

gelöst und nach dem Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert (SHELX-97).^[21] Die Besetzungsfaktoren der Cs-Atome in **1** wurden unter der Annahme verfeinert, daß die Gesamtanzahl der Cs-Atome entsprechend chemischen Analysen und dem Ladungsausgleich in der Zelle 8 beträgt. Die Restelektronendichtesignale entsprechen keiner chemisch vernünftigen Position.

$\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ **1**: rote Prismen der Größe $0.24 \times 0.54 \times 0.60$ mm, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $Z=4$, $a=19.226(2)$ Å, $\alpha=89.52(1)^\circ$, $V=7106(1)$ Å³, $\rho_{ber}=4.216$ g cm⁻³, $\mu=30.108$ mm⁻¹, 6076 gemessene Reflexe, 3550 davon unabhängig, min./max. Transmission 0.579/1.421, 237 Parameter, $R(F)=0.0399$ und $R_w(F^2)=0.0608$ für 1840 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, Restelektronendichte 1.73 e Å⁻³.

$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ **2**: rote Prismen der Größe $0.15 \times 0.22 \times 0.24$ mm, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $Z=4$, $a=18.969(4)$ Å, $\alpha=89.35(2)^\circ$, $V=6824(2)$ Å³, $\rho_{ber}=4.172$ g cm⁻³, $\mu=30.475$ mm⁻¹, 4727 gemessene Reflexe, 3250 davon unabhängig, min./max. Transmission 0.776/1.225, 217 Parameter, $R(F)=0.0336$ und $R_w(F^2)=0.0546$ für 1600 Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, Restelektronendichte 1.62 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-407788 und -407787 angefordert werden.

Eingegangen am 4. November 1997 [Z11120]

Stichwörter: Cluster • Cyanide • Festkörperstrukturen • Rhenium

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1986**, S. 941–943.
- [2] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283–391.
- [3] J. F. Kegg, F. D. Miles, *Nature* **1936**, *137*, 577–578.
- [4] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [5] D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, D. B. Tippin, D. H. Leschnitzer, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 99–103.
- [6] K. A. Hofmann, F. Höchtl, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 1149–1151.
- [7] K. A. Hofmann, H. Arnoldi, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 339–344.
- [8] J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3412–3418.
- [9] T. Iwamoto, T. Miyoshi, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 292–295.
- [10] Yu. V. Mironov, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, N. V. Podberezkaya, O. V. Shishkin, Yu. T. Struchkov, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3171–3173.
- [11] N. G. Naumov, A. V. Virovets, N. V. Podberezkaya, V. E. Fedorov, *Zh. Strukt. Khim.* **1997**, *38*, 1020–1026.
- [12] H. Imoto, N. G. Naumov, A. V. Virovets, T. Saito, V. E. Fedorov, *Zh. Strukt. Khim.* **1998**, im Druck.
- [13] M. Laing, P. M. Kiernan, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 221–222.
- [14] Y. V. Mironov, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Z. Krist. New Crystal Structures* **1997**, *212*, 308.
- [15] V. P. Fedin, M. R. G. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *Polyhedron* **1996**, *15*, 485–488.
- [16] Das Anion $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ist kinetisch sehr stabil und unterliegt keiner Inversion oder Eliminierung von CN-Liganden. Alle bekannten $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ -Salze ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) enthalten CN-Liganden, die über ihre Kohlenstoffatome an Re-Zentren gebunden sind. Die Re-C-Abstände in **1** und **2** ähneln dem in $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. Auch die M-N-Abstände stimmen mit denen überein, die in Übergangsmetallcyaniden mit N-gebundener M²⁺-Ion auftreten (2.19–2.21 Å für M=Mn und 2.03–2.15 Å für M=Co). Der M-C-Abstand ist durchweg kürzer (1.85–1.90 Å). Die IR-Spektren zeigten scharfe Einzelsignale für die CN-Streckschwingung, wobei im Fall von Bindungsisomerie mindestens zwei Signale beobachtet werden sollten.
- [17] H. Henkel, D. Babel, *Z. Naturforsch. Teil B* **1984**, *39*, 880–885.
- [18] G. W. Beall, W. O. Milligan, J. Korp, I. Bernal, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2715–2718.
- [19] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, R. Liminga, E. T. Eisenmann, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4585–4590.

