CHRISTOPH RÜCHARDT

Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das
Rückgrat der Organischen Chemie, und ihre Grenzen

Einleitung

Fragen der chemischen Bindung gehören heute eigentlich zur Domäne des Theoretikers, des Quantenchemikers. In diesem Aufsatz wird über den Versuch des organischen Chemikers berichtet, auf experimentellem Weg das Phänomen der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung quantitativ zu erfassen und zu interpretieren.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs zeichnen sich vor denen aller anderen Elemente durch ihre große Vielfalt aus. Diese geht so weit, daß traditionell die Chemie der Kohlenstoffverbindungen als Organische Chemie separat von der Anorganischen Chemie behandelt wird. So enthalten von den 6 Millionen im Chemical Abstracts registrierten Stoffen 97% das Element Kohlenstoff [1]. Ursache für diese Sonderstellung ist die einzigartige Fähigkeit der Kohlenstoffatome, fast beliebig mit ihresgleichen sehr fest C – C-Bindungen einzugehen. Dies ermöglicht den Aufbau gerader und verzweigter Ketten sowie einfacher und komplexer Ringstrukturen. In Tabelle 1 sind Bindungsenergien zwischen Wasserstoffatomen in H₂ und zwischen gleichen Elementen in Hydriden der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente verglichen. Die C – C-Bindungsenergie hebt sich von den anderen Bindungsenergien deutlich ab und wird nur durch die der H – H-Bindung übertroffen. Diese kann aber wegen der Einbindigkeit des Wasserstoffs nicht zur Kettenbildung führen. Als Ursache für die geringe Bindungsenergie zwischen Stickstoff-, Sauerstoff- oder Halogenatomen wird die Abstoßungsenergie der an diesen Elementen vorhandenen freien Elektronenpaare angeführt, die bei Kohlenstoff und Wasserstoff fehlen.

In einfachen gesättigten Kohlenwasserstoffen wie dem in Tabelle 1 gezeigten Ethan findet man zwischen den C-Atomen einen Abstand von etwa 153 pm (Bindungslänge). Die Winkel zwischen zwei Bindungen an jedem C-Atom besitzen ziemlich genau 109°, dem Tetraederwinkel entsprechend. Aus der Chemie kleiner Ringverbindungen wissen wir allerdings, daß Bindungswinkel stark deformiert, und Bindungslängen stark gedehnt werden können (s. Abb. 1). Dabei wird natür-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungsdissoziationsenergien zwischen gleichen Elementen in kcal/mol

$ \bar{\text{F}} - \bar{\text{F}} $	$\text{H}\bar{\text{O}} - \bar{\text{O}}\text{H}$	$\text{H}_2\bar{\text{N}} - \bar{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	$\text{H} - \text{H}$
38	51	58	88	104

Abb. 1. Gespannte Ringverbindungen mit deformierten Bindungswinkeln und anormalen Bindungslängen. In Klammern ist die Spannungsenthalpie H_{sp} in kcal/mol angegeben [2]

lich das Energieniveau einer Verbindung stark angehoben, was man als Ringspannung bezeichnet.

Die C–C-Bindung ist neben den in Kohlenwasserstoffen ebenfalls auftretenden C–H-Bindungen wegen ihrer hohen Bindungsenergie die ideale Form der chemischen Energiespeicherung. Es wundert deshalb nicht, daß die Natur in den C–C- und C–H-Bindungen der fossilen Rohstoffe Erdöl und Kohle Sonnenenergie vergangener Jahrtausende speichert. Auch in den nachwachsenden Rohstoffen Holz, Stärke, Cellulose, Eiweiß, Fett findet sich dieses Prinzip verwirklicht. Um so erstaunlicher war es für uns, vor etwa 10 Jahren festzustellen, daß nur wenige und meist qualitative Informationen über Unterschiede in der Bindungsstärke verschieden substituierter C–C-Bindungen bekannt waren und daß diese kaum diskutiert, geschweige denn interpretiert worden waren [3].

Bevor wir uns dieser Frage zuwenden, sei die uns interessierende Bindungsdissoziationsenergie definiert. Die Festigkeit einer Schnur kann man durch Reißversuche feststellen, wie es in Abb. 2 in einem Holzschnitt von Hermann Virl [4] gezeigt wird. Ganz entsprechende Versuche führen wir mit Molekülen zur Bestimmung der Bindungsstärke aus.

