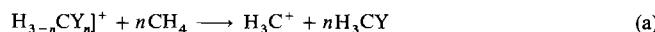


Tris(chalkogeno)carbenium-Ionen $[C(XR)_3]^+$ ($X = O, S, Se, Te$): ein experimenteller und quantenchemischer Vergleich^{**}

Dietmar Ohlmann, Christina M. Marchand, Hansjörg Grützmacher*, Grace Shiahuy Chen, David Farmer, Rainer Glaser*, Antonio Currao, Reinhard Nesper und Hans Pritzkow

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir haben eine systematische Studie an Tris(chalkogeno)carbenium-Ionen $[RX_3C]^+$ ($X = S, Se, Te$) durchgeführt, um den Einfluß von π -Donoratomen aus den höheren Perioden auf die Stabilität von Carbokationen besser zu verstehen. Umfangreiche experimentelle^[1] und theoretische^[2] Arbeiten zeigen, daß in Carbenium-Ionen $[H_{3-n}CY_n]^+$ sowohl Heteroatome mit freien Elektronenpaaren im Substituenten Y ($Y = NR_2, PR_2, OR, SR, Halogen$) als π -Donoren als auch elektropositive Reste Y ($Y = Li, Na, BeH$) als σ -Donoren Carbokationen stabilisieren. Die Stabilisierungsenergien (SE) können allgemein durch Reaktionsenergien der Hydrid-Transfer-Reaktionen [Gl. (a)] quantifiziert werden und sind für die Kationen $[H_{3-n}C(XH)_n]^+$ ($X = O, S, Se, Te; n = 1, 2, 3$) in Tabelle 1 aufgeführt.



Das Oxocarbenium-Ion $[H_2C(OH)]^+$ (SE ≈ 64 kcal mol $^{-1}$; vgl. auch Lit.^[1d, 2e-g]) hat etwa die gleiche Stabilisierungsenergie wie die höheren Homologen (SE $\approx 64-68$ kcal mol $^{-1}$; vgl. auch Lit.^[1d, 2e-g]). Mit zunehmender Zahl der XH-Gruppen in den Ionen $[H_{3-n}C(XH)_n]^+$ nimmt SE zu. Dieser Anstieg ist bei den thio-, seleno- und tellurosustituierten Ionen ähnlich (Mittelwerte: $\Delta SE(1 \rightarrow 2) = 22.3$ kcal mol $^{-1}$; $\Delta SE(1 \rightarrow 3) = 33.3$ kcal mol $^{-1}$; mit $\Delta SE(1 \rightarrow 2) = SE[HC(XH)_2]^+ - SE[H_2C(XH)]^+$ und $\Delta SE(1 \rightarrow 3) = SE[C(XH)_3]^+ - SE[H_2C(XH)]^+$). Für die Ionen $[HC(OH)_2]^+$ und $[C(OH)_3]^+$ nimmt SE besonders stark zu ($\Delta SE(1 \rightarrow 2) = 40.7$ kcal mol $^{-1}$; $\Delta SE(1 \rightarrow 3) = 71.5$ kcal mol $^{-1}$), so daß die Ionen $[HC(OH)_2]^+$ und $[C(OH)_3]^+$ deutlich stärker stabilisiert sind (ca. 18 bzw. 38 kcal mol $^{-1}$) als die homologen S-, Se- und Te-Ionen. Führt man den stabilisierenden Effekt der Heteroatomsubstituenten in diesen Ionen allein auf deren σ - und/oder π -Donor-

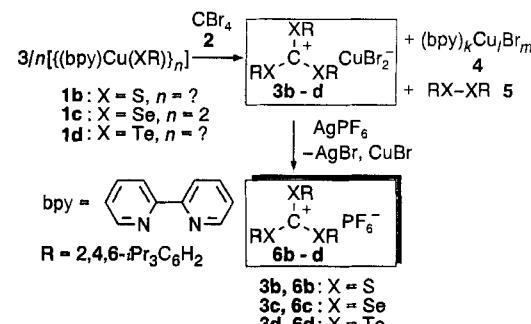
Tabelle 1. Stabilisierungsenergie (SE) [a] auf QCISD(T, full)/LANL1DZ + P//MP2 (full)/LANL1DZ + P-Niveau.

