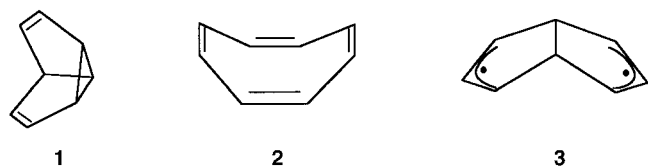


Die Valenzisomerisierung von Cyclooctatetraen zu Semibullvalen**

Obis Castaño,* Luis-Manuel Frutos, Raúl Palmeiro, Rafael Notario, José-Luis Andrés, Roberto Gomperts, Luis Blancafort und Michael A. Robb

Tricyclo[3.2.1.0^{2,8}]octa-2,6-dien oder Semibullvalen (SBV) **1**, ein Isomer von 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (COT) **2**, wurde von Zimmermann und Grunewald isoliert.^[1] Bei -140°C weist diese Verbindung die bislang niedrigste Barriere für die Cope-Umlagerung des Doppelbindungssystems auf. Die Barriere wurde experimentell zu $5.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.^[2] Zur Cope-Umlagerung liegen einige theoretische Studien auf hohem Niveau vor.^[3, 4] Von Martin, Urbanek und Walsh^[5] wurde angegeben, dass COT das Hauptprodukt der thermischen Zersetzung von SBV ist, dessen Bildungswärme zu $\Delta_f H^{\circ}(298 \text{ K}) = 73.6 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt wurde. Dieser Wert liegt nah am experimentellen Wert für COT von $\Delta_f H^{\circ}(298 \text{ K}) = 71.1 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die experimentellen Ergebnisse machen deutlich, dass SBV und COT ähnliche Energien haben und dass COT zwei reversible Valenzisomerisierungen eingeht: Die Isomerisierung bei 100°C liefert Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien^[6] und wurde sorgfältig in anderen Veröffentlichungen untersucht.^[7, 8] Der andere Reaktionsweg wird bei 300°C beobachtet und führt zu SBV. Martin, Urbanek und Walsh postulierten, dass der Mechanismus für die Umsetzung von SBV zu COT *wahrscheinlich* über das Bicyclo[3.3.0.0]octa-2,6-dien-4,8-diyl-Diradikal **3**



[*] Prof. O. Castaño, Dipl.-Chem. L.-M. Frutos, Dipl.-Chem. R. Palmeiro
Departamento de Química Física
Universidad de Alcalá
28871 Alcalá de Henares, Madrid (Spanien)
Fax: (+34) 91-8854763
E-mail: ocastano@iqfr.csic.es

Dr. R. Notario
Instituto de Química Física „Rocasolano“, C.S.I.C.
Serrano 119, 28006 Madrid (Spanien)

Dr. J.-L. Andrés
Vapor Universitario, Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)
Colón 114, 08222 Tarrasa (Spanien)

Dr. R. Gomperts
Silicon Graphics, Inc.
One Cabot Road, Hudson, MA 01749 (USA)

Dr. L. Blancafort, Prof. M. A. Robb
Department of Chemistry, King's College London
The Strand, London WC2R2LS (Großbritannien)

[**] Wir danken den Servicios Informáticos de la Universidad de Alcalá und Silicon Graphics, Inc. (Boston, MA), für die Möglichkeit zur Nutzung ihrer Computereinrichtungen sowie Prof. José-Luis Abboud (Instituto de Química Física „Rocasolano“, C.S.I.C.) und Prof. Julio Álvarez-Builla (Departamento de Química Orgánica, Universidad de Alcalá) für ihre stetige Hilfe. O.C. dankt der Universidad de Alcalá für finanzielle Unterstützung während eines Kurzaufenthalts am King's College London und der D.G.E.S. (Projektnr. PM97-0074).

verläuft, und haben einen schrittweisen Mechanismus für die Reaktion vorgeschlagen. Aus thermochemischen Daten erhielten diese Autoren für die Bildungsenthalpie dieser Zwischenstufe einen Wert von $\Delta_f H^{\circ} = 95 \pm 4 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[9] In ihrer Schlussfolgerung stellten sie jedoch fest, dass die Bildung dieser Zwischenstufe nicht geschwindigkeitsbestimmend für die COT-Umlagerung bei hoher Temperatur ist.