Erhitzt man eine organisch chemische Verbindung, so beginnt diese bei einer bestimmten Temperatur unter Spaltung von C–C-Bindungen zu zerfallen. Die Molekularbewegung, strenggenommen unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung, wird so stark, daß die bei den molekularen Stößen übertragene Energie größer ist als die C–C-Bindungsenergie. Es kommt zum Bindungsbruch unter Bildung von 2 Kohlenstoffradikalen. Wir definieren die Enthalpie, die zur Spaltung einer Bindung in Radikale erforderlich ist auf 1 mol bezogen als Bindungsdissoziationsenthalpie H_D . Auf dem Enthalpiediagramm in Abb. 3 ist dar-

Abb. 2. Holzschnitt von Hermann Virl, München

Abb. 3. Reaktionskoordinate der Bindungsdissoziation

gestellt, wie man sich die Abhängigkeit der Enthalpie des Systems von der Dehnung der C – C-Bindung bis zum Bruch vorstellt. Dabei ist entscheidend, daß die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ – die wir messen können – mit der Dissoziationsenthalpie identisch ist. Dies folgt aus dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität und der Kenntnis, daß einfache Dimerisationen von Radikalen ohne Aktivierungsenthalpie in ihrer Geschwindigkeit lediglich durch die Diffusion kontrolliert ablaufen [3]. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und damit H_D können wir aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit k_1 der Dissoziation mit Hilfe der von EYRING entwickelten Gleichung berechnen [1].

$$\ln \frac{k_1}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\ln \frac{k_1}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}.$$

Dabei müssen natürlich die Reaktionsbedingungen und die verwendeten Modellverbindungen garantieren, daß der uns interessierende Dissoziationsprozeß einer Bindung selektiv erfolgt und daß die radikalischen Bruchstücke keine störenden Folgereaktionen (induzierter Zerfall) einleiten. Durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels oder Zugabe bestimmter Reagenzien zum Abfang der radikalischen Molekülbruchstücke läßt sich letzteres erreichen. Eine quantitative Analyse der Reaktionsprodukte und einige weitere Kontrollen sind dabei in aller Sorgfalt durchzuführen.

Zwei der Literatur entnommene Extremfälle in Abb. 4 zeigen die Spannweite des zur Diskussion stehenden Phänomens.

Sowohl in Ethan als auch im sogenannten Gomberg-Dimer in Abb. 4 erfolgt die Bindungsspaltung selektiv an der schwächsten Stelle. Während Ethan erst bei 700 °C zerfällt, dissoziiert das Gomberg-Dimer bereits bei Raumtemperatur. Die Bindungsdissoziationsenthalpien H_D der betroffenen beiden C – C-Bindungen unterscheiden sich um 76 kcal/mol. Auf eine Vergleichstemperatur umgerechnet zerfällt das Gomberg-Dimer demnach 10^{30} mal schneller als Ethan, ein sich unserer Vorstellungskraft entziehender Faktor. Er wird beeindruckend anschaulich,

Abb. 4. Extremfälle der C – C-Bindungsstärke in kcal/mol

wenn wir daran denken, daß der Durchmesser eines Atomkerns (10^{-12} cm) um den Faktor 10^{30} kleiner ist als die Entfernung 1 Lichtjahr (10^{18} cm).

Moses GOMBERG hat das in Abb. 4 abgebildete Dimer 1900 in einer Pionierarbeit hergestellt, dessen leichte Dissoziation in Triphenylmethylradikale nachgewiesen und als erster die Frage nach der Ursache der Stärke von C – C-Bindungen angesprochen. Aber erst die in Abb. 4 vorgenommene Quantifizierung läßt uns voll erstaunen, daß in dem einfachen, vom Chemiker meist ohne viel Überlegen durch einen einfachen Bindungsstrich ausgedrückten Phänomen der Bindung zwischen zwei C-Atomen eine Varianz um den Faktor 10^{30} auftritt, deren Ursache bisher kaum Beachtung geschenkt worden ist. Mit welchen Experimenten können wir diese Frage näher untersuchen? In den vierziger Jahren hat sich bereits Karl ZIEGLER, der von 1925 – 1935 an der Universität Heidelberg tätig war und ihr Ehrendoktor ist, mit diesem Thema in einer Reihe hervorragender Arbeiten befaßt [5]. Als deren Ergebnis machte er qualitativ zwei Faktoren für die starke Variation der C – C-Bindungsstärke verantwortlich:

- 1) Abstoßende Kräfte zwischen den Gruppen im Grundzustand erhöhen dessen Energie und erniedrigen deshalb die Aktivierungsenthalpie der Dissoziation. Im Zuge der Dissoziation lassen die abstoßenden Van-der-Waals-Repulsionen nach wegen der Zunahme des zentralen Bindungsabstands bis zum vollständigen Bruch und wegen der Vergrößerung der Bindungswinkel an den zentralen C-Atomen von ca. 109° im Grundzustand auf ca. 120° in den Radikalen.

Abb. 5. Qualitative Analyse der C – C-Bindungsstärke nach K. ZIEGLER [5]

- 2) Substituenten, die zur Delokalisierung der Einzelelektronen im Radikal fähig sind, stabilisieren die entstehenden Radikale, erniedrigen ihr Energieniveau und erleichtern daher ebenfalls die Dissoziation.

ZIEGLERs experimentelle Basis für diese qualitative Interpretation war der Befund, daß sowohl sperrige Alkylgruppen R (s. Abb. 5) als auch zur Konjugation mit dem Radikalzentrum fähige Gruppen X (= Phenyl oder Cyanid) die thermische Stabilität in einer Reihe von Modellverbindungen erniedrigen [5].