Kation [b]	O	S	Se	Te
$[C(XH)_3]^+$	135.31	100.37	96.55	100.79
$[HC(XH)_2]^+$	104.56	89.00	86.01	89.61
$[H_2CXH]^+ [c]$	63.83	65.65	64.40	67.72

[a] SE berechnet durch die ΔE_{HTR} der Hydrid-Transfer-Reaktion: $[H_{3-n}C(XH)_n]^+ + nCH_4 \rightarrow [H_3C]^+ + nH_3CY$. [b] Dreifach substituierte Kationen in C_{3h} -Symmetrie, di- und monosubstituierte Kationen in C_s -Symmetrie; alle Energien in kcal mol $^{-1}$. [c] In guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Lit. [2g]: berechnet auf gleichem Niveau.

fähigkeit zurück, so überraschen diese Ergebnisse angesichts der in der Reihe O \gg S $>$ Se $>$ Te abnehmenden Elektronegativität, $\chi_{\text{spec}}^{[3]}$, sowie der in dieser Reihe zunehmenden σ - und π -Donorfähigkeit des Heteroatoms X^[2a, c]. Andererseits ist χ_{spec} von S, Se und Te relativ ähnlich, und wir berichten hier über experimentelle Ergebnisse, die nahelegen, daß die Bindungsverhältnisse in den Ionen $[C(XR)_3]^+$ (X = S, Se, Te) ebenfalls ähnlich und erwartungsgemäß verschieden von denen in $[C(OR)_3]^+$ -Ionen sind.

Da die übliche Methode zur Synthese von $[C(XR)_3]^+$ -Kationen mit X = O, S durch Protonierung oder Alkylierung von $(RX)_2C=X$ nicht auf Selen- und Tellurverbindungen übertragbar ist, haben wir eine neue Synthese dieser Kationen ausgearbeitet (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **3b-d** und **6b-d**.

Die Kupferkomplexe **1b, c** können aus den Kupferchalkogenaten $[Cu(XR)]$ (X = S^[4], Se^[5]; R = 2,4,6-iPr₃C₆H₂) durch Zusatz von 2,2'-Bipyridin *in situ* hergestellt werden, und **1d** ist durch Umsetzen von $[(bpy)CuBr_2]_2$ ^[6] mit $[(thf)_2LiTeR]$ ^[7] erhältlich. Die Komplexe **1b-d** reagieren in CH₃CN (**1b, c**) oder Toluol (**1d**) mit CBr₄ (**2**) zu den gewünschten Carbenium-Ionen **3b-d** mit Dibromocuprat als Gegenion. Nach Austausch der CuBr₂⁻ gegen PF₆⁻-Ionen werden die Salze **6b-d** als gelbe (**6b**), orange- (**6c**) bzw. rosafarbene (**6d**) Feststoffe erhalten. Das entsprechende, mit 2,4,6-iPr₃C₆H₂-Gruppen substituierte Oxocarbenium-Ion $[C(OR)_3]^+$ ist noch nicht bekannt. Die Salze **3b-d** und **6b-d** sind bemerkenswert gut in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Et₂O löslich und können an der Luft gehabt werden. Die mit Röntgenmethoden ermittelte Struktur von **6d** ist in Abbildung 1 gezeigt^[8]. Ausgewählte gemittelte Abstände und Winkel von **6d** sind zusammen mit denen der Kationen von **3b, c**^[9] in Tabelle 2 aufgeführt.

[*] Prof. Dr. H. Grützmacher, D. Ohlmann, C. M. Marchand, A. Currao, Prof. Dr. R. Nesper

Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Anorganische Chemie
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Telefax: Int. + 1/632 1090
E-mail: gruetz@elwood.ethz.ch

Prof. Dr. R. Glaser, G. S. Chen, D. Farmer
Department of Chemistry, University of Missouri
Columbia, MO 65211 (USA)
Telefax: Int. + 314/882 2754
E-mail: chemrg@showme.missouri.edu

Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der NATO (CRG 940399), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer für einen Vorabdruck von Lit. [2 g].

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für die Kationen von **3b**, **c**, **6d** sowie für **7a–d**. Δ gibt die prozentuale Verkürzung der C1-X-Bindung im Verhältnis zur $C_{\text{aryl}}\text{-X}$ -Bindung an. Die berechneten Werte (kursiv) für **7a–d** wurden auf dem MP2 (full)/LANL1DZ + P'-Niveau erhalten. Die Redoxpotentiale von **6b–d** wurden in $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ an einer Pt-Elektrode vs. eine Ag-Elektrode mit Ferrocen als Standard bestimmt. Für **6b** wird bei $T = 298 \text{ K}$, für **6c, d** bei $T = 238 \text{ K}$ eine reversible Redoxwelle ($\Delta E = 85 \text{ mV}$) im Cyclovoltammogramm beobachtet.