Die Beteiligung des Intermediats **3** an der Valenzisomerisierung von COT zu SBV wurde in einer frühen theoretischen Studie von Iwamura und Morio aufgrund einer Analyse der Symmetrie der Reaktion vorgeschlagen.^[10] Der Übergangszustand, der von COT aus erreicht wird, gehört zur Symmetriegruppe C_2 , während das Produkt SBV nur eine Spiegelebene enthält und C_s -symmetrisch ist. Daraus folgerten die Autoren, dass beide Strukturen über eine weitere, beide Symmetrieelemente enthaltende, C_{2v} -symmetrische Struktur verbunden sein mussten, und postulierten das Intermediat **3**. Zur damaligen Zeit war die Theorie noch nicht weit genug entwickelt, um die Dynamik und den Zusammenhang dieser faszinierenden chemischen Prozesse, die von grundlegender Bedeutung in der modernen Chemie sind, vollständig zu erklären. Mit der Anwendung des Konzeptes der Bifurkation^[11, 12] erhält man jedoch eine logische und stimmige Erklärung für beide chemische Vorgänge, die auf den ersten Blick nichts miteinander zu tun zu haben scheinen.

Wir berichten hier über theoretische Ergebnisse, die die Argumente von Martin, Urbanek und Walsh stützen, wobei allerdings die Potentialenergiehyperfläche für die Umsetzung **1** \rightarrow **2** an einigen Stellen korrigiert wurde. In unserer Studie benutzten wir quantenchemische Methoden hohen Niveaus: die G2-Theorie für die Berechnung der thermochemischen Daten und Multikonfigurations-CASSCF-Rechnungen für die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen SBV und COT. Alle Rechnungen wurden mit den quantenchemischen Programmpaketen Gaussian 94 und Gaussian 98 durchgeführt.^[13]

Um die Möglichkeit eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen SBV und COT zu untersuchen, führten wir für die COT-Isomere, die an der Valenzisomerisierung beteiligt sind, G2(MP2)- und G2-Rechnungen^[14] durch. Uns ist nur ein weiteres Beispiel für die Anwendung von Methoden solch hohen Niveaus an einem System der Größe der hier studierten Moleküle bekannt.^[8] Die berechneten sowie die aus verfügbaren experimentellen Daten ermittelten Bildungsenthalpien von SBV, COT und der Zwischenstufe **3** sind in Tabelle 1 angegeben. Die theoretischen Ergebnisse für SBV und COT liegen innerhalb der experimentellen Fehler-

Tabelle 1. Mit G2(MP2) und G2 berechnete sowie experimentell bestimmte Bildungswärmen [kcal mol^{-1}] bei 298 K für COT **2**,^[a] SBV **1** und das Diradikal **3**.

Methode	COT 2		SBV 1		Diradikal 3	
	G2(MP2)	G2	G2(MP2)	G2	G2(MP2)	G2
Atomisierung	77.2	75.8	77.6	76.1	116.3	115.4
Bindungsspaltung	72.0	71.4	72.9	72.2	–	–
experimentell	71.1 ± 0.3 ^[b]		73.6 ^[c]		95.0 ^[d]	

[a] Ergebnisse aus Lit. [8]. [b] Wert berechnet aus experimentellen Angaben für $\Delta_f H^{\circ}_{\text{liq}}$ und $\Delta_f H^{\circ}_{\text{vap}}$ (siehe Zitate [13, 14] in Lit. [8]). [c] Wert aus Lit. [5]. [d] Abgeschätzter Wert aus Zitat [12] in Lit. [5].

grenze, während die berechnete Bildungsenthalpie für die postulierte Zwischenstufe **3** deutlich vom abgeschätzten Wert abweicht. Dies führte uns dazu, einen alternativen Reaktionsweg zu suchen. Der von uns berechnete $\Delta_f H^0$ -Wert für das Diradikal **3** liegt dabei nah bei dem des Übergangszustands der Valenzisomerisierung von COT zu SBV (Bildungswärme $114 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[5]). Es muss außerdem betont werden, dass dieses Diradikal an einer weiteren COT-Isomerisierung beteiligt ist: an der Umsetzung zu 1,5-Dihydropentalen. Diese und die Umlagerung von Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3,7-dien zu SBV wurden auch in der Publikation von Martin, Urbanek und Walsh^[5] berücksichtigt und werden an anderer Stelle diskutiert werden.

