

Zum systematischen Abbau von Benzol

Paul G. Wentholt*

Stichwörter:

Benzol · Bindungsenergie · Dissoziation · Radikale · Reaktive Zwischenstufen

Seit Gomberg vor über 100 Jahren erstmals über das Triphenylmethylradikal berichtete,^[1] kommt organischen Molekülen mit offener Elektronenschale eine beträchtliche Aufmerksamkeit zu. Angefangen mit der umstrittenen Isolierung eines stabilen Moleküls mit dreibindigem Kohlenstoff führten die seitherigen Entwicklungen auf dem Gebiet über viele Varianten bis hin zu polymeren Polyyradikalen mit 10000 ungepaarten Elektronen.^[2] Zu den interessierenden Eigenschaften der organischen Radikale gehören ihre thermoochemische Stabilität, Molekülstruktur, spektroskopischen Eigenschaften, chemische Reaktivität und elektronische Struktur, einschließlich der Spindichte und magnetischer Eigenschaften.

Hypovalente organische Moleküle gehen aus einer Bindungsdissoziation hervor. Zum Beispiel bilden sich organische Radikale durch homolytische Bindungsdissoziation von Vorstufen mit geschlossener Elektronenschale. Die Spaltung einer weiteren Bindung der Vorstufe (oder die Spaltung einer Bindung im Radikal) führt zur Bildung von Didehydromolekülen wie Carbenen oder Diradikalen. Aus der Bindungsdissoziation in Diradikalen resultieren dann Triradikale, die nach Dissoziation Tetradradikale ergeben und so fort.

Eine Betrachtung der Bindungsdissoziation liefert ein Bild vom Radikalsbildungsmechanismus und kann außerdem die ungewöhnlichen Eigenschaften von Radikalen erklären. Da die Bindungsdissoziation einen Energieauf-

wand erfordert, sind Radikale im Allgemeinen hochenergetische Spezies und können folglich an Reaktionen beteiligt sein, die normalerweise als ungünstig angesehen werden – sofern der Energiegewinn höher ist als der Energieaufwand. Die erhöhte Reaktivität hypovalenter Moleküle folgt daraus, dass die Wellenfunktion offenschaliger Moleküle durch eine Additionsreaktion oder durch Atomabstraktion unter Bildung eines stabileren Radikals stabilisiert wird.

Bei Molekülen mit mehr als einem ungepaarten Elektron können Elektron-Elektron-Wechselwirkungen erheblich zur Stabilisierung des Moleküls beitragen. Bindungsbildungen, die aus direkten Orbitalüberlappungen resultieren, sind stark begünstigt und daher bei allen Polyyradikalen mit niedrigem Spin in Betracht zu ziehen – bis hin zu dem Maße, dass das Molekül nicht mehr als Polyyradikal, sondern als ein verzerrter Zustand mit geschlossener Elektronenschale zu beschreiben ist. In Fällen, in denen keine Bindung erfolgen kann, gewinnen sonst unbedeutende indirekte Wechselwirkungen wie Elektronenaustausch oder Spinpolarisierung einen maßgeblichen Einfluss.

Der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) kommt eine große Bedeutung für das grundlegende Verständnis von Struktur und Reaktivität zu, weshalb die thermoochemischen Eigenschaften organischer Radikale intensiv erforscht wurden. Diese Eigenschaften liefern zum einen Informationen über die Stabilität reaktiver Spezies und geben außerdem Aufschluss über die Effekte, die eine Änderung der Bindungsdissoziationsenergien bewirken. Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluss geometrischer Verzerrungen und elektronischer Wechselwirkungen zu bestimmen,

die in den Reaktanten und Produkten auftreten.