Verb.	X	$d(\text{C1-X})$	$d(C_{\text{aryl}}\text{-X})$	(C-X-C(H))	Δ [%]	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(\text{X})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{e}$ [nm]/ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	E_p^{red} [V]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	ΔE [eV]
6a	O	—	—	—	—	166.3 [b]	—	<190 [c]	—	—	—	19.89
7a	O	1.289	—	102.5	5.9 [a]	—	—	—	—	—21.99	—2.10	—
3b/6b	S	1.706	1.767	102.5	3.4	239.5	—	309/31065	—0.68	—	—	—
7b	S	1.710	—	97.8	—	—	—	—	—	—16.13	—4.72	11.41
3c/6c	Se	1.839	1.933	97.8	4.9	253.7	⁷⁷ Se: 770	388/16835	—0.65	—	—	—
7c	Se	1.855	—	95.8	—	—	—	—	—	—14.77	—4.69	10.08
6d	Te	2.049	2.142	93.6	4.3	230.6	¹²⁵ Te: 1279	500/22940	—0.67	—	—	—
7d	Te	2.050	—	94.6	—	—	—	—	—	—13.15	—4.70	8.45

[a] Diese prozentuale Verkürzung ergibt sich, wenn ein $C_{\text{aryl}}\text{-O}$ -Abstand von 1.370 Å verwendet wird [10]. [b] Lit. [11a]. [c] Bezieht sich auf $[\text{C}(\text{OMe})_3][\text{BF}_4]$ [11b].

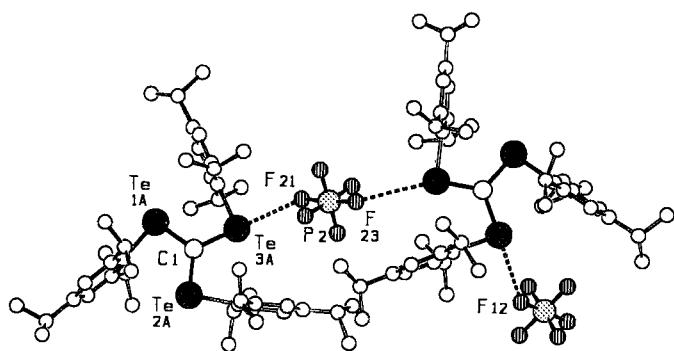


Abb. 1. SCHAAL-Darstellung der beiden $[\text{C}(\text{TeR})_3][\text{PF}_6]$ -Komplexe ($\text{R} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$) in der asymmetrischen Einheit von **6d**, die über eine kürzere (3.061(15) Å) und eine längere Te-F-Brücke (3.637(15) Å) verknüpft sind. Ausgewählte, gemittelte Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

Die zentralen Kohlenstoffatome in allen Kationen von **3b**, **c** und **6d** sind trigonal planar koordiniert (Winkelsumme am Kohlenstoffzentrum = 360°), und die X-C-X-Winkel variieren nur wenig ($119.0\text{--}121.3^\circ$). Die C-X-C-Winkel nehmen innerhalb der Reihe S > Se > Te erwartungsgemäß ab (**3b**: 102.5, **6c**: 97.8, **6d**: 93.6°). Bemerkenswerterweise wird die X-C-Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom C1 in allen Kationen im Vergleich mit der X-C(sp^2)-Bindung, die als interner Standard für einen X-C(sp^2)-Abstand dient, prozentual etwa um den gleichen Betrag Δ verkürzt ($\Delta = 3.4\text{--}4.9\%$). Das deutet darauf hin, daß in diesen Kationen die S-C-, Se-C- und Te-C-Bindungen elektronisch sehr ähnlich sind. Experimentell läßt sich diese Vermutung erhärten: a) Die chemische Verschiebung des zentralen Kohlenstoffatoms C1 (Tabelle 2) liegt für alle Kationen im gleichen Bereich. b) Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Acetonitril/ $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ -Elektrolyten ergeben für die Reduktion der Kationen nahezu identische Peakpotentiale bei etwa -0.66 V . Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die LUMO-Energien in allen Kationen von **6b–d**, die von der (p-p) π -Wechselwirkung zwischen Donoratom X und Acceptoratom

C1 abhängen, nur wenig voneinander abweichen. Zugleich wird die längstwellige Absorption im UV/Vis-Spektrum der Salze **6b–d** beim Wechsel des Donoratoms X von S zu Se um 79 nm und von Se zu Te um weitere 112 nm bathochrom verschoben (Tabelle 2). Offensichtlich macht sich die Variation des Atoms X durch eine in der Reihe S > Se > Te zunehmende Destabilisierung des HOMO bemerkbar. Dagegen tritt die Resonanz des Kohlenstoffatoms der protonierten Kohlensäure $[\text{C}(\text{OH})_3]^+$ **6a** bei wesentlich höherem Feld auf (Tabelle 2). In den UV/Vis-Spektren von Tris(alkoxy)carbenium-Ionen werden keine Absorptionen mit Wellenlängen größer als 190 nm beobachtet^[11b], so daß in diesen Verbindungen die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wesentlich größer ist.

