

Strukturänderung bei Oxidation: Einebnung des Tetraeder- C_4 -Clusters^[1]

Von Hans Bock, Bernhard Roth und Günther Maier^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Oxidation oder Reduktion von Molekülen M führt in der Regel zu Strukturänderungen^[2], die sich an Radikationen M^{\bullet} oder M^{\ominus} vorteilhaft ESR-spektroskopisch untersuchen lassen^[1]. Bei Clustern ist die Elektronenanzahl wichtig: Im Falle von Elektronenmangel-Verbindungen wie Boranen oder Carbaboranen bewirkt Oxidation zunehmende Abkapselung *hypho* \rightarrow *arachno* \rightarrow *nido* \rightarrow *closo*^[3], im Falle von Elektronenüberschuß-Verbindungen dagegen eine Käfig-Öffnung, z. B. bei S_4N_4 zum planaren Dikation $S_4N_4^{2+}$ ^[2,3]. Unbekannt ist das Oxidations- und Reduktionsverhalten von Clustern mit „ausgeglichener Elektronenanzahl“ wie Tetraedranen $(CX)_4$, deren Tetraeder-Struktur für 12 Elektronen im C_4 -Skelett der Euler-Formel für konvexe Polyeder^[4] entspricht: Anzahl Flächen = Anzahl Kanten – Anzahl Ecken + 2 = 6 – 4 + 2 = 4. Das Tetrakis(*tert*-butyl)-Derivat bildet sich photochemisch und unterstützt vom „Korsett-Effekt“ der sperrigen Alkylgruppen aus dem valenzisomeren Cyclobutadien^[5]; die delicate Ladungsverteilungsbilanz wird durch die thermisch mögliche Rückumwandlung bei der Schmelztemperatur 135 °C verdeutlicht^[6].

Tetra-*tert*-butyltetraederan weist als „gesättigtes“ Alkan die ungewöhnlich niedrige Ionisierungsenergie von nur 7.50

eV auf^[7] und wird daher durch $AlCl_3/CH_2Cl_2$ ^[1] zum Radikalkation oxidiert. Das ESR-Spektrum von $[C_4(C(CH_3)_3)_4]^{\bullet+}$ zeigt die äquidistanten Signale des Protonen-37tetts (Abb. 1).

Einstündiges Erhitzen des Tetraedrans in der evakuierten ESR-Kapillare auf 140 °C und $AlCl_3/CH_2Cl_2$ -Oxidation des dabei gebildeten Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens, welches mit $IE_1 = 6.35$ eV^[7] noch leichter zu ionisieren ist, führt zu einem identischen ESR-Spektrum (Abb. 1).

Zur Diskussion des unerwarteten Befundes, daß aus beiden Valenzisomeren $C_4(tBu)_4$ bei Oxidation mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ dasselbe Radikalkation entsteht, haben wir für das

