

Strukturänderung bei Oxidation: Einebnung des Tetrahedran-C₄-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 Radikalionen M^{•+} oder M^{•-} 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* → *arachno* → *nido* → *clos*^[3], im Falle von Elektronenüberschuss-Verbindungen dagegen eine Käfigöffnung, z. B. bei S₄N₄ zum planaren Dikation S₄N₄²⁺^[2,3]. Unbekannt ist das Oxidations- und Reduktionsverhalten von Clustern mit „ausgeglichener Elektronenanzahl“ wie Tetrahedranen (CX)₄, deren Tetraeder-Struktur für 12 Elektronen im C₄-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 delikate Ladungsverteilungsbilanz wird durch die thermisch mögliche Rückumwandlung bei der Schmelztemperatur 135 °C verdeutlicht^[6].

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

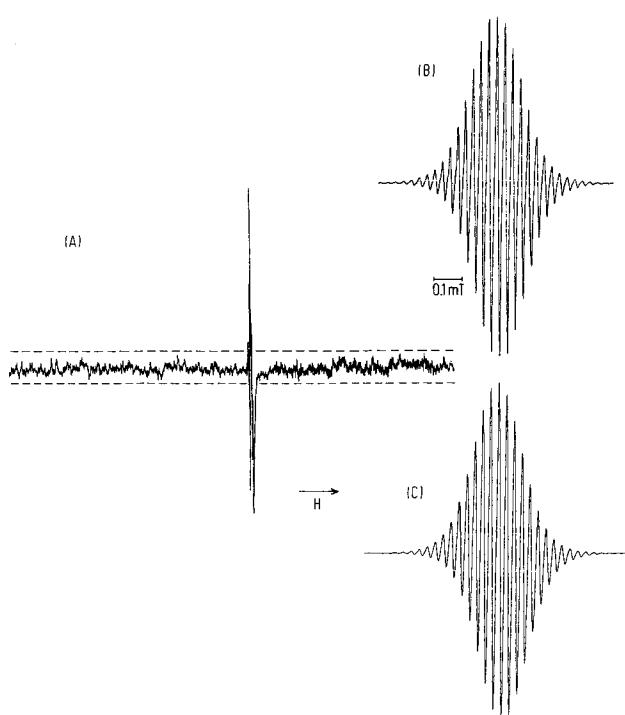


Abb. 1. ESR-Spektrum des aus Tetra-*tert*-butyltetrahedran mit AlCl₃/CH₂Cl₂ erzeugten Radikalations bei 180 K: (A) Gesamtbereich (20 mT, 10fach verstärkt), in dem ¹³C-Satelliten (1:4, 1.1% natürliche Häufigkeit) innerhalb des angegebenen Intensitätslimits (---) nicht erkennbar sind; (B) hochauflöste 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 Radikalation (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

eV auf^[7] und wird daher durch AlCl₃/CH₂Cl₂^[1] zum Radikalation oxidiert. Das ESR-Spektrum von [C₄(C(CH₃)₃)₄][•] zeigt die äquidistanten Signale des Protonen-37tets (Abb. 1).

Einstündiges Erhitzen des Tetrahedrals in der evakuierten ESR-Kapillare auf 140 °C und AlCl₃/CH₂Cl₂-Oxidation des dabei gebildeten Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens, welches mit $I_E = 6.35$ eV^[7] noch leichter zu ionisieren ist, führt zu einem identischen ESR-Spektrum (Abb. 1).

Zur Diskussion des unerwarteten Befundes, daß aus beiden Valenzisomeren C₄(*tBu*)₄ bei Oxidation mit AlCl₃/CH₂Cl₂ dasselbe Radikalation entsteht, haben wir für das