Ein häufig verwendeter Ansatz zur Untersuchung von Bindungsdissoziationsenergien und strukturellen Effekten besteht darin, die Energetik des sequenziellen Abbaus eines organischen Moleküls zu verfolgen.^[3,4] Zum Beispiel untersuchten Ellison und Mitarbeiter 1990 die Energetik der Dissoziation von Ethylen in die einzelnen Atome (Abbildung 1).^[5] Durch Messung der thermoochemischen Eigenschaften der Zwischenstufen, darunter Vinyl- und Acetylenradikale und Vinyliden, wurde die Energetik der Ethylen-Dissoziation entlang aller möglichen Reaktionswege beschrieben. Ähnliche Schemata können für andere einfache Systeme wie Formaldehyd aufgebaut werden, zudem sind einige größere Systeme wie Keten nahezu vollständig bekannt.^[4]

Der Abbau eines viel größeren Moleküls, etwa Benzol, ist ein erheblich komplexerer Vorgang, da prinzipiell sehr viele Reaktionswege möglich sind. Untersuchungen an reaktiven Molekülen, die von Benzol abgeleitet sind, ermöglichen einen Einblick in die ersten Schritte, die auf die Spaltung einer C-H-Bindung folgen. Das durch die Spaltung der ersten C-H-Bindung erzeugte Phenylradikal ist spektroskopisch^[6] wie auch thermoochemisch^[7] gut charakterisiert. Die *ortho*-, *meta*- und *para*-Didehydrobenzole **1**-*o,m,p* („Benz-ine“; Schema 1), die aus dem Bruch einer zweiten Bindung am Benzol hervorgehen, sind ebenfalls sehr gut bekannt. Die thermoochemischen Eigenschaften der Singulett- und Triplett-Zustände wurden bestimmt,^[8,9] und auch IR-spektroskopische Untersuchungen an den *ortho*-^[10] und *meta*-Isomeren^[11] wurden durchgeführt. Die Struktur von *ortho*-Benz-in wurde NMR-spektroskopisch

[*] Prof. P. G. Wentholt
Department of Chemistry
Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)
Fax: (+1) 765-494-0475
E-mail: pgw@purdue.edu

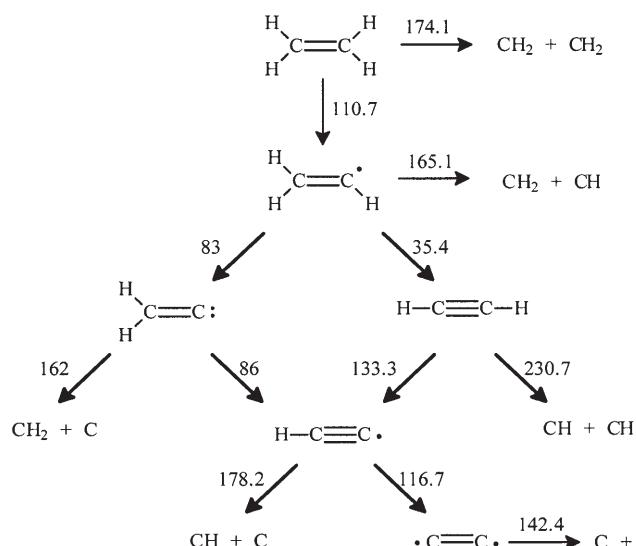
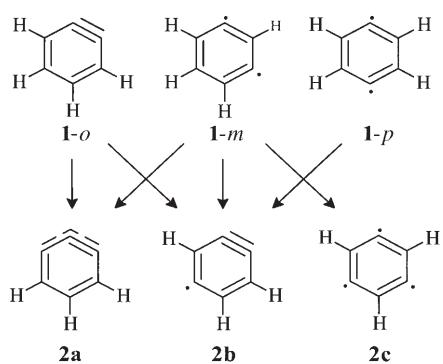


Abbildung 1. Bindungsdissoziationsenergien (kcal mol^{-1}) für den Abbau von Ethylen.^[5] Die Wasserstoffatome wurden zur Vereinfachung weggelassen.



