experimenten wurde ein kommerzielles Ti:Saphir-Lasersystem mit regenerativer Verstärkung (CPA2001, Clark) und einer Zeitauflösung von 150 fs zum Pumpen von zwei abstimmbaren optisch parametrischen Verstärkern (NOPA, Clark, und TOPAS, Light Conversion) eingesetzt. λ_{pump} wurde auf die breite elektronische Absorptionsbande der Peroxide bei 266 nm abgestimmt und λ_{probe} wurde zwischen 300 und 800 nm variiert. Beide Laserpulse mit relativer Polarisierung unter magischem Winkel (54.7°) wurden schwach fokussiert ($f=200$ mm) und in nahezu kollinear Pump/Probe-Geometrie (5°) in einer Durchflusszelle (Schichtlänge: 0.1–0.2 mm) überlagert. Transiente Absorptionsdifferenzen wurden bei einer Wiederholrate von 1 kHz aufgenommen. Der experimentelle Aufbau für die IR-Absorptions-Spektroskopie mit ps-Zeitauflösung ist an anderer Stelle beschrieben.^[24] Die Peroxide wurden von Akzo Nobel (Research Center Deventer, Niederlande) synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Eingegangen am 6. Juni 2002,
veränderte Fassung am 19. September 2002 [Z19490]

- [1] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernstring, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 965.
- [2] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernstring, J. Schroeder, U. Steegmüller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5552.
- [3] M. Buback, M. Kling, M. T. Seidel, F.-D. Schott, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Z. Phys. Chem.* **2001**, *215*, 717.
- [4] C. A. Barson, J. C. Bevington, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, *35*, 2955.
- [5] M. Buback, J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 583.
- [6] Y. Sawaki in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, New York, **1992**, S. 425.
- [7] J. Hashimoto, K. Segawa, H. Sakuragi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 261.
- [8] J. Wang, T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *92*, 53.
- [9] J. Chateaufneuf, J. Luszyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2877.
- [10] S. Yamauchi, N. Hirota, S. Takahara, H. Misama, K. Sawabe, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4402.
- [11] D. E. Falvey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7419.
- [12] E. A. Morlino, M. D. Bohorquez, D. C. Neckers, A. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3599.
- [13] T. M. Brockman, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2210.
- [14] T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1992**, *20*, 1883.
- [15] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5071.
- [16] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, K. Henning, K. Luther, J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2230.
- [17] J. C. Owrutsky, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 519.
- [18] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981.
- [19] C. Maul, K.-H. Gericke, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *16*, 1.
- [20] 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**.
- [21] M. Kieninger, O. N. Ventura, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 253.
- [22] D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8380.
- [23] B. Abel, J. Aßmann, P. Botschwina, M. Buback, M. Kling, R. Oswald, S. Schmatz, J. Schroeder, T. Witte, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [24] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernstring, J. Jasny, J. Schroeder, U. Stegmüller, *Appl. Phys. B* **1997**, *65*, 441.

Markierungssynthesen

Markierungsverlust bei der Umwandlung von [¹⁸O₂]Benzoessäure in [¹⁸O]Benzoylchlorid mit Oxalylchlorid**

Peter Haiss und Klaus-Peter Zeller*

Im Rahmen einer mechanistischen Studie benötigten wir [¹⁸O]2-Phenyl-2-oxodiazoethan (**4***), das über die im Schema 1 gezeigte Reaktionsfolge hergestellt wurde. Als Markierungsreagens kam [¹⁸O]Wasser mit einem Anreicherungsgrad von 95 % zum Einsatz. Daraus ergibt sich die rechnerische Zusammensetzung der über die Hydrolyse von Benzotrichlorid (**1**) gebildeten Benzoessäure (**2***) zu 90.25 % ¹⁸O₂, 9.5 % ¹⁶O¹⁸O und 0.25 % ¹⁶O₂. Die experimentelle Überprüfung der Zusammensetzung durch EI- (positiver Modus) und ESI-Massenspektrometrie (negativer Modus) bestätigte diese Isotopologen-Verteilung (90 % ¹⁸O₂, 10 % ¹⁶O¹⁸O, < 1 % ¹⁶O₂). Das Auflösen der markierten Benzoessäure in Wasser/Acetonitril hatte keine Abnahme im ¹⁸O-Gehalt zur Folge.

Für die Derivatisierung zu [¹⁸O]Benzoylchlorid (**3***) wählten wir seiner präparativen Vorteile wegen Oxalylchlorid.^[1] Die Umsetzung von **3*** mit Diazomethan führte zu **4***, dessen Carbonylgruppe im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbil-

[*] Prof. Dr. K.-P. Zeller, Dipl.-Chem. P. Haiss
Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5076
E-mail: kpz@uni-tuebingen.de

[**] Wir danken Prof. Dr. H.-J. Machulla, Sektion für Radiopharmazie, Universitätsklinikum Tübingen, für die großzügige Überlassung von [¹⁸O]Wasser.