Diese experimentellen Beobachtungen sind im Einklang mit Berechnungen der Kationen $[\text{C}(\text{XH})_3]^+$ **7a–d** auf MP2(full)/LANL1DZ + P'-Niveau^[12] (Tabelle 2). Diese ergeben trigonal-planare, C_{3h} -symmetrische Strukturen, wobei die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Bindungslängen und -winkel exzellent ist (durchschnittliche Abweichung $<0.01 \text{ \AA}$ bzw. $<3^\circ$). Informationen über die Bindungsverhältnisse und beispielsweise die Größe von Atomen in Molekülen kann eine topologische Elektronendichteanalyse (TEDA) geben. Die Gradientenvektorfelder der Elektronendichteverteilungen im kartesischen Raum, auf deren Eigenschaften die TEDA basiert, sind für **7a** und **7b** in Abbildung 2 exemplarisch dargestellt.

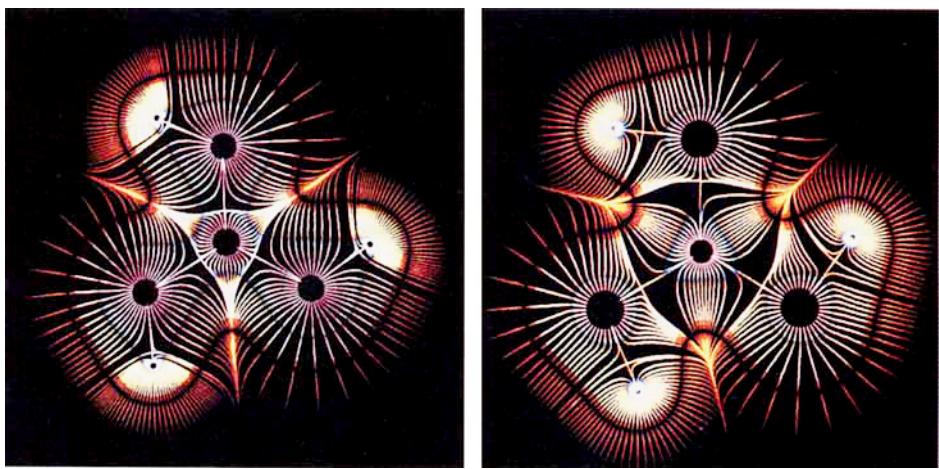


Abb. 2. Graphische Darstellung der Gradientenvektorfelder der Elektronendichteverteilung in den Ionen $[\text{C}(\text{OH})_3]^+$ (**7a**, links) und $[\text{C}(\text{SH})_3]^+$ (**7b**, rechts). Die Farbcodierung zeigt die Größe der Elektronendichte (pink 3–0.7, blau 0.35–0.3, gelb 0.2–0.1, rot 0.05–0.01 $e^- a^-3$). Die Bindungslinien und die Kreuzungsbereiche der flublosen Oberflächen sind ebenfalls abgebildet. Die BCPs befinden sich an den Schnittpunkten der C-X-Bindungslinien mit den Partitionsflächen der Gradientenvektorfelder.

Die entsprechenden Darstellungen für die selen- und tellurhaltigen Kationen sind der Darstellung von **7b** sehr ähnlich. Man sieht, daß anders als bei den C-O-Bindungen in **7a** die bindungskritischen Punkte (BCPs) für die C-X-Bindungen ($X = S, Se, Te$) näher beim X- als beim C-Atom liegen. Die Elektronendichten an den BCP-Positionen (ρ_b) nehmen in der Reihe $O > S > Se > Te$ ab. Die Ergebnisse der TEDA zeigen deutlich die Umpolung der C-X-Bindung beim Schritt von der zweiten zur dritten Periode und erlauben eine Interpretation der SE-Werte (Tabelle 1). Wie bereits Bernardi et al. ausführten, ist die Stabilisierung der RO-substituierten Carbenium-Ionen im wesentlichen auf die hohe Polarität der C^{4+} -O $^{4-}$ -Bindung in den Kationen $[H_3-nC(OR)_n]^+$ zurückzuführen^[2c]. Diese Bindungspolarität ergibt sich trotz bedeutender X→C-π-Bindungsbeiträge, die aber nicht ausreichen, um C→X-Elektronenverschiebungen im σ-System auszugleichen. Statt Ladungsausgleich findet insgesamt eine verstärkte Ladungstrennung statt. Diese Betrachtungsweise macht verständlich, warum mit zunehmendem n in $[H_3-nC(XR)_n]^+$ -Ionen die Stabilität der Oxo-carbenium-Ionen ($X = O$) besonders erhöht wird, da hier der Coulomb-Term einen entscheidenden Beitrag zur Bindungsenergie und damit Stabilität gegenüber den Neutralverbindungen $HC(XH)_3$ liefert. Dagegen werden die homologen Kationen $[R_3-nC(XR)_n]^+$ wie erwartet durch die σ- und π-dative X→C-Bindung stabilisiert. Hier wird in der Reihe $S < Se < Te$ eine zunehmende Elektronenverschiebung zum C-Atom beobachtet, die ebenfalls über den formalen Ladungsausgleich hinausgeht und durch Polarisierung der X $^{δ+}$ -C $^{δ-}$ -Bindungen zur Stabilität der Kationen beiträgt. Die nahezu gleichen SE-Werte für die $[H_2C(XH)]^+$ -Kationen sind zufällig und beruhen auf unterschiedlichen Mechanismen der Ladungsstabilisierung, die erst bei Mehrfachsubstitution an den berechneten SE-Werten deutlich werden.