Unser Ziel war es, die qualitativen Aussagen ZIEGLERs mit Hilfe moderner Methoden der Physikalischen Organischen Chemie einer quantitativen Prüfung zu unterziehen. Hierzu mußten folgende Arbeiten durchgeführt werden [1]:

- 1) Die Synthese einer großen Zahl geeigneter Modellverbindungen, die im Temperaturbereich unter $<350^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$ eindeutig und ohne Störreaktionen in Radikale zerfallen.
- 2) Die Ermittlung ihrer Spannungsenthalpie und die der radikalischen Bruchstücke.
- 3) Die Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Thermolyse durch kinetische Messungen.

Die äußerst schwierigen Arbeiten zur Synthese, Reinigung und Strukturbestimmung der teilweise hochgespannten Modellverbindungen sollen hier nicht diskutiert werden.

Definition und Bestimmung der Spannungsenthalpie

Die Normalbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{g})$ einer Verbindung ist definiert als die Enthalpieänderung, die bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen (in deren Standardzustand) bei Standardbedingungen eintritt. Sie kann ein positives (endotherm) oder negatives (exotherm) Vorzeichen tragen.

Es ist lange bekannt, daß sich für normale, ungespannte Kohlenwasserstoffe und ihre einfachen substituierten Derivate die Normalbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{g})$ durch Addition von Gruppeninkrementen in hoher Genauigkeit berechnen läßt [6]. Diese Inkremente sind aus vielen experimentellen Ergebnissen empirisch abgeleitet worden. Die auf diesem Weg erhältlichen Rechenwerte der Bildungsenthalpie ΔH_f^N nennt man Normwerte; sie definieren den ungespannten Energieinhalt einer Verbindung. Ein Beispiel für die Berechnung von ΔH_f^N findet sich in Abb. 6.

Treten in einer Verbindung starke Abweichungen in den Bindungslängen, Bindungswinkeln, oder den sogenannten Torsionswinkeln von den normalen

	kJ/mol	
$3 \times C - (H)_3C$	$= -126,54$
$1 \times C - (H)_3C_2$	$= -20,71$	
$1 \times C - (H)C_3$	$= -7,95$	
1 gauche Ww	$= +3,70$	
ΔH_f^N	$= -151,1$	
$\Delta H_f^0(\text{exp})$	$= -152,7$	Normwert

Abb. 6. Berechnung der Bildungsenthalpie von 2-Methylbutan aus Gruppeninkrementen [6]

Werten auf oder kommt es zu Van-der-Waals-Abstoßung zwischen Gruppen im Molekül, die nicht direkt miteinander verbunden sind, so bezeichnet man dies als *Spannung*. Die tatsächliche Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ ist dann gegenüber dem Normwert um einen bestimmten Betrag verringert, den man Spannungsenthalpie H_{sp} nennt.

$$H_{sp} = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_f^N.$$

Um die uns interessierende Spannungsenthalpie zu ermitteln, benötigt man daher $\Delta H_f^0(g)$ und ΔH_f^N . Die Berechnung des Normwertes aus Inkrementen ist problemlos. Die Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ selbst bestimmt man auf zwei Methoden:

- 1) Experimentell thermochemisch durch Verbrennungscalorimetrie und Messung von Schmelzenthalpie und Verdampfungsenthalpie. Es war kein leichtes Unterfangen, in einem organisch-chemischen Laboratorium diese, höchste Präzision verlangenden thermochemischen Methoden einzuführen. Aus der Verbrennungsenthalpie erhält man durch Berücksichtigung der Bildungsenthalpie der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser die Normalbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$.
- 2) Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Bildungsenthalpie und damit von H_{sp} bieten empirische molekulare Kraftfeldrechnungen [7], die in unserem Laboratorium unter der Leitung von Dr. H.-D. BECKHAUS durchgeführt werden.

Diese Methode basiert auf einem ursprünglich von WESTHEIMER vorgeschlagenen Konzept eines mechanischen Molekülmodells: Jedes Molekül wird als Summe von Massen, den Atomen, angesehen, die durch Federn, die Bindungen, verbunden sind. Es kann daher durch die Gleichungen der klassischen Mechanik beschrieben werden. Die zusätzliche Einführung von Potentialfunktionen für nicht-bindende Van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen sowie die Anpassung aller Gleichungsparameter an eine möglichst große Zahl experimenteller Daten führt schließlich zu einem empirischen Kraftfeld.