Schema 1. Di- und Tridehydrobenzole.

analysiert.^[12] Somit steht nur noch für das *para*-Isomer **1-p** eine genaue spektroskopische Charakterisierung aus, obwohl hierzu Daten in begrenztem Umfang vorliegen.^[9]

Neuere Untersuchungen^[13–15] konzentrierten sich auf die Eigenschaften der Tridehydrobenzole, die als Triradikale durch Dissoziation einer dritten Bindung an einem Didehydrobenzol erzeugt werden. Wie aus Schema 1 zu ersehen ist, stehen in den Didehydrobenzolen mehrere spaltbare C-H-Bindungen zur Verfügung, insgesamt können aber nur drei Tridehydrobenzole entstehen. Die erste experimentelle Untersuchung eines Tridehydrobenzols bestand in der Bestimmung der Bildungswärme des 1,3,5-Tridehydroisomers **2c** durch Lardin et al.^[13] Aus der für **2c** gemessenen Bildungswärme leitet sich eine Bindungsdissoziations-

energie von $109.2 \pm 5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ an der 5-Position von *m*-Didehydrobenzol ab [Gl. (1)]. Dieser Wert ähnelt dem von Benzol ($112.9 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[1] was auf geringe Wechselwirkungen zwischen dem neu gebildeten Radikalzentrum und der Didehydrobenzoleinheit hinweist.

Zur Erklärung wurde die elektronische Struktur des gebildeten Triradikals herangezogen. Ein Energiediagramm der Molekülorbitale des D_{3h} -symmetrischen **2c** ist in Abbildung 2 gezeigt. In der hoch symmetrischen Struktur enthält das System ein Elektron in einem entarteten Paar von e' -Orbitalen und unterliegt daher einer Jahn-Teller-Verzerrung zu einer C_{2v} -Struktur von geringerer Symmetrie. Es sind zwei Verzerrungen möglich, wobei Rechnungen

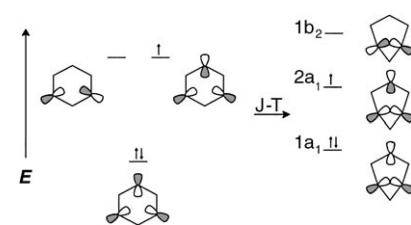
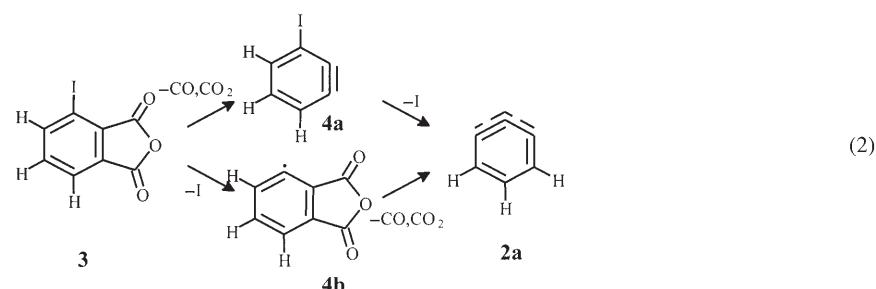
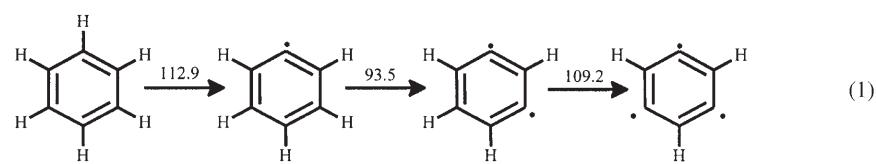


Abbildung 2. Orbitalenergiediagramm für **2c**. Die Orbitale links repräsentieren den D_{3h} -Zustand, die Orbitale rechts den C_{2v} -Zustand, der aus der Jahn-Teller-Verzerrung resultiert.

der elektronischen Struktur den $^2\text{A}_1$ -Zustand als den Zustand geringerer Energie voraussagen. In diesem Zustand befindet sich das ungepaarte Elektron in einem Orbital, das eine antibindende Wechselwirkung mit dem bindenden Molekülorbital der *m*-Didehydrobenzoleinheit eingeht, weshalb nur eine geringe Wechselwirkung besteht.