[20] Die Zusammensetzung und Struktur der Feststoffe hängt von den experimentellen Bedingungen wie pH, M²⁺/[Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻-Verhältnis sowie Art und Konzentration der Alkyllimetall- und der Übergangsmetallkationen ab. Es wurden mehrere Phasen mit verwandten und unterschiedlichen Strukturen isoliert und von uns durch Einheitl- und Pulverdiffraktometrie sowie durch chemische Analysen charakterisiert, z.B. $\text{Co}_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=2$, $a=9.926$, $b=16.465$, $c=12.196$ Å, $\beta=96.00^\circ$) und $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $I\bar{m}\bar{3}m$, $Z=8$, $a=19.857$ Å).

[21] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Universität Göttingen, **1997**.

Konsequenzen der Triplett-Aromatizität in $4n\pi$ -Elektronen-Annulenen – die Berechnung magnetischer Abschirmungen für offenketige Moleküle**

Valentin Gogonea, Paul von Raguer Schleyer* und Peter R. Schreiner

Professor Andrew Streitwieser zum 70. Geburtstag gewidmet

Im folgenden soll dargelegt werden, daß Triplettzustände von $4n\pi$ -Elektronen-Annulenen eher als aromatisch^[1] denn als antiaromatisch anzusehen sind. Nicht nur die geometrischen und energetischen, sondern auch die magnetischen Eigenschaften von Molekülen im Open-shell-Zustand, die im allgemeinen experimentell nicht messbar sind,^[2] aber berechnet werden können,^[3] sollen dazu dienen, den aromatischen und antiaromatischen Charakter einiger $4n\pi$ -Elektronen-Annulene im Singulett- und Triplettzustand zu bestimmen: C_4H_4 **1**, C_5H_5^+ **2**, $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ **3**, C_7H_7^- **4**, C_8H_8 **5** und C_9H_9^+ **6**.

Entsprechend der einfachen Hückel-MO-Theorie sollten $4n\pi$ -Elektronen-Annulene in D_{nh} -Symmetrie degenerierte Grundzustände haben^[4] und nichtaromatisch^[5] sein. Breslow fand experimentelle Hinweise darauf, daß das Cyclopropenylanion, **1**, **2** und **4**^[6] (oder deren Derivate) destabilisiert und deshalb als „antiaromatisch“ zu klassifizieren sind.^[6a] Schon 1959 haben Berthier und Mitarbeiter festgestellt, daß die Pariser-Parr-Berechnungen den D_{7h} -Triplet-Zustand als Grundzustand von **4** begünstigen.^[7] Borden^[8] veranschaulichte, warum die Grundzustände von **2**^[9] und **4**^[7] Triplets, die von **1**^[10] und **5**^[11] hingegen Jahn-Teller-verzerrte Singulets sein sollten.

[*] Prof. P. von R. Schleyer, Dr. V. Gogonea

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

Fax: (+49) 9131-859132

E-mail: pvsr@organik.uni-erlangen.de

Dr. P. R. Schreiner

Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fond der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für P.R.S.) und von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für V.G.) gefördert. Wir danken Prof. W. Kutzelnigg, Prof. P. Pulay, Prof. J. Michl, Dr. V. Malkin und M. Mauksch für hilfreiche Diskussionen. P.R.S. dankt Prof. A. de Meijere für seine Unterstützung.

Die Idee, daß $4n\pi$ -Elektronen-Annulene eher als aromatisch denn als antiaromatisch angesehen werden sollten, wurde 1972 von Baird^[1a] postuliert, der schloß: „the rules for aromaticity and antiaromaticity are exactly reversed in the lowest triplet state of annulenes“.^[1a] Er wies darauf hin, daß ein geeigneter Weg zur Bestimmung der Aromatizität oder Antiaromatizität des niedrigsten Triplettzustands eines cyclischen Kohlenwasserstoffes darin besteht, die Energie der aromatischen Stabilisierung (ASE) relativ zur Bindungsenergie des niedrigsten Triplettzustands des acyliischen Polyens mit gleicher Zahl von C-Atomen zu vergleichen.^[1a] Die auf dieser Grundlage berechneten (NNDO, semiempirisches Niveau) Dewar-Resonanzenergien von Triplett- D_{4h} -Cyclobutadien (**1T**, 14.1 kcal mol⁻¹) und Triplett- D_{8h} -Cyclooctatetraen (**5T**, 17.7 kcal mol⁻¹) untermauern die Annahme der Aromatizität für diese Spezies.^[1a] Andere Untersuchungen stützen die Aromatizität von Triplett- $4n\pi$ -Elektronen-Annulen.^[1b-h] Wir berichten hier über die ersten umfassenden Ab-initio-Rechnungen^[12] der adiabatischen Singulett/Triplett-Aufspaltungsenergien ($S \rightarrow T$), den ASEs und den magnetischen Eigenschaften der sechs neutralen oder geladenen $4n\pi$ -Elektronen-Annulene **1–6**.

