

Strukturverzerrungen in reaktiven chemischen Zwischenstufen**

Terry A. Miller*

Die Chemiker haben schon lange die enge Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität eines Moleküls, d. h. zwischen seiner Form und seiner Funktion erkannt. Es hat sich gezeigt, daß sicheren Strukturbestimmungen, angefangen vom sechseckigen Benzol bis zur Doppelhelix der DNA, oft ein entscheidend besseres Verständnis und damit eine bessere Nutzung der Reaktivität einer Verbindung folgten. Im Laufe der Zeit sind die Strukturen von Verbindungen der meisten Verbindungsklassen (in ihrem elektronischen Grundzustand) mit spektroskopischen oder röntgenographischen Methoden bestimmt worden.

Eine große Ausnahme jedoch bildet die Klasse der kurzlebigen Zwischenstufen, die in einem Schritt einer komplexen chemischen Reaktion gebildet werden, nur um im darauffolgenden Schritt wieder verbraucht zu werden. Nachdem es jedoch die Reaktivität gerade dieser Zwischenstufen ist, die das Gesamtergebnis einer Reaktion bestimmt, wäre es besonders wichtig, deren genaue Struktur zu kennen. Ihre Kurzlebigkeit vereitelt aber im allgemeinen jegliche röntgenographische und oft auch eine spektroskopische Strukturbestimmung. Mangels ausreichender Information wird häufig angenommen, daß die reaktive Zwischenstufe, oft ein Radikal oder ein Radikalion, einer nahe verwandten, stabilen Verbindung strukturell ähnlich ist. Man nimmt zum Beispiel an, daß Radikalationen oder Radikalkationen, die durch das Hinzufügen bzw. Entfernen eines Elektrons gebildet wurden, ungefähr die gleichen Strukturen wie die neutralen Ausgangsverbindungen haben. Solche Annahmen sind jedoch gefährlich, da die geometrische Struktur unweigerlich der elektronischen folgt. Jahn und Teller^[1] haben in der Tat vor langer Zeit schon gruppentheoretisch bewiesen, daß jedes symmetrische, vielatomige Molekül mit elektronisch nicht abgeschlossenen, entarteten Energieniveaus, wie es bei vielen neutralen oder geladenen Radikalen der Fall ist, zu einer energieärmeren Struktur verzerrt wird.

Ein Beispiel von besonderem Interesse ist das prototypische aromatische Molekül schlechthin, Benzol, und dessen Kation. Seit der allgemeinen Verbreitung der Kekulé-Struktur vor über einhundert Jahren nimmt man an, daß der elektronische Grundzustand des Benzols ein reguläres Sechseck (Punktgruppe D_{6h}) ist. Alle zuverlässigen experimentellen Beobachtungen stimmen mit dieser Struktur überein^[2a], am wohl aussagekräftigsten ist das 1988 gemessene^[2b] Mikrowellenspektrum von unsymmetrisch deuteriertem Benzol.

Die Dinge stehen jedoch weniger gut, wenn es um die Struktur der reaktiven Benzol-Radikalationen mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen geht. Wir wollen uns auf das $C_6H_5^+$ -Radikal-Kation, das beim Entfernen eines der sechs Benzol- π -Elektronen entsteht, konzentrieren. Da das höchstbesetzte Molekülorbital

von Benzol e_{1g} -Symmetrie hat, erwartet man für den Grundzustand des Kations einen zweifach entarteten $^2E_{1g}$ -Zustand, der alle Voraussetzungen für den Jahn-Teller-Effekt erfüllt. Aus der Gruppentheorie folgt also, daß die $C_6H_5^+$ -Geometrie nicht genau die eines regulären Sechsecks (D_{6h} -Symmetrie in der Sprache der Gruppentheorie) sein kann. Experimente müssen jedoch zeigen, ob die Verzerrung erheblich ist. (Natürlich hängt die Beurteilung einer Größe als signifikant stark vom Betrachter ab, aber man kann ganz pragmatisch etwas als wichtig ansehen, wenn es ein Experiment meßbar beeinflußt.)