Tabelle 2. Vergleich experimentell gemessener und durch Kraftfeldrechnungen berechneter Spannungsenthalpien H_{sp} in kcal/mol

	$\begin{array}{c} \text{t. But} \\ \diagdown \\ \text{CH} -)_2 \\ \diagup \\ \text{t But} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C} -)_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{t But} \\ \\ \text{CH} -)_2 \\ \text{meso} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{1-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{t. But} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} -)_2 \\ \\ \text{1-C}_4\text{H}_9 \end{array}$
$\Delta H_f^\circ (\text{c})$	-77.6 ± 0.7	-98.64 ± 0.44	-33.4 ± 0.7	-136.5 ± 0.8
ΔH_{sub}	17.75 ± 0.13	27.0 ± 0.50	$30.1^{\text{a)}$	$52.8^{\text{a)}$
$H_{sp}(\text{exp})$	66.3 ± 0.7	35.0 ± 0.7	17.8	$22.4^{\text{c)}$
$H_{sp}(\text{MM2})$	65.5	34.8	$15.1^{\text{b)}$	$22.3^{\text{c)}$

a) Verdampfungsenthalpie abgeschätzt

b) Kraftfeld MM2-erweitert auf Alkylbenzole⁸⁾

c) für p-t-Butyl korrigierter Wert

Bei diesen Kraftfeldrechnungen wird eine sterische Energie E der Moleküle definiert, die für die Spannungsenthalpie verantwortlich ist. Sie wird durch folgende Gleichung mit einem Energie-Minimierungsverfahren erhalten:

$$E = E_S + E_\Theta + E_{\text{VdW}} + E_\omega = \text{sterische Energie}$$

 E_S = stretching energy E_Θ = bending energy E_{VdW} = Van der Waals interaction energy E_ω = torsional energy

Zu dieser sterischen Energie, die der Summe der sterischen Wechselwirkungen entspricht, wird ein Basiswert addiert, welcher die Bindungsenergie und Wärmekapazität berücksichtigt. Er ergibt sich wieder als Summe von Gruppeninkrementen. Die Summe aus sterischer Energie und Basiswert ist die Normalbildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(\text{g})$. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist heute ausgezeichnet. Dies zeigt der Vergleich experimentell gemessener und durch Kraftfeldrechnungen ermittelter Bildungsenthalpien in Tab. 2. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich um die höchst gespannten, uns verfügbaren Verbindungen handelt, deren Spannung weit außerhalb des Parametrisierungsbereiches der Kraftfeldmethode liegt.

Reaktionskinetik und Aktivierungsenthalpie

Voraussetzung für die sinnvolle Durchführung kinetischer Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten ist die Ausführung von Produktanalysen. Dies wur-

Abb. 7. Kinetische Messung durch gaschromatographische Konzentrationsbestimmung

de in allen einschlägigen Beispielen mit Hilfe der Gaschromatographie und deren Kopplung mit der Massenspektroskopie durchgeführt. Es wird daher nur über Beispiele berichtet, deren einheitlicher, thermischer Zerfall unter Spaltung einer bestimmten CC-Bindung auf diesem Wege belegt ist und deren Folgechemie das kinetische System nicht stört. Für die Messungen wurden verschiedene experimentelle Methoden verwendet und auf ihre Übereinstimmung hin geprüft [1]. In Abb. 7 wird eines der Verfahren übersichtlich beschrieben:

Eine Lösung der thermolabilen Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel wird unter Stickstoff auf 10–15 abgeschmolzene Ampullen verteilt. Diese werden gleichzeitig in einen Hochtemperaturthermostat eingeführt und kurz thermostatisiert. Dann werden die Ampullen nacheinander zu definierten Zeiten entnommen, schnell abgekühlt und gaschromatographisch auf ihren Restgehalt an thermolabiler Verbindung analysiert. Aus den Konzentration/Zeit-Wertepaaren errechnet man unter Einschluß einer statistischen Fehleranalyse die Geschwindigkeitskonstante k 1. Ordnung. Aus 5–8 Messungen von k über einen Temperaturbereich von etwa 50°C berechnet man mit Hilfe der eingangs erwähnten Eyring-Gleichung – wieder mit statistischer Fehleranalyse – die Aktivierungsenthalpie und -entropie.

Ergebnisse

Als erstes sei eine Reihe thermolabiler, symmetrischer Alkankohlenwasserstoffe betrachtet, deren zentrale schwächste Bindung zwei quaternäre C-Atome

Abb. 8. Beziehung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ (300°C), der Thermolyse bzw. der Temperatur, bei der die Halbwertszeit des Zerfalls 1 Std ist, $T_{\tau/2=1 \text{ h}}$ (°C), und der Spannungsenthalpie H_{sp} [9]

verbindet (C_q-C_q-Reihe). Trägt man die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}$ (300°C) gegen H_{sp} , die Spannungsenthalpie im Grundzustand auf, so ergibt sich eine außergewöhnlich und unerwartet gute lineare Beziehung zwischen diesen Größen (s. Abb. 8). Der Korrelationskoeffizient $r = -0,99$.