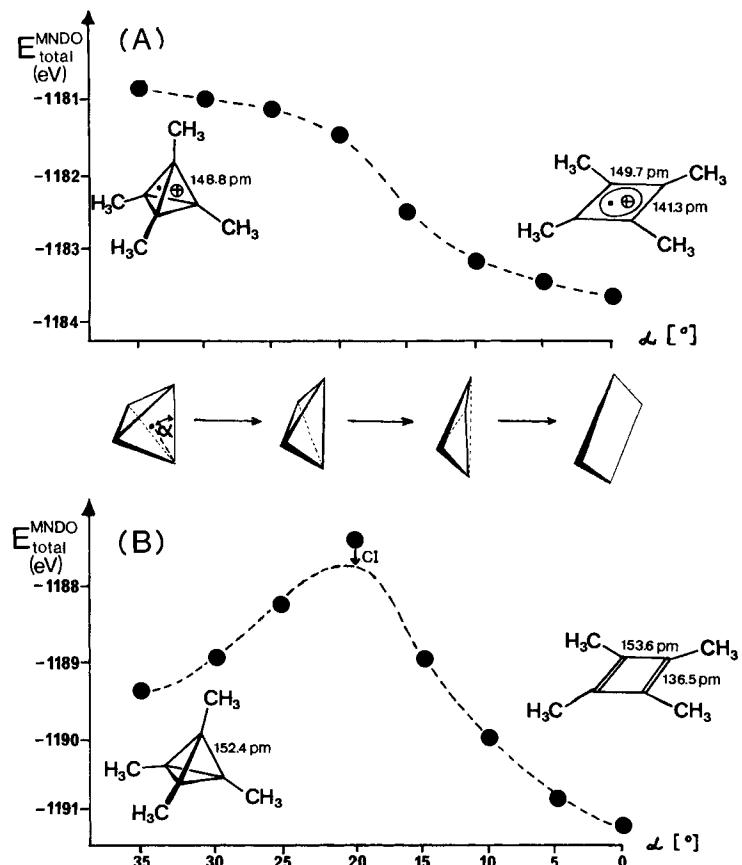
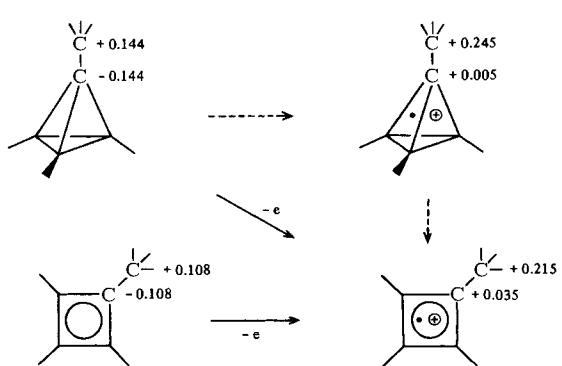


Abb. 2. Die Valenzisomerisierung Tetrahedran ⇌ Cyclobutadien wird vorteilhaft mit einer Winkelkoordinate beschrieben: verkleinert man α , so bewegen sich zwei gegenüberliegende Tetraederkanten aufeinander zu. Die Berechnung einzelner Punkte entlang des Isomerisierungsschnitts durch die Hyperfläche erfolgt mit Open- (A) und Closed-Shell-MNDO [8] (B) jeweils unter Strukturomoptimierung, d. h. es werden die CC-Abstände und die CCC-Winkel jeweils erneut ermittelt. Für Tetramethyltetrahedran ergibt sich näherungsweise (ohne CI) eine Isomerisierungsbarriere von 170 kJ/mol [6] zum energetisch begünstigten Tetramethylcyclobutadien. Hingegen befindet sich das Radikalation nicht in einem lokalen Energienminimum, und der C₄-Cluster sollte deshalb nach Elektronenentnahme spontan isomerisieren.



sterisch unbefindete Tetramethyltetrahedran und sein Radikalkation jeweils Schnitte durch die Energiehyperflächen entlang der „Isomerisierungstüller“ berechnet (Abb. 2).

Die spontane Isomerisierung des C₄-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⁺-Grundzustandes spricht auch die relativ zu Tetrahedran um 1.15 eV auf 6.35 eV erniedrigte Ionisierungsenergie^[7]. Während der neutrale C₄-Cluster substituenten-unterstützt existenzfähig ist, bewirkt Oxidation also wie bei S₄N₄²⁺ seine Einebnung.

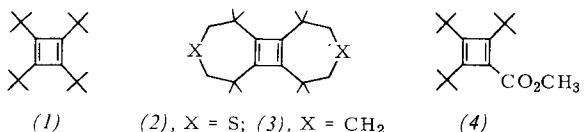
Eingegangen am 22. Oktober 1979 [Z 404a]

- [1] 39. Mitteilung über Radikalionen. 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 S₄N₄: 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. Malsch, 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 Irlgartinger, 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. Irlgartinger [], 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°.