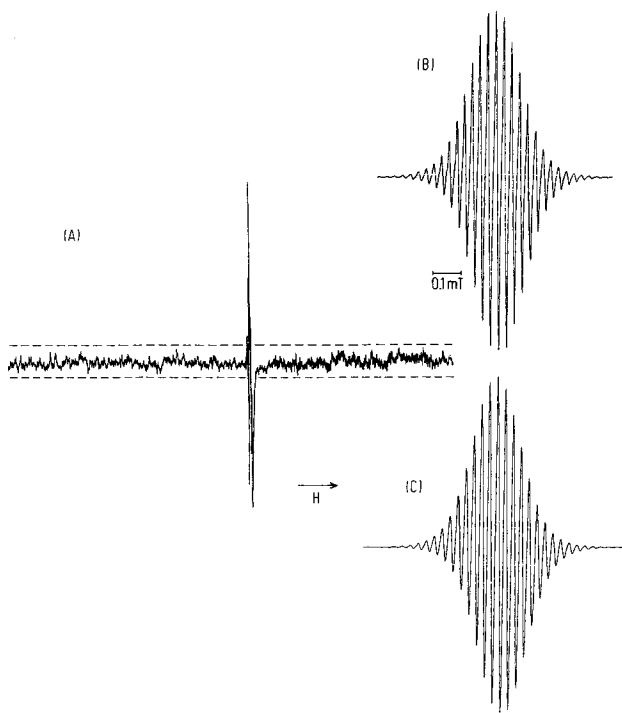


Abb. 1. ESR-Spektrum des aus Tetra-*tert*-butyltetraederan mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ erzeugten Radikalkations bei 180 K: (A) Gesamtbereich (20 mT, 10fach verstärkt), in dem ^{13}C -Satelliten (1:4, 1.1% natürliche Häufigkeit) innerhalb des angegebenen Intensitätslimits (----) nicht erkennbar sind; (B) hochaufgelöste Mittellinie mit Simulation (C): für das 37tett der Protonen beträgt die Kopplungskonstante $\alpha_H = 0.027$ mT und das Intensitätsverhältnis Außenlinie : Mittellinie = 1:9.075135298. Bei Oxidation des valenzisomeren Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens wird das gleiche ESR-Spektrum beobachtet. In beiden Fällen ist das erzeugte Radikalkation (g -Faktor 2.0030) bis etwa 200 K beständig.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. B. Roth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. G. Maier
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

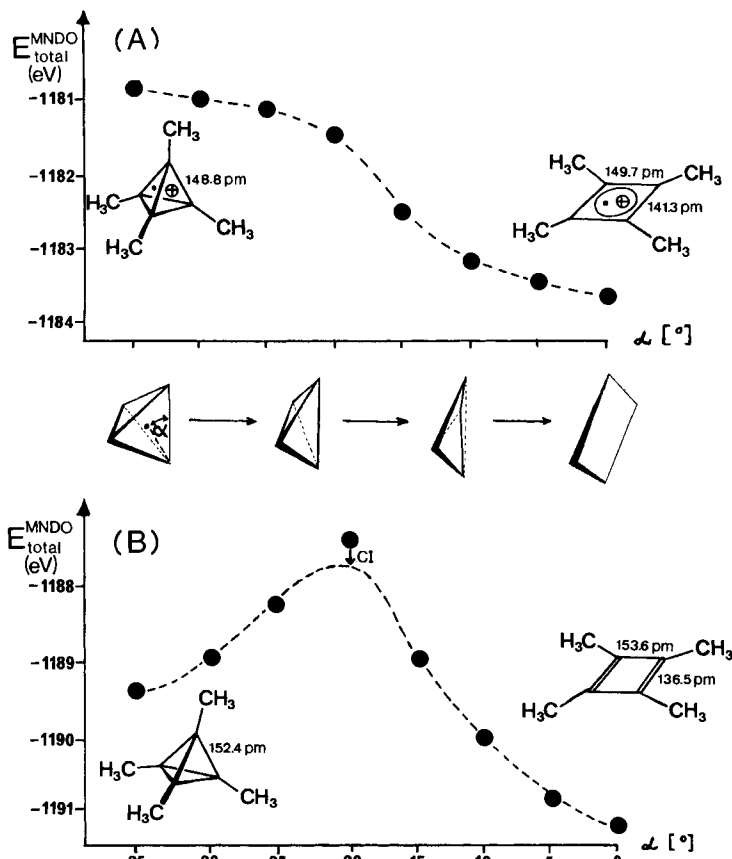
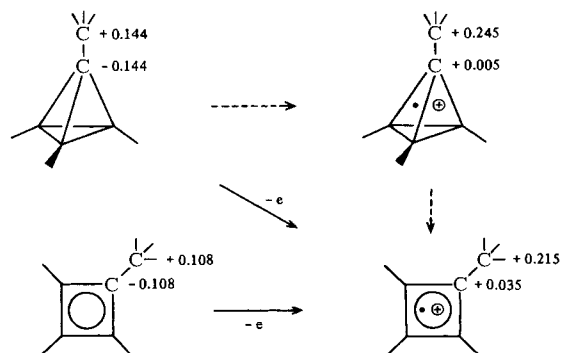