Die Geometrie des Benzol-Radikalkations ist, weil es wegen dessen äußersten Kurzlebigkeit an einem eindeutigen experimentellen Befund fehlt, immer ein Rätsel geblieben. Wegen der unbekannten Größe der Jahn-Teller-Verzerrung ist man sich nicht einmal in der Theorie einig. Wie weiter unten diskutiert wird, lieferten Experimente zur laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) an halogen-, insbesondere fluorsubstituierten Benzolen die besten experimentellen Hinweise auf die Struktur von $C_6H_5^+$, ähnliche LIF-Experimente an $C_6H_5^+$ selbst sind jedoch wegen der geringen Quantenausbeute für alle bekannten angeregten Zustände unmöglich. Die wahrscheinlich besten experimentellen Hinweise auf die Struktur des Benzol-Radikalkations stammen aus Messungen des Photoelektronen(PE)-Spektrums von Benzol in der Gasphase^[3-5] und aus dem Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektrum von in einer Freonmatrix isoliertem $C_6H_5^+$ ^[6]. Die Jahn-Teller-Verzerrung war in beiden Fällen experimentell nachzuweisen. Laut ESR-Spektrum sind die Wasserstoffatome nicht alle magnetisch äquivalent, was chemisch, d. h. strukturell bedeutet, daß sie nicht an Kohlenstoffatome, die ein reguläres Sechseck bilden, gebunden sein können. Das PE-Spektrum zeigte eine Aufspaltung der Komponenten des ersten angeregten Schwingungszustandes (v_6 in e_{2g} -Symmetrie), dessen Schwingungsvektor zu einer Verzerrung der Struktur führen könnte. Hätte $C_6H_5^+$ die D_{6h} -Symmetrie eines regulären Sechsecks, würden jene Schwingungskomponenten entartet sein.

Obwohl diese beiden direkten Experimente sehr aussagekräftig zu sein scheinen, haben sie zwei gravierende Nachteile. Zum einen zeigen sie zwar eine meßbare Verzerrung an, geben aber keinen Hinweis auf deren Größe oder Ursprung, zum anderen unterscheiden sie nicht zwischen einer statischen und einer dynamischen Verzerrung. Im Falle einer statischen Verzerrung wäre $C_6H_5^+$ im schwingunglosen Zustand immer verzerrt. Ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt dagegen besagte, daß $C_6H_5^+$ zu jedem Zeitpunkt verzerrt ist und von der Struktur eines regulären Sechsecks abweicht, sich aber alle aus gruppentheoretischer Sicht möglichen dynamischen Verzerrungen zu einer unverzerrten D_{6h} -Struktur mitteln. Prinzipiell könnte man mit einem PE-Spektrum diese beiden Möglichkeiten unterscheiden, indem man die Aufspaltungen mehrerer schwingungssangeregter Zustände mißt. In der Praxis wurden diese zusätzlichen Experimente wegen der großen Zahl von Banden für die höher angeregten Zustände und der geringen Auflösung (50–100 cm⁻¹) konventioneller PE-Spektren noch nicht durchgeführt. Aus dem ESR-Experiment läßt sich eigentlich zweifelsfrei auf eine perma-

[*] Prof. Dr. T. A. Miller
Laser Spectroscopy Facility, Ohio State University
120 W 18th Avenue, Columbus, OH 43210 (USA)
Telefax: Int. + 614/292-1948

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE9005963) gefördert. Ich danke Dr. T. G. Wright für hilfreiche Diskussionen.

nente Verzerrung schließen. Es ist jedoch unklar, ob diese permanente Verzerrung eine echte Eigenschaft von $C_6H_6^+$ ist oder ob sie auf Effekte der Freonmatrix, in der das Experiment durchgeführt wurde, zurückzuführen ist.

Das Rätsel um die $C_6H_6^+$ -Struktur wurde vor kurzem von Müller-Dethlefs et al.^[7, 8] fast gelöst. Die durch sie entwickelte Technik der Zero-Kinetic-Energy(ZEKE)-Photoelektronenspektroskopie^[9] ermöglicht, wie auch konventionelle PE-Spektroskopie, die Messung der Energieniveaus eines Kations. Die Auflösung des ZEKE-Spektrums (ca. 0.2 cm^{-1} in jenen Studien) ist jedoch 100- bis 1000mal höher als die konventioneller PE-Spektren, was es sogar möglich macht, die Rotationsniveaus des Kations aufzulösen.

Mit der Messung der $C_6H_6^+$ -Grundzustandsrotationsstruktur bietet sich eine vollkommen neue Alternative, die $C_6H_6^+$ -Struktur zu bestimmen. Lindner et al. zeigten in ihrer ersten Arbeit^[7], daß die gemessenen Rotationsübergänge alle mit einer D_{6h} -Symmetrie des Kations zu vereinbaren sind. Falls eine Verzerrung zu D_{3h} oder D_{2h} vorläge, würde man zusätzliche starke Rotationsbanden erwarten, die jedoch nicht beobachtet wurden. Dieser Befund läßt sich qualitativ so verstehen, daß das Benzol-Radikalkation auf der Zeitskala der Molekülrotation im Mittel D_{6h} -Symmetrie hat.