Mit Hilfe der mittleren Aktivierungsentropie $\bar{\Delta S}^{\ddagger} = 15$ e. u. in dieser Reihe läßt sich aus dem Achsenabschnitt $\Delta H^{\ddagger} (H_{sp} = 0) = H_D = 71$ kcal/mol für den ungespannten Vertreter dieser Reihe ermitteln in völliger Übereinstimmung mit den bekannten Literaturwerten [1]. Zwei Aspekte dieser Analyse bedürfen einer kurzen Diskussion:

- 1) Es fällt auf, daß die Korrelation der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ (300°C) besser ist als die der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ (Meßtemperatur), obwohl $\Delta S^{\ddagger}$ innerhalb dieser Reihe zwischen 7 und 26 e. u. schwankt [9]. Die Ursache hierfür sei nur kurz angedeutet. Die Temperaturabhängigkeit von

$\Delta H^\ddagger$ ist stärker als die von $\Delta G^\ddagger$, die durch das $T\Delta S^\ddagger$ -Glieder in der Eyring-Gleichung weitgehend kompensiert ist [10]. Die H_{sp} -Werte beziehen sich auf 25°C, die $\Delta H^\ddagger$ -Werte auf die jeweilige Meßtemperatur, die $\Delta G^\ddagger$ -Werte auf 300°C.

- 2) Die Steigung der Korrelation in Abb. 8 ist $-0,64$ und nicht -1 , wie man erwartet hätte, wenn im Zuge der Dissoziation die Spannung in den Radikalen völlig verschwunden wäre.

Abb. 9. Reaktionskoordinate des thermischen Zerfalls einer gespannten Verbindung $R-R$

Betrachtet man die schematische Reaktionskoordinate in Abb. 9, so erhebt sich die Frage, ob die für die geringere Steigung in Abb. 8 verantwortliche Restspannung noch in den Radikalen verbleibt ($H_{sp}^{R\cdot}$) oder ob im Zuge der Dissoziation eine durch höhere Spannung ausgezeichnete Aktivierungsbarriere $\Delta H_{Rek}^\ddagger$ zu überwinden ist. Diese müßte dann natürlich auch bei der Umkehrreaktion, der Radikalrekombination überschritten werden.

Zur Klärung dieser Frage wurden drei Wege beschritten:

- 1) Die Restspannung in den Radikalen läßt sich durch Kraftfeldrechnungen für die Radikale [11] oder für die entsprechenden Wasserstoffverbindungen $R^1R^2R^3CH$ als Modell berechnen. Trägt man in Abb. 10 die $\Delta G^\ddagger$ (300°C)-Werte der Thermolyse gegen die nun berechenbare Änderung der Spannungsenthalpie im Zuge der Reaktion D_{sp} auf, so findet man eine noch bessere Korrelation ($r = -0,998$) mit der Steigung $-0,91$, die sich also dem Idealwert -1 bereits nähert. Dies spricht – innerhalb der Fehlergrenze des erwähnten Kompensationseffekts – dafür, daß die Rekombination der in dieser Reihe erzeugten Radikale keine Enthalpiebarriere besitzt.

Abb. 10. Thermolyse der Kohlenwasserstoffe $R-C(CH_3)_3$

$$D_{sp}^* = H_{sp}(RR') - H_{sp}(RH) - H_{sp}(R'H) \quad [12]$$

- 2) Um dies direkt experimentell zu prüfen, hat Herr KAISER in unserem Laboratorium die Geschwindigkeit der Rekombination von Triethylmethylradikalen durch produktaufgelöste ESR-Spektroskopie gemessen und festgestellt, daß k_{dim} zwischen 290 und 400 K in Dodecan unabhängig von der Temperatur mit gleicher Geschwindigkeit, der der Diffusion verläuft (s. Abb. 11).

Dies bestätigt das Fehlen einer Aktivierungsbarriere der Rekombination. Die festgestellte Selektivität zwischen den konkurrierenden Terminationsreaktionen, der Dimerisation und der Disproportionierung muß demnach entropiekontrolliert sein.

In der Literatur sind einige noch stärker sperrige Radikale beschrieben, deren ESR-Spektren über längere Zeit beobachtet werden können und deren Dimerisation demnach relativ langsam eintritt.

Für das Di-tert.-butylmethyl-Radikal hat Herr KAISER in jüngsten Messungen $\Delta H^\ddagger \approx 13$ kcal/mol gefunden, während Triisopropyl-methylradikale

Kinetische ESR-Spektroskopie:

$$k_{\text{dim}} (290-400 \text{ K}) \sim 1.0 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{dis}} (290-400 \text{ K}) \sim 17 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

H.-D. Beckhaus u. J. Kaiser, 1980

Abb. 11. Geschwindigkeit der Dimerisation von Triethylmethylradikalen durch produkt-aufgelöste ESR-Spektroskopie [13]

nach Angaben der Literatur nicht mehr dimerisieren. Das hypothetische Dimer, Hexaisopropylethan ist nach Kraftfeldrechnungen instabil, es sollte exotherm in Radikale dissoziieren. Hier ist also die Grenze der Möglichkeit, C-C-Bindungen auszubilden, erreicht.