Abb. 2. Die Valenzisomerisierung Tetraederan \rightleftharpoons Cyclobutadien wird vorteilhaft mit einer Winkelkoordinate beschrieben: verkleinert man α , so bewegen sich zwei gegenüberliegende Tetraederkanten aufeinander zu. Die Berechnung einzelner Punkte entlang des Isomerisierungsschnitts durch die Hyperfläche erfolgt mit Open- (A) und Closed-Shell-MNDO [8] (B) jeweils unter Strukturoptimierung, d. h. es werden die CC-Abstände und die CCC-Winkel jeweils erneut ermittelt. Für Tetramethyltetraederan ergibt sich näherungsweise (ohne Cl) eine Isomerisierungsbarriere von 170 kJ/mol [6] zum energetisch begünstigten Tetramethylcyclobutadien. Hingegen befindet sich das Radikalkation nicht in einem lokalen Energieminimum, und der C_4 -Cluster sollte deshalb nach Elektronenentnahme spontan isomerisieren.



sterisch unbehinderte Tetramethyltetraeder und sein Radikalkation jeweils Schnitte durch die Energiehyperflächen entlang der „Isomerisierungstäler“ berechnet (Abb. 2).

Die spontane Isomerisierung des C_4 -Clusters bei Elektronenentnahme (Abb. 2) läßt sich anhand der berechneten Ladungsverteilungen^[8] erläutern:

Wie ersichtlich kann die positive Ladung unter Übergang in das Cyclobutadien- π -System besser verteilt werden; für eine größere Stabilisierung des $M^{\bullet+}$ -Grundzustandes spricht auch die relativ zu Tetraeder um 1.15 eV auf 6.35 eV erniedrigte Ionisierungsenergie^[7]. Während der neutrale C_4 -Cluster substituenten-unterstützt existenzfähig ist, bewirkt Oxidation also wie bei $S_4N_4^{2+}$ seine Einebnung.

Eingegangen am 22. Oktober 1979 [Z 404a]

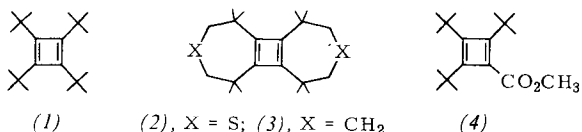
- [1] 39. Mitteilung über Radikationen. Teil der Diplomarbeit B. Roth, Universität Frankfurt 1979. – 38. Mitteilung: H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein, A. Tabatabai in J. S. Bargon: Computational Methods in Chemistry. Plenum Press, New York, im Druck.
- [2] Vgl. H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977) und zit. Lit.; für S_4N_4 : R. Gleiter, J. Chem. Soc. A 1970, 3174.
- [3] Vgl. K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976); K. F. Purcell, J. C. Kotz: Inorganic Chemistry. Saunders, Philadelphia 1977, S. 980 ff. und jeweils zit. Lit. Eine knappe Übersicht geben R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, Inorg. Chem. 11, 1974 (1972).
- [4] Vgl. N. L. Biggs, E. K. Lloyd, R. J. Wilson: Graph Theory 1736–1936. Clarendon Press, Oxford 1976, S. 74 ff.
- [5] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [6] Die Energiebarriere wurde kinetisch zu $\Delta E = 113$ kJ/mol ermittelt (G. Maier, H.-O. Kalinowski, K.-D. Malsch, unveröffentlicht). A. Schweig und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 101, 4742 (1979), berechneten mit MNDO/CI annähernd 80 kJ/mol als Barriere; der Effekt der *tert*-Butylsubstituenten wurde zu etwa 20 kJ/mol abgeschätzt.
- [7] E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington, A. Schmelzer, J. Am. Chem. Soc. 102, 564 (1980).
- [8] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc. 101, 5558 (1979). Wir danken Prof. Dewar für das MNDO-Programm.

Struktur des Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens^[**]

Von Hermann Irngartinger, Norbert Riegler, Klaus-Dieter Malsch, Klaus-Albert Schneider und Günther Maier^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse^[1] von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (1)^[2], des ersten kinetisch stabilisierten Cyclobutadiens mit vier gleichen Substituenten, sind überraschend: Das Molekül liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Achse, die durch die Mitte der beiden langen Bindungen des Vierrings verläuft (Abb. 1). Im Ring treten lange [1.482(2), 1.484(2) Å] und kurze [1.464(2) Å] Bindungen auf, die sich zwar noch signifikant unterscheiden, aber bei weitem nicht so deutlich alternieren wie bei den Derivaten (2) (1.344 und 1.600 Å)^[3a], (3) (1.339 und 1.597 Å)^[3b] oder auch (4)^[3c].