Sander und Mitarbeiter^[14] berichteten kürzlich über die Bildung des 1,2,3-Tridehydrobenzols **2a** in einer Neonmatrix. Ihre Methode zur Erzeugung des Triradikals beruht auf der Photodissoziation von 3-Iodphthalsäureanhydrid (**3**) [Gl. (2)].

Die Ergebnisse geben Aufschluss über den Mechanismus der Bildung von **2a**. Neben **2a** entstehen bei der Photodissoziation von **3** in der Neonmatrix 3-Iodbenz-in (**4a**) und das Phthalsäureanhydridradikal **4b** [Gl. (2)]. Hingegen reagiert 3-Iodbenz-in, das aus 1,2,3-Triiodbenzol in einer Argonmatrix hergestellt wurde, nicht zum 1,2,3-Triradikal. Dies deutet darauf hin, dass **2a** aus **4b** gebildet wird, obgleich Matrixeffekte nicht auszuschließen sind.



Ein wichtiges und überraschendes Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchungen von **2a** war, dass das Triradikal einen 2A_1 -Grundzustand aufweist,^[14] wohingegen eine neuere rechnergestützte Studie von Cristian et al.^[15] einen 2B_2 -Zustand voraussagt. Der Unterschied zwischen diesen Zuständen lässt sich durch Betrachtung der nichtbindenden Molekülorbitale erkennen (Abbildung 3). Die Eigenschaften der

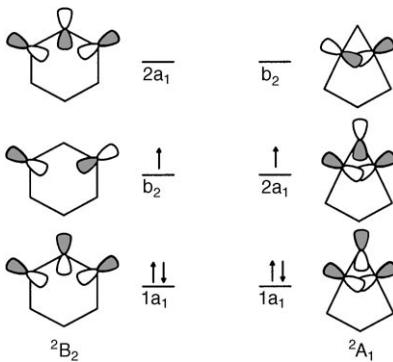


Abbildung 3. Elektronische Struktur der 2B_2 - und 2A_1 -Zustände von 1,2,3-Tridehydrobenzol.

nichtbindenden Molekülorbitale in **2a** erinnern an die des Allylradikals mit bindenden ($1a_1$), nichtbindenden (b_2) und antibindenden ($2a_1$) Orbitalen. Erste Überlegungen deuten auf eine elektronische Struktur hin, die aus zwei Elektronen im bindenden Orbital und der Einfachbesetzung des nichtbindenden Orbitals besteht (Rechnungen zeigen einen nur geringen multikonfigurativen Charakter an).^[14,15] Diese Konfiguration entspricht dem 2B_2 -Zustand, ähnlich dem im Allylradikal. Folglich wäre zu erwarten, dass dieser Zustand von einer „allylischen Stabilisierung“ profitiert, die aus der Delokalisierung der ungepaarten Elektronen herrührt. Aus den Rechnungen wurde zwar geschlossen, dass 2B_2 der Grundzustand des Systems ist, dieser ist jedoch nicht besonders stabilisiert, und die Energieunterschiede zwischen den drei Isomeren von **2** sind gering.^[15]