Experimentelles

6b, c: 3.35 mmol Cu(XR) (1.00 g **1b** bzw. 1.16 g **1c**) werden in 50 mL Acetonitril gelöst und mit 3.35 mmol (523 mg) frisch sublimiertem 2,2'-Bipyridin versetzt. Bei 0 °C werden zu der tiefroten Lösung 372 mg (1.12 mmol) $CrBr_4$, in 5 mL Acetonitril gelöst, innerhalb einer Minute mit einer Spritze zugegeben. Nach ca. 12 h Röhren bei Raumtemperatur wird der gebildete Feststoff über eine Fritte (D4) abgetrennt und das Acetonitril im Hochvakuum verdampft. Der dunkle, ölige Rückstand wird dreimal mit je 10 mL warmem Hexan digeriert. Nach Trocknen im Hochvakuum verbleibt **3b, c** als gelbes Rohprodukt. Dieses wird mit 211 mg (0.63 mmol **3b**) (270 mg, 0.81 mmol **3c**) $AgPF_6 \cdot 2CH_3CN$ in 20 mL THF unter Lichtausschluß umgesetzt. Nach 1 h Röhren wird das THF im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über Kieselgur filtriert. Das CH_2Cl_2 wird im Hochvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen und getrocknet. **6b:** Ausbeute 542 mg (56%) (Schmp.: 211 °C); 1H -NMR ($CDCl_3$): $δ = 1.19$ (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH₃), 1.27 (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, p -CH₃), 1.42 (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH₃), 3.03 (m, 9 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o - und p -CH), 7.27 (s, 6 H_{aryl}); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $δ = 23.29$ und 23.57 (o -CH₃), 25.04 (p -CH₃), 32.97 (o -CH), 34.44 (p -CH), 117.22 (p -C_{aryl}), 124.50 (H-C_{aryl}), 152.73 (o -C_{aryl}), 156.52 ($ipso$ -C_{aryl}), 239.51 ($C_{central}$); ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $δ = -144.5$ (m, $J(P,F) = 711$ Hz); ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $δ = -74.4$ (d, $J(F,P) = 711$ Hz); UV (Et_2O) $λ_{max}$ (ε): 214 (60810), 256 (59310), 309 (31065), 375 (5665) stark abgesetzte Schulter. **6c:** Ausbeute 809 mg (72%) (> 185 °C Zers.); 1H -NMR ($CDCl_3$): $δ = 1.19$ (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH₃), 1.28 (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, p -CH₃), 1.39 (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH₃), 2.98 (m, 3 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, p -CH), 2.99 (m, 6 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH), 7.29 (s, 6 H_{aryl}); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $δ = 22.73$ und 22.83 (o -CH₃), 24.01 (p -CH₃), 33.43 (p -CH), 34.16 (o -CH), 123.25 (p -C_{aryl}), 123.66 (H-C_{aryl}), 151.26 (o -C_{tert}), 155.03 ($ipso$ -C_{aryl}), 253.71 [$C_{central}$], $J(^{77}Se, ^{13}C) = 210.5$ Hz; ^{77}Se -NMR ($CDCl_3$): $δ = 769.5$; ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $δ = -144.4$ (m, $J(P,F) = 712$ Hz); ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): $δ = -74.0$ (d, $J(F,P) = 712$ Hz); UV (Et_2O) $λ_{max}$ (ε): 208 (63265), 254 (40490), 343 (9565) Schulter, 388 (16835).

6d: 1.61 g (3.35 mmol) [(thf)₂LiTeR] und 1.00 g (1.67 mmol) {{(bpy)CuBr}₂} werden zusammen vorgelegt und bei -80 °C mit 50 mL THF versetzt. Es wird auf -30 °C erwärmt und so lange gerührt, bis eine klare, tieffarbige Lösung entstanden ist. Bei 0 °C wird die Hälfte des THF im Hochvakuum verdampft und durch Toluol ersetzt. Die Lösung wird weiter auf ca. 15 mL eingeeignet, erneut mit ca. 25 mL Toluol versetzt und ca. 12 h bei -70 °C gelagert. Das ausgefallene LiBr wird dann