- 3) Besonders klare Aussagen über die Reaktionskoordinate von homolytischer C-C-Bindungsspaltung und Radikalrekombination wurden aus der thermochemischen und kinetischen Untersuchung von 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitril möglich [14] (s. Abb. 12).

Die beiden Diastereomeren dieser Verbindung unterscheiden sich nach Kraftfeldrechnungen in ihrer Bildungsenthalpie um 1,2 kcal/mol. Experimentell bestimmt man einen Unterschied $\Delta\Delta H = 1,3 \pm 0,1$ kcal/mol, wenn man das sich durch Dissoziation und Rekombination einstellende Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen mißt.

Die Aktivierungsenthalpien der Thermolyse der beiden Diastereomeren unterscheiden sich um fast den gleichen Betrag ($\Delta\Delta H^\ddagger = 1,9$ kcal/mol). Sie stimmen ausgezeichnet mit der ESR-spektrographisch gemessenen Dissoziationsenthalpie $\Delta H_{\text{Diss.}} = 31,1$ kcal/mol überein. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verläuft die Rekombination der Radikale demnach auch in diesem System ohne Aktivierungsenthalpie, obwohl es sich um gut durch Konjugation stabilisierte Radikale handelt.

Mit der quantitativen Analyse der sterischen Grundzustandseffekte auf die C-C-Bindungsstärke war der Weg zum Studium der radikal-stabilisierenden Substituenteneffekte offen.

Abb. 12. Kinetik und Thermochemie des thermischen Zerfalls der diastereomeren 2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbernsteinsäuredinitrile [14]

Besonderes Interesse verdient dabei der Einfluß α -ständiger Phenylreste. Als Modellverbindungen dienten hierfür 1,2-Diphenyl-tetraalkylethane.

Auch für diese Verbindungsklasse existiert eine gute Korrelation zwischen $\Delta G^\ddagger$ (300°C) der Thermolyse und der Grundzustandsspannung H_{sp} [15], die zusammen mit der Korrelation aus Abb. 8 in Abb. 13 gezeigt wird.

Aus der Feststellung, daß die Steigung $\alpha = -0,64$ mit der in der rein aliphatischen Reihe gemessenen identisch ist, kann man schließen, daß der sterische Grundzustandseffekt in beiden Reihen gleich wirksam ist.

Die sich in kleineren $\Delta G^\ddagger$ -Werten ausdrückende geringere thermische Stabilität der phenylsubstituierten Reihe gestattet die Berechnung der Stabilisierungsenergie der entstehenden tert.-Benzylradikale. Aus der Differenz der Achsenabschnitte der beiden Korrelationen in Abb. 13 ergibt sich bei Berücksichtigung der etwas unterschiedlichen Aktivierungsentropien in den beiden Reihen [15] eine Resonanzenergie von $9,0 \pm 1,1$ kcal/mol in Einklang mit Literaturwerten [15].

Die Variation der Aktivierungsentropien innerhalb einer Verbindungsklasse und zwischen den verschiedenen Verbindungsklassen kann semiquantitativ ver-

Abb. 13. Thermolyse der 2,3-Diphenyl-tetraalkylethane [15]

standen werden, wenn man die Freiheitsgrade der inneren Rotationen im Grundzustand und in den gebildeten Radikalen vergleicht. Hierfür ist es eine große Hilfe, daß es mit der Kraftfeldmethode möglich ist, Rotationsprofile um einzelne Bindungen vorauszusagen. Der Vergleich mit NMR-spektroskopisch bestimmten Rotationsbarrieren ist dabei erfreulich gut [16].

Damit ist die quantitative Trennung von sterischen Grundzustandseffekten und radikalstabilisierenden Resonanzeffekten auf die C – C-Bindungsstärke gelungen und ein klassisches, seit der Zeit GOMBERGs diskutiertes Problem einer Lösung zugeführt.

In entsprechender Weise, wenn auch nicht in allen Fällen so komplett, wurden die Resonanzenergien für eine Reihe weiterer Radikale ermittelt, die in Abb. 14 aufgeführt sind. Dabei scheint es sich zu bestätigen, daß mehrere konjugierende Substituenten im allgemeinen eine additive radikalstabilisierende Wirkung ausüben.

$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	0	$\text{R}-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	9,1
$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	8,9	$\text{N}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \triangle \\ \triangle \end{smallmatrix}$	8,5
$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	~ 12	$\triangle-\dot{\text{C}}-\triangle$	3,2
$\text{N}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	5,5	$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	10,5
$\text{CH}_3\text{O}-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	~ 1,5	$\text{CH}_3\text{OCO}-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	~ 3,5
$\text{CH}_3\text{OCO}-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$	~ 3,5	$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$	~ 16,5

Abb. 14. Resonanzenergien von Radikalen (kcal/mol)