Die Reaktionswege wurden auf dem CASSCF/6-31G(d)-Niveau untersucht. Dabei wurde ein aktiver Raum von 8 Elektronen in 8 Orbitalen benutzt, die stationären Punkte wurden durch analytische Frequenzrechnungen auf dem gleichen Theorieniveau charakterisiert und die Energien mit Single-point-Rechnungen nach der CAS-MP2-Methode korrigiert. Ausgehend von COT konnten wir mit dieser Methode den vorgeschlagenen C_2 -symmetrischen Übergangszustand (TS) lokalisieren. Die berechnete intrinsische Reaktionskoordinate (IRC) in die Richtung von SBV deutet darauf hin, dass dieser Übergangszustand zu einer C_{2v} -symmetrischen Struktur führt, die der von Iwamura und Morio^[10] vorgeschlagenen entspricht. Die C_{2v} -symmetrische Struktur stellte sich jedoch als ein weiterer Übergangszustand heraus. Dieser war in einer früheren, detaillierten Studie zur Cope-Umlagerung von SBV auf verschiedenen theoretischen Niveaus (HF, CASSCF, CASPT2N und DFT (Becke3LYP)) gefunden worden.^[3, 4] Die berechnete Energiebarriere zwischen COT und SBV, die in Abbildung 1 gezeigt ist, entspricht in etwa dem von Martin, Urbanek und Walsh^[5] abgeschätzten Wert.

Somit zeigt unsere IRC-Rechnung, dass die beiden Übergangszustände entlang der Koordinate C_2 -symmetrischer Strukturen miteinander verbunden sind (Abbildung 1). Es kann mathematisch gezeigt werden, dass entlang der IRC eine Bifurkation oder ein Valley-Ridge Inflection (VRI) point liegen muss, also ein Punkt, wo a) die auf den Raum senkrecht zur IRC projizierte Energie-Hesse-Matrix einen Eigenvektor hat, der senkrecht zur Kurve ist und dessen Eigenwert null ist, und b) die Ableitung dieses Eigenwerts entlang der Kurvenrichtung negativ ist. Dies lässt sich einfach anhand des Vorzeichenwechsels des Eigenwerts der Eigenvektoren aus der senkrecht zur IRC-Kurve projizierten Hesse-Matrix verstehen. An den Stellen der Übergangszustände ist jeder Eigenvektor der projizierten Hesse-Matrix ein Eigenvektor der Hesse-Matrix. Die IRC-Kurve beginnt in TS1 entlang des Übergangsvektors, wo alle Eigenvektoren der zur Kurve senkrechten projizierten Hesse-Matrix positive Eigenwerte haben. Bei TS2 ist die Richtung der IRC-Kurve senkrecht zum Übergangsvektor. Somit ist dieser Vektor ein Eigenvektor der zur Kurve senkrechten projizierten Hesse-Matrix, dessen Eigenwert negativ ist. Dieser Eigenwert wechselt also von positiv in TS1 zu negativ in TS2, weshalb der Eigenwert an einem Punkt entlang der Kurve gleich null sein muss. Das ist der einfache Gedanke, der sich hinter dem Theorem von Bolzano verbirgt.