über eine Fritte (D4) abgetrennt. Bei 0 °C werden zu der nun rotbraunen Lösung 372 mg (1.12 mmol) $CrBr_4$, in 5 mL Toluol gelöst, innerhalb einer Minute mit einer Spritze zugegeben. Nach Röhren über Nacht bei Raumtemperatur wird der gebildete Feststoff über eine Fritte (D4) abgetrennt und das Toluol im Hochvakuum verdampft. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 mL warmem Hexan digeriert. Nach Trocknen im Hochvakuum verbleibt **3d** als rosarotes Rohprodukt. **6d** wird aus **3d** durch Anionenaustausch mit 128 mg (0.38 mmol) $AgPF_6 \cdot 2CH_3CN$ hergestellt. **6d:** Ausbeute 437 mg (34%) (Schmp.: 152 °C); 1H -NMR (C_6D_6): $δ = 1.16$ (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH₃), 1.26 (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, p -CH₃), 1.39 (d, 18 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH₃), 2.89 (m, 3 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, p -CH), 3.11 (m, 6 H, $J(H,H) = 6.8$ Hz, o -CH), 7.37 (s, 6 H_{aryl}); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $δ = 23.92$ (p -CH₃), 24.92 und 25.05 (o -CH₃), 34.70 (p -CH), 40.08 (o -CH), 124.61 (H-C_{aryl}), 129.83 (p -C_{aryl}), 154.60 (o -C_{aryl}), 155.58 ($ipso$ -C_{aryl}), 230.39 [$C_{central}$], $J(^{125}Te, ^{13}C) = 535$ Hz]; ^{125}Te -NMR (C_6D_6): $δ = 1278.8$; ^{31}P -NMR (C_6D_6): $δ = -145.0$ (m, $J(P,F) = 714$ Hz); ^{19}F -NMR (C_6D_6): $δ = -75.0$ (d, $J(F,P) = 714$ Hz); UV (Et_2O) $λ_{max}$ (ε): 210 (65415), 275 (34565), 361 (2705), 500 (22940).

Eingegangen am 15. September,
veränderte Fassung am 16. November 1995 [Z 8405]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Chalkogenverbindungen · Carbenium-Ionen

- [1] Übersichten: a) *Carbenium Ions, Vol. I – V* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1976; b) M. Hanack, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 1990, Bd. 19c, S. 285ff.; c) J. Hocker, F. Jonas, *ibid.* 1983, Bd. E4, S. 677ff.; d) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 1987, 59, 1647; e) T. Okuyama, *Rev. Heteroatom Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: S. Oae), 1988, S. 46; f) L. Hevesi in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, 1986, S. 307ff. Für experimentelle Strukturdaten von $[R^1C(XR)_n]^+$ -Ionen ($X = N, O, S, Se$) siehe z.B.: g) M. Sundaralingam, A. K. Chwang in *Carbenium Ions, Vol. V* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1976, S. 2427; h) L. Hevesi, S. Desauvage, B. Georges, G. Evrard, P. Blampain, A. Michel, S. Harkema, G. J. van Hummel, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3784; i) L. O. Atovmyan, V. I. Ponomarev, *Zh. Strukt. Khim.* 1975, 16, 920; j) H. Vancik, E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7418, Zitat 4 und 7; k) für $X = PR$, siehe: U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 673; l) für $X = Cl$ siehe: T. Laube, E. Bannwart, S. Hollenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1731; m) für $X = I$ siehe: R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, *Angew. Chem.* 1994, 106, 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 893.
- [2] a) F. Bernardi, A. Mangini, N. D. Epitiotis, J. R. Larson, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 7465; b) Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *ibid.* 1977, 99, 1291; c) F. Bernardi, A. Bottolini, A. Venturini, *ibid.* 1986, 108, 5395; d) A. M. Aissani, J. C. Baum, R. F. Langler, J. L. Ginsburg, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 532; e) Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1988, 625; f) J. C. White, R. J. Cave, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6308; g) J. Kapp, C. Schade, A. M. El-Nahas, P. von R. Schleyer, noch nicht veröffentlicht; h) P. G. Jasien, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 2984. i) Eine theoretische Analyse von Y-konjugierten Systemen mit NR₂ und O als π-Donoren beschreiben: A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2362, zit. Lit.
- [3] Wir beziehen uns auf die experimentell bestimmbar spektroskopischen Elektronegativitäten: $χ_{spec}(O) = 3.610$; $χ_{spec}(S) = 2.589$; $χ_{spec}(Se) = 2.424$; $χ_{spec}(Te) = 2.158$; L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9003.
- [4] I. Schröter-Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 1990, 45, 1537, zit. Lit.
- [5] D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Anthamatten, R. Glaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1011.
- [6] B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 1991, 44, 1207.
- [7] W.-W. du Mont, H. U. Meyer, S. Kubiniok, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 1992, 125, 761.
- [8] Strukturanalyse von **6d**: $C_{16}H_{20}F_6Te_2P$, 1149.82 g/mol⁻¹; Datensammlung: Scanner-STOE-IPDS-Diffraktometer, $λ(Mo_Kα) = 0.71073$ Å; Kristallabmessungen ca. $0.30 \times 0.30 \times 0.2$ mm³, dunkelfrot, Lp-Korrektur, keine empirische Absorptionskorrektur, Temperatur = 200 K; triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), $a = 16.969(6)$, $b = 18.200(6)$, $c = 18.788(7)$ Å, $α = 86.47(3)$, $β = 75.84(3)$, $γ = 72.93(3)$ °, $V = 5377(3)$ Å³, $ρ(ber.) = 1.420$ g/cm⁻³, $Z = 4$ (zwei Komplexe in der asymmetrischen Einheit), $μ(Mo_Kα) = 1.69$ mm⁻¹, $2θ_{max} = 48.3$ °, 2942 Reflexe gemessen, 15896 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.0485$), 12988 unabhängige Reflexe mit $|F|^2 > 2σ(|F|^2)$; 1009 Parameter; wR (für $|F|^2 > 2σ(|F|^2)$) = 0.2355, wR (für alle Reflexe) = 0.2529, R (für $|F|^2 > 2σ(|F|^2)$) = 0.0974, wR (für alle Reflexe) = 0.1047, Restelektronendichte (Elektronen/Å³): min = -1.04, max = 2.72; Strukturlösung mit der Schweratom-Methode (SHELXS-86; G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1990, 46, 467), Strukturverfeinerung mit der Kleinsten-Fehlerquadrate-Methode gegen $|F|^2$, vollständige Matrix (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, SHELXL93, Göttingen, 1993), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle H-Atome wurden auf berechnete Lagen gesetzt und mit festem Auslenkungsparameter ($U_{iso} = 0.08$ Å²) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe

ruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59188 angefordert werden.

- [9] Die Salze **3b–d** wurden ebenfalls durch Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen charakterisiert. Die für **3d** erhaltenen Parameter unterscheiden sich nur geringfügig von denen in **6d**; D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmacher, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [11] a) G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1884; b) B. G. Ramsey, R. W. Taft, *ibid.* **1966**, *88*, 3058.
- [12] a) W. J. Hehre, L. Random, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) *Gaussian92/DFT*, Revision G.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**; c) R. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**; d) „CCGVF-Color Coded Gradient Vector Fields“, R. Glaser, D. Farmer, University of Missouri, Columbia, **1995**, noch unveröffentlicht; e) LANL1DZ + P⁺ bezieht sich auf die LANL1DZ-Basisätze (P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 284), erweitert durch je 6 kartesische D-artige Polarisationsfunktionen mit den Exponenten 0.8 (C, O) und 0.65 (S), die für den 6-31G*-Basisatz von Pople empfohlen werden, und mit den von Huzinaga et al. vorgeschlagenen Exponenten 0.338 (Se) und 0.237 (Te) (S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, New York, **1984**). f) Die Gradientenvektorfeld-Analyse wurde mit Gesamtelektronen-RHF-Wellenfunktionen berechnet und basiert auf RHF-geometrieoptimierten Strukturen. Für H,C,O,S wurden 6-31G*-Basisätze benutzt, und für Se und Te wurden die von Huzinaga et al. vorgeschlagenen Basisätze (43321/4321/311*) und (43321/43321/4211*) verwendet.

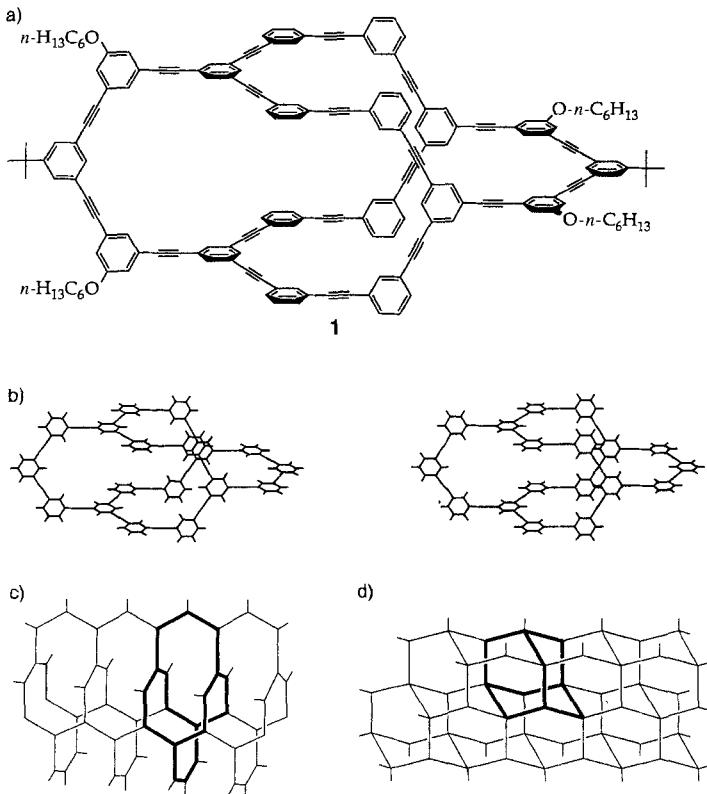


Abb. 1. a) Strukturformel des Makrotricyclus **1**; b) Stereodarstellung des Kohlenstoffgerüsts von **1** (computerberechnetes Modell, die Seitenketten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen); c) das Siliciumgerüst in $\alpha\text{-ThSi}_2$; d) das Kohlenstoffgerüst im Diamant. Die fett hervorgehobenen Linien in (c) und (d) kennzeichnen die einfachsten Käfige in diesen Netzen.