Strukturen

Im Rahmen dieser Arbeit drängt sich natürlich die Frage auf, welchen Einfluß die Spannung der Moleküle auf ihre Strukturparameter hat. Wie groß sind die Abweichungen in den Bindungswinkeln und Bindungslängen vom Normwert 109° bzw. $154,3 \text{ pm}$? Das experimentelle Studium dieser Frage durch Kristallstrukturanalyse ermöglicht zudem eine harte Prüfung der Kraftfeldrechnungen mit dem Kraftfeld MM2 von ALLINGER. Aus den Kraftfeldrechnungen werden nämlich nicht nur Bildungsenthalpien, sondern auch präzise Strukturdaten vorausgesagt. Zur Diskussion seien im folgenden nur wenige Beispiele angeführt:

Abb. 15. Struktur von meso-3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan durch Kristallstrukturanalyse (H. J. LINDNER, Darmstadt) und Kraftfeldrechnung (MM2-Werte in Klammern)[17]. $H_{\text{sp}} = 35 \text{ kcal/mol}$

Die Struktur von meso-3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan ($H_{sp} = 35$ kcal/mol) zeigt eine stark gedehnte zentrale C–C-Bindung. Auch die weiteren, von den zentralen C-Atomen ausgehenden Bindungen sind elongiert. Die Übereinstimmung der experimentell gemessenen Werte mit denen der Kraftfeldrechnung ist erstaunlich gut. Während die Bindungswinkel und Torsionswinkel im Zentrum weitgehend normal sind, findet man an den α -C-Atomen der Seitenketten stark vergrößerte Winkel. Dies führt offenbar besonders wirkungsvoll zu einer Verringerung intramolekularer Van der Waals-Abstoßungen.

Verhindert man diese Möglichkeit der Winkelaufweitung durch Wahl eines starren polycyclischen Restes in Kombination mit Methylgruppen im noch stärker gespannten 2,3-Diadamantyl-2,3-dimethylbutan [H_{sp} (korr.) = 42,1 kcal/mol], so findet man im Zentrum des Moleküls drei benachbarte, auf 164 pm gedehnte Bindungen. Dies entspricht nach PAULING einer Bindungsordnung von 62%. In diesem Beispiel sind auch die zentralen Bindungs- und Torsionswinkel stärker deformiert.

Abb. 16. Struktur von meso-2,3-Diadamantyl-2,3-dimethylbutan durch Kristallstrukturanalyse (K. PETERS und H.-G. v. SCHNERING, Stuttgart) und Kraftfeldrechnung (MM2-Werte in Klammern)

Mit dieser Erfahrung kann man auch verstehen, daß Hexacyclopropylethan, im Gegensatz zum bereits als nicht existenzfähig eingestuften Hexaisopropylethan, stabil und gar nicht abnorm gespannt oder deformiert ist (s. Abb. 17).

Die zentrale Bindungslänge ähnelt der des Hexaethylethans; die Spannung ist, nach Korrektur für die Spannung von 6 Cyclopropanringen, sogar kleiner. Der Grund dafür liegt in den auf über 124° aufgeweiteten Bindungswinkeln an den α -C-Atomen der Cyclopropanringe. Diese werden durch die kleinen Innenwinkel erzwungen und führen – wie oben bereits erkannt – zu reduzierter Van der Waals-Abstoßung zwischen den Seitenketten. Die Propellerstruktur der Mole-

Hexacyclopropylethan [H_s (korrig) = 179 kcal/mole] (exp)

Hexaethylethan [H_s = 32 kcal/mole] (MM2)

Abb. 17. Kristallstrukturanalyse von Hexacyclopropylethan (K. PETERS und H.-G. v. SCHNERING, Stuttgart) und Vergleich mit Hexaethylethan (MM2-Rechenwerte [1, 18])

Abb. 18. Zusammenhang zwischen der zentralen C-C-Bindungslänge und der Spannungsenthalpie H_{sp} hexasubstituierter Ethane (MM2-Rechenwerte)

küle vermag dabei durchaus ästhetische Gefühle zu wecken. Es wird verständlich, warum das nahe verwandte Hexaisopropylethan nicht beständig ist (s. o.).

Ganz entsprechende Deformationen findet man in der Reihe der phenylsubstituierten Verbindungen [19].

Lassen Sie mich zum Schluß noch mit einem Bild die Frage aufgreifen nach dem Zusammenhang zwischen Bindungslänge, Spannungsenthalpie und Bindungsenthalpie (s. Abb. 18).

Es stellt sich heraus, daß für verschiedene Verbindungsklassen sehr unterschiedlicher thermischer Stabilität eine gemeinsame mehr oder weniger lineare Beziehung zwischen der Bindungslänge und der Grundzustandsspannung H_{sp} besteht. Die Bindungslänge wird demnach ausschließlich durch die Grundzustandsspannung und nicht durch die radikalstabilisierende Wirkung der Gruppen bestimmt. Die deutliche Streuung der Punkte auf dem Diagramm ist dadurch verursacht, daß nur ein gewisser Anteil der Gesamtspannung zur Dehnung der zentralen Bindung führt. Dieser Anteil ist natürlich selbst in den hier bearbeiteten $C_q - C_q$ -Systemen verschieden, je nach der Möglichkeit, der Spannung durch Winkeldeformation auszuweichen. So kommt es, daß die schwächsten zentralen Bindungen in den Tetraphenylethanen sogar die kürzesten sind, weil die flachen Phenylringe die besten Möglichkeiten der Winkeldeformation bieten.