Das Ergebnis ist natürlich mit jeglicher $C_6H_6^+$ -Verzerrung in Einklang, solange diese unbedeutend (experimentell nicht meßbar) ist, und legt außerdem nahe, daß die ESR-Befunde, die sich sogar auf eine noch langsamere Zeitskala beziehen, wenigstens zum Teil auf Umgebungseffekte zurückzuführen sind. Die Ergebnisse schließen aber ein dynamisch stark verzerrtes Kation, dessen Atome durch Pseudorotation eine Vielzahl von Anordnungen geringerer Symmetrie als D_{6h} einnehmen und somit jene Symmetrie vortäuschen, *nicht* aus. Vielmehr würde man anhand der Ergebnisse aus den LIF-Messungen^[10–12] am 1,3,5-Trifluorbenzol- ($C_6H_3F_3^+$) und Hexafluorbenzol-Radikalkation ($C_6F_6^+$) gerade diese Situation erwarten. In beiden Fällen ergab sich eine deutliche Jahn-Teller-Stabilisierung ($800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), die sich hauptsächlich in Änderungen der C-C-Bindungslängen und C-C-C-Bindungswinkel äußerte. (Der Jahn-Teller-Effekt selbst bewirkt für benzolartige Kationen keine Verzerrung aus der Molekülebene, aber man darf annehmen, daß andere Effekte dies bewirken könnten.) Man fand jedoch für beide Fluorbenzole, daß die Energiebarrieren der Pseudorotation, die im Durchschnitt D_{6h} -Symmetrie ergibt, sehr klein sind. Theoretische Berechnungen^[13], die sich für $C_6F_6^+$ als sehr zuverlässig erwiesen haben, sagen ähnliche Eigenschaften für $C_6H_6^+$ voraus, d. h. die Jahn-Teller-Verzerrung des Kations ist hauptsächlich eine Eigenschaft des Benzolrings und wird nur sehr wenig durch Substituenten beeinflußt. Neuere theoretische Vorhersagen scheinen dies zu bestätigen^[14].

Auch wenn sich eine dynamische Jahn-Teller-Verzerrung auf der Zeitskala der Rotation im Mittel aufhebt, verschwindet ihr Effekt trotzdem nicht vollkommen aus dem Rotationsspektrum, sondern sie macht sich in Form von kleinen, zusätzlichen Termen im Hamilton-Operator für die Rotation bemerkbar. Hochaufgelöste LIF-Spektren des Cyclopentadienylradikals C_5H_5 , eines verwandten Fünfelektronensystems, das auch der Pseudorotation unterliegt, lieferten die genaue Größe dieser Terme und folglich auch die Strukturverzerrung des Radikals^[15]. Ähnliche Schlüsse könnte man auch aus dem $C_6H_6^+$ -Rotationsspektrum

ziehen, aber die nötige spektrale Auflösung bedeutet sogar für die beeindruckende ZEKE-Variante der PE-Spektroskopie immer noch eine experimentelle Herausforderung.

In der zweiten Veröffentlichung schlugen Lindner et al.^[8] eine weitaus bessere Alternative vor, um mehr über die mögliche Jahn-Teller-Verzerrung der $C_6H_6^+$ -Struktur herauszufinden. Eine direkte Möglichkeit, diese Verzerrung zu bestimmen, ist die Messung der Positionen und Aufspaltungen von Schwingungsniveaus, die durch den Jahn-Teller-Effekt beeinflußt werden. Diese Ergebnisse könnten, mit Hilfe geeigneter Theorie^[12], eine vollständige Beschreibung der geometrischen Verzerrung und der energetischen Stabilisierung des Moleküls liefern.