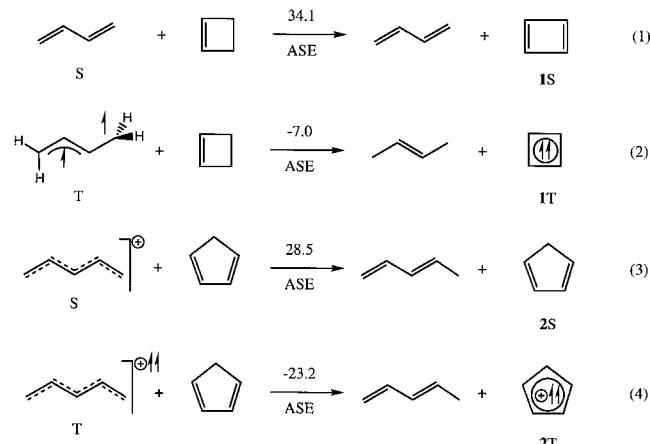
Die Singulett/Triplett-Aufspaltungsenergien-Energien ($S \rightarrow T$, Tabelle 1) für die acyclischen Referenzverbindungen Butadien C_4H_4 und das Pentadienyl-Kation $C_5H_7^+$ sind sehr viel größer (57.0 bzw. 47.1 kcal mol⁻¹) als für die cyclischen Spezies **1** (11.5 kcal mol⁻¹) und **2** (-7.6 kcal mol⁻¹). Entsprechend ihrer Triplett-Aromatizität sind alle Triplett- $4n\pi$ -Elektronen-Annulene im Vergleich zu den entsprechenden acyclischen Triplett-Referenzverbindungen hoch stabilisiert. Die Triplett-spezies **4T** und **6T** sind im Vergleich zu den entsprechenden Singulettsspezies **4S** und **6S** nur wenig mehr stabilisiert. Gemäß der Triplett-Aromatizität sind alle $4n\pi$ -Elektronen-Annulene bezüglich der entsprechenden acyclischen Referenzmoleküle hoch stabilisiert. Die mit dem CCSD(T)/cc-

Tabelle 1. Berechnete adiabatische Singulett/Triplett-Übergänge ($S \rightarrow T$) für $4n\pi$ -Elektronen-Annulene auf B3LYP- und CCSD(T)-Ab-initio-Niveaus.^[a]

Verbindung	Übergang	B3LYP/ 6-311 + G(d,p)	CCSD(T)/cc-pVDZ// B3LYP/6-311 + G(d,p)
C ₄ H ₄	1S → 1T	5.9	11.5 ^[b]
C ₄ H ₆	S → T	54.2	57.0
C ₅ H ₅ ⁺	2S → 2T	- 10.5	- 7.6
C ₅ H ₇ ⁺	S → T	44.1	47.1
C ₆ H ₆ ²⁺	3S → 3T	- 2.3	0.5
C ₇ H ₇	4S → 4T	- 2.6	- 1.0
C ₈ H ₈	5S → 5T [c]	15.5	24.3
C ₉ H ₉ ⁺	6S → 6T [d]	- 1.2	-