Die hier vorgestellte Analyse hatte das Ziel, einen tieferen Einblick in ein grundlegend wichtiges Phänomen der Natur zu bekommen. Hat sie darüber hinaus Bedeutung? Ich möchte einige wenige Punkte hierzu anführen.

Thermolabile Verbindungen sind in der Regel Radikalgeneratoren und daher Initiatoren für Kettenreaktionen, zu denen eine Reihe technischer Prozesse gehören. Die hier vorgenommene Analyse gestattet es, selektiv für einen bestimmten Temperaturbereich Kohlenstoffinitiatoren auszuwählen. Einzelne Verbindungen werden für Vernetzungsreaktionen technisch genützt. Das hier behandelte Problem der thermischen Bindungsspaltung kann auch für das Verständnis der Crack-Prozesse ebenso nützlich sein wie für die heute wieder aktuell werdende Rohstoffgewinnung durch Kohlepyrolyse [20].

Neben diesen anwendungsorientierten Beziehungen sehe ich in der Prüfung der Kraftfeld-Rechenverfahren im Rahmen dieses Arbeitsprogramms ein allgemein wichtiges Resultat. Es hat sich gezeigt, daß das Kraftfeld MM2 offenbar weit über den eigentlichen Parametrisierungsbereich hinaus hervorragende Voraussagen von Bildungswärmen und Strukturdaten ermöglicht. Und das nicht nur bei reinen Kohlenwasserstoffen, sondern auch bei substituierten Verbindungen. Der Übertragung der Kraftfeldmethode auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen ist in Zukunft mit Sicherheit besondere Bedeutung zuzumessen.

Mein Dank gilt den an den eigenen Arbeiten beteiligten Mitarbeitern, insbesondere Dr. H.-D. BECKHAUS, den Kollegen, die bereitwillig Kristallstrukturanalysen für uns ausführten, Prof. H. J. LINDNER, Dr. K. PETERS und Prof. H.-G. v. SCHNERING, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

1. MAUGH II T H (1983) Science 220:293
2. GREENBERG A, LIEBMANN J F (1978) Strained Organic Molecules. Academic Press, New York
3. RUCHARDT C, BECKHAUS H-D (1980) Angew Chem 92:417; Angew Chem Int Ed Engl 19:429
4. Hermann VIRL (1903 – 1958) München. Der Autor dankt Frau Friedel Viri-Gath für die Genehmigung der Abbildung
5. ZIEGLER K (1949) Angew Chem 61:168
6. SCHLEYER P v R, WILLIAMS J E, BLANCHARD K R (1970) J Am Chem Soc 92:2377
7. Verwendet wurde das Kraftfeld MM2 von ALLINGER, teilweise durch zusätzliche Parameter ergänzt; ALLINGER N (1976) In: Advances in Physical Organic Chemistry, GOLD V, BETHELL D (Hrsg), Vol 13, S 2; ALLINGER N, BURKERT U (1982) Molecular Mechanics. ACS-Monograph 177, Washington DC; s. a. OSAWA E, MUSSO H (1983) Angew Chem 95:1
8. BECKHAUS H-D (1983) Chem Ber 116:86
9. WINIKER R, BECKHAUS H-D, RUCHARDT C (1980) Chem Ber 113:3456
10. BENSON S W (1976) Thermochemical Kinetics, 2. Aufl, S 21. Wiley, New York
11. HELLMANN S, BECKHAUS H-D, RUCHARDT C (1983) Chem Ber 116:2238
13. KAISER J (1980) Diplomarbeit Universität Freiburg
14. ZAMKANEI M, KAISER J H, BIRKHOFFER H, BECKHAUS H-D, RUCHARDT C (1983) Chem Ber 116:3216
15. KRATT G, BECKHAUS H-D, RUCHARDT C (1984 im Druck) Chem Ber
16. BECKHAUS H-D, RUCHARDT C, ANDERSON J E (1982) Tetrahedron 38:2299
17. BECKHAUS H-D, HELLMANN G, RUCHARDT C, KITSCHKE B, LINDNER H J, FRITZ H (1978) Chem Ber 111:3764
18. BERNLOHR W, BECKHAUS H-D, PERTERS K, v SCHNERING H-G, RUCHARDT C (1984) Chem Ber 117:1013
19. KRATT G, BECKHAUS H-D, LINDNER H J, RUCHARDT C (1983) Chem Ber 116:3235
20. a. STRANGES A N (1983) J Chem Educ 60:617
b. PETRAKIS L, GRANDY D W (1983) Free Radicals in Coals and Synthetic Fuels. Elsevier, Amsterdam