[*] Prof. Dr. H. Irngartinger [1], cand. chem. N. Riegler
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. K.-D. Malsch,
Dipl.-Chem. K.-A. Schneider
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[*] Korrespondenzautor.

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

Die quartären C-Atome der *tert*-Butylsubstituenten von (1) weichen alternierend um 0.37 Å nach oben und unten von der Ebene durch die Ringatome ab. Der Vierring ist nicht planar, sondern hat eine gefaltete Konformation mit einem Diederwinkel von 170.2°.

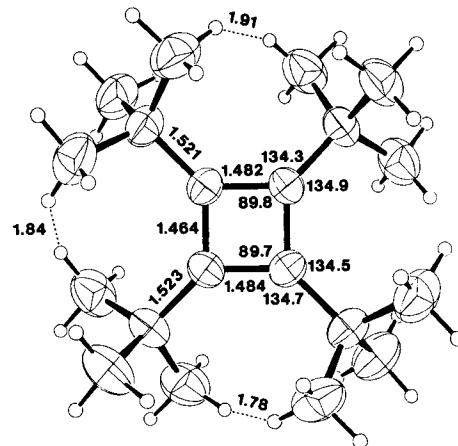


Abb. 1. Einige Bindungslängen [Å], -winkel [°] und intramolekulare Abstände [Å] von (1) im Kristall, Standardabweichungen 0.002–0.003 Å bzw. 0.1°. Die C(sp³)–C(sp³)-Bindungen betragen im Mittel 1.533 ± 0.004 Å.

Die starke Dehnung der Doppelbindung in (1) vom Standardwert 1.34 Å auf 1.464 Å läßt sich auf zwei Ursachen zurückführen: Durch die sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen erfährt die Doppelbindung eine Torsion um 28.1° (Abb. 2), was eine Schwächung bedeutet. Wie der Vergleich mit anderen Twist-Doppelbindungen zeigt^[4], kann dies allein das Ausmaß der Bindungsverlängerung nicht erklären, zumal die Torsion auf der „Innenseite“ durch die Fixierung im Ringsystem nur 6.9° beträgt. Hinzu kommt, daß trotz der Abweichung der Substituenten aus der Ebene des Vierrings (Abb. 2) zusätzliche abstoßende Wechselwirkungen – der H...H-Abstand in (1) ist mit 1.84 Å immer noch extrem klein – zu einer weiteren Dehnung der geschwächten Doppelbindung führen.

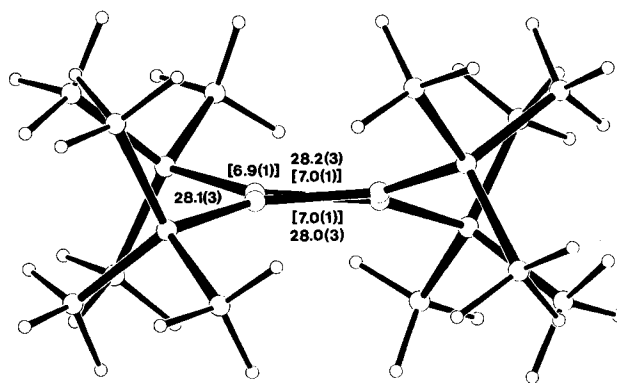


Abb. 2. Seitenansicht von (1) mit Blick entlang der zweizähligen Achse. Die Zahlenangaben sind Torsionswinkel [°] mit Standardabweichungen. Die Werte in eckigen Klammern bezeichnen jeweils die Torsionswinkel innerhalb des Vierrings.

Die C(sp²)–C(sp²)-Einfachbindung in (1) ist im Vergleich zu (2)–(4) deutlich kürzer, ihre Länge entspricht dem normalen Bereich für solche Bindungen im Vierring^[5]. In (2) und (3) ist also die Einfachbindung, in (1) dagegen die Doppelbindung gedehnt. Dadurch wird für (1) fast eine vierzählige Symmetrie des Vierrings erreicht.