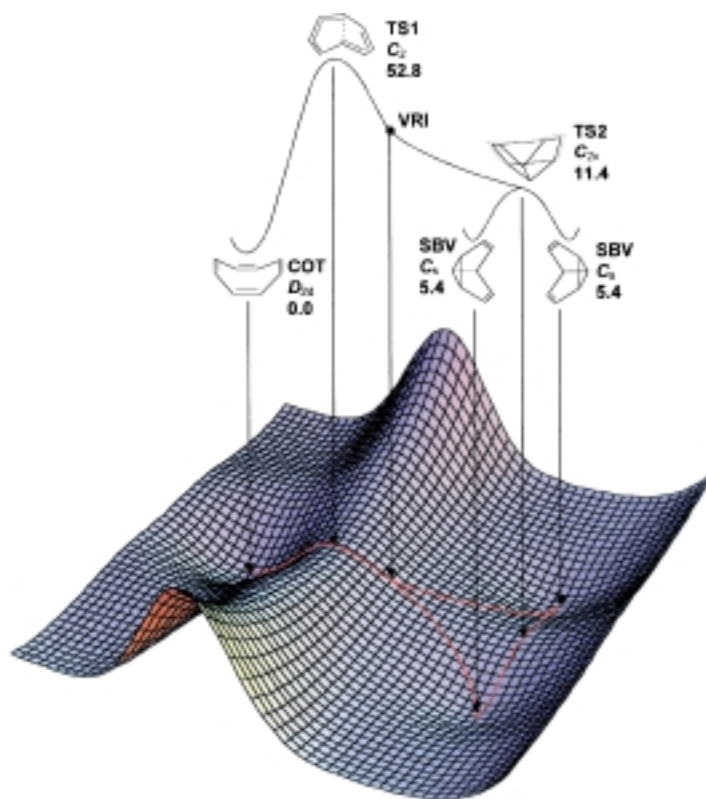


Abbildung 1. Potentialenergiehyperfläche für den Übergang von COT zu SBV über die Übergangszustände TS1 und TS2 und den Bifurkationspunkt VRI. Die angegebenen $\Delta_f H^0(0\text{K})$ -Werte [kcal mol^{-1}] sind bezogen auf COT.

Um den Bifurkationspunkt zu bestimmen, haben wir eine eigens entwickelte Prozedur^[17] in Verbindung mit dem Gaussian-98-Programmpaket benutzt.^[13] In diesem Algorithmus wird die Hesse-Matrix auf den Unterraum senkrecht zur IRC-Kurve projiziert. Um die erforderliche Genauigkeit zu erreichen, wurde die Hesse-Matrix am ersten Punkt der IRC nach jeweils zehn IRC-Punkten erneut analytisch berechnet. So war es möglich, den Umkehrpunkt des fraglichen Eigenvektors zu bestimmen. Dieser Eigenvektor entspricht der nichttotalsymmetrischen Schwingungskordinate der Cope-Umlagerung.

Das System durchläuft also ausgehend von TS1 entlang der IRC C_2 -symmetrischer Strukturen einen VRI-Punkt und erreicht dann einen zweiten Übergangszustand, TS2, der C_{2v} -symmetrisch ist. Von TS2 aus fällt das Molekül in das Minimum für das C_s -symmetrische SBV (Abbildung 1). Somit haben wir mit Hilfe der Bifurkation die Existenz eines „konzertierten Wegs“ für die Valenzisomerisierung von COT zu SBV nachgewiesen. Dieser Reaktionsweg ist mit der entarteten Cope-Umlagerung von SBV verbunden. Darüber hinaus besteht eine intrinsische Beziehung zwischen diesen beiden Vorgängen, die bisher als voneinander unabhängig galten.

Eingegangen am 4. Februar 2000 [Z14651]

- [1] H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 183–186.
- [2] A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2887–2891.

- [3] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1830–1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1760–1763.
- [4] H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921–5929.
- [5] H.-D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5532–5534.
- [6] R. Huisgen, F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 36–38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 83–87.
- [7] J.-L. Andrés, O. Castaño, A. Morreale, R. Palmeiro, R. Gomperts, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 203–207.
- [8] O. Castaño, R. Notario, R. Gomperts, J.-L. M. Abboud, R. Palmeiro, J.-L. Andrés, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4949–4951.
- [9] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, **1976**.
- [10] H. Iwamura, K. Morio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3599–3603.
- [11] M. V. Basilevsky, *Chem. Phys.* **1977**, *24*, 81–89.
- [12] P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theor. Chem. Acta.* **1986**, *69*, 281–307.
- [13] *Gaussian 98, Revision A.6*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., 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, 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. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [14] Die G2(MP2)- und G2-Prozeduren wurden von Pople und Mitarbeitern^[15, 16] eingeführt, um zuverlässige theoretische Voraussagen zu machen. Beide Methoden unterscheiden sich in ihrem Gebrauch von Additivitätsnäherungen, aber sie beruhen beide auf dem QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)-Niveau mit MP2(full)/6-31g(d)-optimierten Geometrien. Skalierte HF/6-31G(d)-Nullpunkts-Schwingungsenergien und Korrekturen höheren Niveaus werden hinzugefügt, um die restlichen Mängel auszugleichen.
- [15] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293–1298.
- [16] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *94*, 7221–7230.
- [17] Diese Prozedur wird an anderer Stelle mit weiteren Beispielen für VRI-Punkte in der Familie der (CH)₈-Isomere beschrieben werden.