Wie schon angemerkt wurde, ist die Auflösung in PE-Spektren normalerweise zu gering, um die Vielzahl der Schwingungen eines Moleküls, bestehend aus Grundschwingungen, Overtönen und Kombinationsbanden, zu analysieren. Doch selbst alle individuellen Schwingungsumbergänge auflösen zu können, ist nicht unbedingt ausreichend. So hat ein kürzlich an $C_6H_6^+$ durchgeführtes Experiment^[16], in dem eine Variante der ZEKE-Spektroskopie verwendet wurde (Detektion massenselektierter Kationen anstelle von Elektronen^[17]), viel über dessen Schwingungsstruktur ergeben. Trotzdem blieb die genaue Zuordnung der Schwingungsumbergänge unsicher. In ihrer zweiten Veröffentlichung haben Lindner et al.^[8] die Rotationsfeinstruktur eines angeregten Schwingungszustandes aufgelöst. Diese Rotationsstruktur dient als Fingerabdruck der Schwingung, da die Auswahlregeln für die Rotation und folglich die Struktur von der vibronischen Symmetrie abhängen^[18]. Auf diese Art konnten die Autoren die Komponenten des ersten angeregten Zustandes der e_{2g} - v_6 -Bande von \tilde{X}^2E_{1g} - $C_6H_6^+$ eindeutig identifizieren. Diese Bande ist bei perfekter D_{6h} -Symmetrie vierfach entartet. Man fand jedoch, daß die Schwingung stark in eine doppelt entartete e_{2g} -Komponente einerseits sowie in zwei bedeutend weniger aufgespaltene b_{1g} - und b_{2g} -Komponenten andererseits aufgespalten. Diese Beobachtungen zeigen ganz klar, daß das Benzol-Radikalkation deutlich in Richtung der v_6 -Schwingung dynamisch verzerrt ist, die Barriere für die schnelle Pseudorotation aber sehr klein ist (wie die kleine b_{1g} - b_{2g} -Aufspaltung zeigt), so daß man im Mittel die Struktur eines regulären Sechsecks erhält.

Die Autoren berichten in ihrer Arbeit leider nicht über die Größe der Jahn-Teller-Verzerrung und der daraus resultierenden Stabilisierungsenergie. Weitere Messungen von rotationsaufgelösten Schwingungsbanden jedoch werden, mit Hilfe einer geeigneten Analyse, diese Größen sicherlich liefern. Dann wird wieder einmal ein altes Strukturrätsel gelöst sein.

- [1] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *161*, 220.
- [2] a) Siehe aber beispielsweise O. Ermer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 782; b) M. Oldoni, R. Widner, G. Grassi, A. Bauder, *J. Mol. Struct.* **1988**, *190*, 31.
- [3] L. Åsbrink, E. Lindholm, O. Edqvist, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 609.
- [4] A. W. Potts, W. C. Price, D. G. Streets, T. A. Williams, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1972**, *54*, 168.
- [5] L. Karlsson, L. Mattson, R. Jadrny, T. Bergmark, K. Siegbahn, *Phys. Scr.* **1976**, *14*, 230.
- [6] M. Iwasaki, K. Toriyama, K. Nunome, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 320.
- [7] R. Lindner, H. Sekiya, B. Beyl, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 603.
- [8] R. Lindner, H. Sekiya, K. Müller-Dethlefs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1364.
- [9] Übersicht über die ZEKE-Spektroskopie: K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109.