Ein zusammenklappbarer Makrotricyclus mit einem molekularen Hohlraum **

Ziyan Wu und Jeffrey S. Moore*

Wir beschreiben hier die Synthese und die Charakterisierung des kohlenstofffreien Makrotricyclus **1**, dessen Ketten einen molekularen Hohlraum mit Abmessungen von $36 \times 12 \times 12 \text{ \AA}^3$ bilden (Abb. 1a, b). Die Topologie von **1** entspricht der des prototypischen dreidimensionalen Netzes aus den dreifach verknüpften Siliciumatomen der Intermetallverbindung $\alpha\text{-ThSi}_2$ ^[1] (Abb. 1c). Eines der einfachsten cyclischen Fragmente dieses Netzes ist ein 18-gliedriger Tricyclus, in dem vier parallele zentrale Kanten paarweise mit vier dreifach verknüpften Brückenköpfen verbunden sind. Der Tricyclus wird durch jeweils eine drei Scheitelpunkte enthaltende Kette geschlossen, die die Brückenkopfpaares an jedem Ende verbindet. Die Winkel zwischen den Kanten dieses vier Brücken enthaltenden Tricyclus betragen sämtlich 120° (d.h. die Scheitelpunkte sind jeweils trigonal-planar verknüpft). Insofern verhält sich der 18-gliedrige Tricyclus **1** zu $\alpha\text{-ThSi}_2$ wie Adamantan zu Diamant (Abb. 1c, d).

[*] Prof. J. S. Moore

Roger Adams Laboratory Box 55

Departments of Chemistry and Materials Science & Engineering and
The Beckman Institute for Advanced Science and Technology
University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Telefax: Int. +217/244-8068
E-mail: moore@aries.scs.uiuc.edu

Dr. Z. Wu

Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-94-23121) und durch das Young Investigator Program der NSF (CHE-94-96105) gefördert. Für zusätzliche Unterstützung durch die 3M Company sowie das Camille Dreyfus Teacher-Scholar Awards Program wird gedankt.

In jüngerer Zeit haben viele Strukturelemente des Siliciumnetzes von $\alpha\text{-ThSi}_2$ beachtliche Aufmerksamkeit erfahren. Hoffmann et al. beschrieben 1983 ein hypothetisches Kohlenstoffallotrop mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Topologie als eine zu Graphit alternative Packung für trigonal-planar verknüpfte sp^2 -Kohlenstoffatome^[2], und Diederich und Rubin postulierten andere Kohlenstoffnetze, die das Verknüpfungsmuster des $\alpha\text{-ThSi}_2$ aufweisen^[3, 4]. In einer theoretischen Arbeit zeigten Baughman und Galvão^[5] 1993, wie solche Topologien zu Materialien mit außergewöhnlichen mechanischen (negatives Poisson-Verhältnis oder auxeticisches^[6] Verhalten) und thermischen Eigenschaften führen könnten, wenn das Netz so stark aufgeweitet ist, daß der Anteil des inneren Volumens (die „nicht überfüllte“ frei klappbare Netzphase) signifikant ist. Diese zusammenklappbaren Netze haben die besondere Eigenschaft, daß sich das gesamte Gitter durch eine nahezu ungehinderte Twistbewegung um einen Satz parallel angeordneter Bindungen reorganisieren kann, die sich durch das Gitter fortsetzt.

Interessanterweise wurde kürzlich versucht, mit supramolekularen Verfahren ausgedehnte Verbindungen mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur aufzubauen. Wie Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ergaben, bilden Silber(I)-Salze mit einigen tritopen, planaren Liganden $\alpha\text{-ThSi}_2$ -artige Metallkoordinationsnetze^[7, 8]. Zwar haben diese die richtige Topologie, doch durchdringen sie sich gegenseitig sehr stark^[9], so daß in keiner Richtung freier Raum übrigbleibt und somit keine größere mechanische Deformation möglich ist. Ein Ansatz, um die Durchdringung bei der Bildung der Netze in solchen supramolekularen Konstruktionen zu vermeiden, könnte die Verwendung von cyclischen Bauelementen sein^[10]. Wegen ihrer kovalenten Verknüpfung wären solche