Tripeldeckerartige Koordination eines Fulleren-Trianions in [K([18]krone-6)]₃-[η^6, η^6 -C₆₀](η^3 -C₆H₅CH₃)₂ – Einkristall-Strukturbestimmung und magnetische Eigenschaften**

Thomas F. Fässler,* Rudolf Hoffmann, Stefan Hoffmann und Michael Wörle

Professor Hans-Herbert Brintzinger
zum 65. Geburtstag gewidmet

Molekulare Leiter gelten als aussichtsreiche Kandidaten für Hochtemperatursupraleiter, da neben großen Phononenfrequenzen Bänder mit kleiner Dispersion und somit großer Zustandsdichte am Fermi-Niveau (E_F) möglich sind. Als faszinierende Verbindungsklasse erweisen sich die Alkalimetall(A)-Fulleride A₃C₆₀, die Sprungtemperaturen bis 40 K aufweisen.^[1, 2] Die Trianionen des Fulleren C₆₀ spielen eine entscheidende Rolle für das Verständnis der Supraleitfähigkeit und daher ist die Frage nach dem elektronischen Grundzustand von besonderem Interesse. Ein C₆₀-Molekül mit I_h -Symmetrie weist ein dreifach entartetes LUMO mit t_{1u} -Symmetrie auf, welches mit maximal sechs Elektronen besetzt werden kann. In A₃C₆₀-Verbindungen bilden diese Orbitale ein schmales elektronisches Band, welches zur Hälfte mit Elektronen besetzt ist und somit für die metallische Leitfähigkeit verantwortlich ist (Abbildung 1). Die Besetzung des

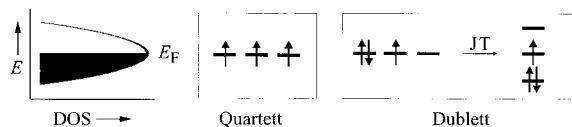


Abbildung 1. Das dreifach entartete HOMO des [C₆₀]³⁻-Ions in I_h -Symmetrie (Mitte) und die resultierende Zustandsdichte (DOS) des entsprechenden halbgefüllten Bandes in K₃C₆₀ (links). Bei Dublettzuständen besteht die Möglichkeit einer Jahn-Teller(JT)-Verzerrung (rechts).

LUMOs von molekularem C₆₀ mit drei zusätzlichen Elektronen lässt energetisch tief liegende Quartett- (⁴A) und Dublettzustände (²H und ²T) erwarten, wobei die Dublettzustände Jahn-Teller-Instabile Systeme sind und eine strukturelle Verzerrung verursachen können (Abbildung 1).^[3–5] Trotz dieser interessanten Befunde, gibt es bis heute keine Einkristall-Untersuchung zur Strukturbestimmung der binären supraleitenden Phasen. Verfeinerungen auf der Basis von

[*] Prof. T. F. Fässler,^[+] R. Hoffmann, S. Hoffmann,^[+] Dr. M. Wörle
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich
Universitätsstraße 6, 8092 Zürich (Schweiz)

[+] Neue Adresse:
Eduard-Zintl-Institut
Hochschulstraße 10, 64289 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166029
E-mail: faessler@ac.chemie.tu-darmstadt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich, vom Schweizerischen Nationalfonds und durch ein Stipendium des BMFT/FCI (S.H.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Heiko Lueken, Aachen, für wertvolle Hinweise und Herrn Prof. Reinhard Nesper, ETH Zürich, für seine Unterstützung.