Die von Sander und Mitarbeitern veröffentlichten IR-spektroskopischen Daten weisen auf das Vorliegen eines 2A_1 -Zustandes hin.^[14] Hierbei besetzt das ungepaarte Elektron das „antibindende“ Molekülorbital $2a_1$. Jedoch ist

die Charakterisierung des $2a_1$ -Orbitals als „antibindend“ irreführend, denn anders als im Allylradikal liegt im Triradikal **2a** eine bedeutende Wechselwirkung zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen vor. Wie Sander et al. zeigten,^[14] besteht demzufolge in beiden elektronischen Zuständen eine erhebliche Abhängigkeit der Energie vom Abstand der Dehydrokohlenstoffatome. Im 2B_2 -Zustand befindet sich das ungepaarte Elektron in einem b_2 -Orbital, das eine antibindende Beziehung zwischen den Dehydrokohlenstoffen eingeht, weshalb dieser Zustand bei längeren C-C-Bindungen bevorzugt ist. Im 2A_1 -Zustand hingegen befindet sich das ungepaarte Elektron in dem Orbital, das an der bindenden Wechselwirkung zwischen den Dehydrokohlenstoffen beteiligt ist, sodass kurze C-C-Bindungen bevorzugt werden. Von Sander und Mitarbeitern durchgeführte Coupled-Cluster-Rechnungen sagen voraus, dass der 2A_1 -Zustand bei einer C-C-Bindungslänge von 1.69 Å die niedrigste absolute Energie hat. Daher ist die bindende Wechselwirkung in **2a** sogar stärker als in *m*-Didehydrobenzol und in **2c**, bei denen die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen ungefähr 2 Å betragen.^[15,16]

In Anbetracht des 2A_1 -Grundzustandes von 1,2,3-Tridehydrobenzol muss die Vorstellung eines durch σ -allylische Wechselwirkung stabilisierten Triradikals verfeinert werden. Anstatt das System als ein allylähnliches Radikal anzusehen, in dem die Elektronen durch Resonanz delokalisiert sind, resultiert die Stabilisierung aus der Delokalisierung des Radikals durch direkte Überlappung von Orbitalen. Geringsstenfalls ist das System als ein *m*-Didehydrobenzol zu beschreiben, dem ein Wasserstoffatom fehlt. Angesichts der zusätzlichen bindenden Wechselwirkungen zwischen den Dehydrokohlenstoffen scheint jedoch das lokalisierte Bild des bicyclischen Radikals **5** sinnvoll, und es könnte tatsächlich eine präzisere Darstellung der vorliegenden Wechselwirkungen sein.

Während moderne theoretische Methoden zwar genaue Beschreibungen der Geometrien und elektronischen Strukturen liefern, sind es letztlich doch die experimentellen Ergebnisse, die

wichtige Eigenschaften der Bindungszustände in einem Molekül aufdecken. Allerdings sind detaillierte experimentelle Studien sehr schwierig, sobald es sich um reaktivere Systeme handelt. Wie kann man Moleküle dissoziieren und trotzdem stabile Spezies erzeugen? Graham und Mitarbeiter berichteten über die bemerkenswerte Erzeugung und Isolierung der cyclischen C₆-Einheit – des Benzols ohne Wasserstoffatome.^[17] Demnach ist es möglich, Benzol in seine einfachsten Bestandteile zu zerlegen. Die Erforschung der zu diesen Spezies führenden Reaktionswege und der im Verlauf auftretenden Intermediate wird zweifellos ihre Fortsetzung finden.

- [1] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *12*, 757.
- [2] A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *Science* **2001**, *294*, 1503.
- [3] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2744.
- [4] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255.
- [5] K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5750.
- [6] A. V. Friderichsen, J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayton, D. E. David, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1977.
- [7] K. M. Ervin, V. F. DeTuri, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9947.
- [8] P. G. Wenthold, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6401.
- [9] P. G. Wenthold, R. R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5279.
- [10] J. G. Radziszewski, B. A. Hess, Jr., R. Zahradník, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52.
- [11] W. Sander, M. Exner, M. Winkler, A. Balster, A. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13072.
- [12] R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347.
- [13] H. A. Lardin, J. J. Nash, P. G. Wenthold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12612.
- [14] S. Venkataramani, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6306.
- [15] A.-M. C. Cristian, Y. Shao, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6581.
- [16] M. Winkler, W. Sander, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10422.
- [17] S. L. Wang, C. M. L. Rittby, W. R. M. Graham, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6032.