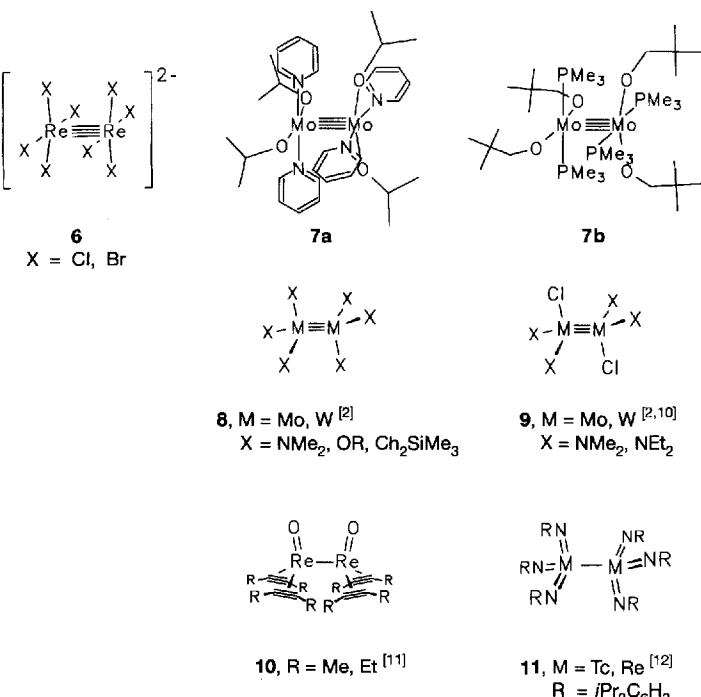
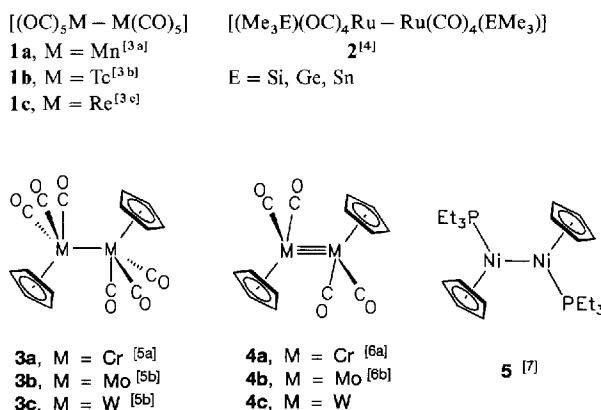
- [10] T. J. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6070.
 [11] T. J. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3240.
 [12] T. A. Miller, V. E. Bondybey, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure, and Chemistry* (Hrsg.: T. A. Miller, V. E. Bondybey), North-Holland, Amsterdam, 1983.
 [13] K. Raghavachari, R. C. Haddon, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1387.
 [14] Siehe beispielsweise J. Eiding, R. Schneider, W. Domcke, H. Köppel, W. von Niessen, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *177*, 345.
 [15] L. Yu, D. W. Cullin, J. M. Williamson, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2682.
 [16] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5923.
 [17] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5769.
 [18] K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4821.

Heterodimetallkomplexe mit unverbrückter, polarer Metall-Metall-Bindung

Max Herberhold* und Guo-Xin Jin

Unter den zahlreichen Komplexen mit direkter Metall-Metall-Bindung^{11, 21} faszinieren insbesondere solche, die ohne Brückenliganden stabil sind.

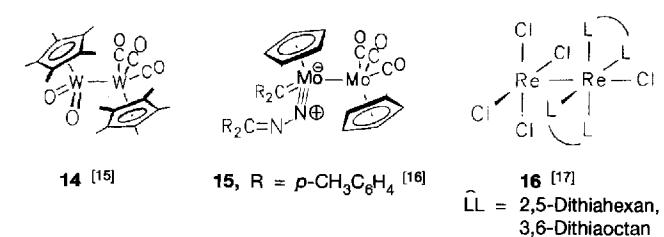
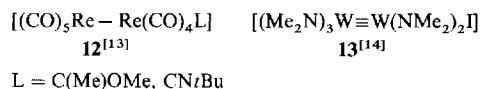
Homodinucleare Komplexe ohne Brücke sind vor allem von Metallen in niedriger ($-1, 0, 1$) und in mittlerer Oxidationsstufe (II, III) bekannt. Zur ersten Gruppe gehören zweikernige Carbonylmettall-Verbindungen wie **1** und **2** oder die Cyclopentadienylmetall-Komplexe **3**, **4** und **5**.



In der zweiten Gruppe dominieren Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindung^[1, 8]. Besonders ausführlich untersucht wurden – wegen der formalen Vierfachbindung – die homonuclearen Dirhenat-Ionen $[X_4Re \equiv ReX_4]^{2-}$ **6**, deren Molekülhälften auf Deckung stehen, und die Alkoxidomolybdän-Komplexe **7a, b**, die eine reichhaltige Folgechemie zeigen. Das-selbe gilt für die d^3 - d^3 -Dimere **8** und **9** mit ihrer formalen Dreifachbindung^[21]. Ein Beispiel mit Einfachbindung ist der Alkinkomplex **10**. Homonucleare Komplexe mit unverbrückten Metallen in hoher Oxidationsstufe, z.B. vi in den Imidokomple-xen **11**, sind selten.

Homodinucleare Komplexe sind in der Regel symmetrisch gebaute „Dimere“ mit dementsprechend unpolarer Metall-Metall-Bindung. Eine gewisse Polarität kann – bei gleichbleibender Oxidationsstufe des Metalls – durch „einseitigen“ Austausch

eines Liganden in homoleptischen Komplexen eingebracht werden, wobei Derivate wie **12** oder **13** entstehen. Stärkere Polarität in der Metall-Metall-Bindung tritt auf, wenn dasselbe Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt, wie in den Zufallsprodukten **14** und **15** oder in den Bis(dithioether)-Komplexen **16**.



[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. G.-X. Jin
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/552535