[a] In kcal mol⁻¹. [b] 11.2 (CCSDT) und 12.4 (MRCCSD(T))^[10c]; 12.0 kcal mol⁻¹ durch Blitzlichtphotolyse von peralkyliertem Cyclobutadien (J. Wirz, A. Kerbs, H. Schalstieg, H. Angliker, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 192). [c] Borden, Lineberger und Mitarbeiter ermittelten experimentell eine Aufspaltung (S → T) für Cyclooctatetraen ($D_{4h} \rightarrow D_{\text{sh}}$) von 12.1 kcal mol⁻¹^[11a]. Die berechnete und die experimentell ermittelte (J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 25, 573) Barriere für die Ringinversion ($D_{2d} \rightarrow D_{4h} \rightarrow D_{2d}$) ist ca. 13 kcal mol⁻¹. Dies ergibt für den adiabatischen Singulett/Triplett-Übergang ($D_{2d} \rightarrow D_{\text{sh}}$) ungefähr 25 kcal mol⁻¹, was gut mit unserem auf Coupled-Cluster-Niveau berechneten Ergebnis von 24.3 kcal mol⁻¹ übereinstimmt. [d] Auf B3LYP/6-31G(d) optimierte Geometrie.

pVDZ-Basisatz durch die isogyrischen Gleichungen für Triplett-Cyclobutadien und $C_5H_5^+$ berechneten aromatischen Stabilisierungsenergien (-7.0 bzw. $-23.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) [Gl. (2), (4), Schema 1] bestätigen und erweitern Bairds Vorschlag. Im Vergleich zu den acyclischen Referenzmolekülen (Triplett-Butadien und -Pentadienylkation) sind **1T** und **2T** stabilisiert. Dagegen sind die antiaromatischen Singulettspesies **1S** und **2S** im Vergleich zu Singulett- C_4H_6 und $-C_5H_5^+$ um 34.1 bzw. $28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ destabilisiert [Gl. (1), (3)]. **1T** und **2T** entsprechen somit dem energetischen Kriterium für Aromatizität^[1f, 13] und sind aromatisch.



Schema 1. Mit dem CCSD(T)/cc-pVDZ-Basisatz durch die isogyrischen Gleichungen ermittelten aromatischen Stabilisierungsenergien (ASE) [kcal mol⁻¹].

Die planaren Singulett- $4n\pi$ -Elektronen-Annulene **1S**^[10] und **2S**^[9b] sind hoch antiaromatisch und weisen mit 0.244 bzw. 0.228 Å die größte Bindungslängenalternanz auf (Abb. 1). Die Bindungslängenalternanzen der nichtplanaren Singulettspezies betragen 0.070 (**3S**), 0.139 (**4S**), 0.132 (**5S**) und 0.125 Å (**6S**). Dagegen bevorzugen die Triplet- $4n\pi$ -Elektronen-Annulene (**1T**, **2T**, **4T**, **5T**) D_{nh} -Symmetrie und C-C-Bindungslängen ähnlich der von Benzol (1.395 Å): 1.440 (**1T**), 1.424 (**2T**), 1.414 (**4T**) und 1.403 Å (**5T**). Die planare D_{6h} - und die fast planare D_{3d} -Struktur des Triplet-Benzol-Dikations (**3T**) haben ungefähr gleiche Energien. Die C-C-Bindungslängen in **3T** betragen sämtlich 1.427 Å. Wie das Hückel-aromatische $C_9H_9^-$ -Ion^[14] hat die Triplettsspezies $C_9H_9^+$ (**C_s**, **6T**) zwei energetische Minima. Die weniger stabile C_s -Form hat ein nach innen gerichtetes H-Atom. Das stabilere **6S** ist planarisierter (Abb. 1, die C-C-C-C-Torsionswinkel reichen von 0 bis 31°), und die Bindungslängen sind fast alle gleich (1.404–1.409 Å). (Der C-C-Abstand des planaren Hückel- D_{9h} - $C_9H_9^-$ -Ions beträgt auf dem gleichen Niveau 1.404 Å.) Bemerkenswerterweise werden die planaren Strukturen für $C_7H_7^-$ (**4T**), C_8H_8 (**5T**) und die planarisierter Struktur der $C_9H_9^-$ -Triplettsspezies (**6T**) bevorzugt eingenommen, obwohl hierbei eine beträchtliche Winkelspannung überwunden werden muß. Der durchschnittliche C-C-C-Bindungswinkel von **6T** ist 137° (nahe dem Bindungswinkel des D_{9h} - $C_9H_9^-$ -Ions von 140°), wogegen **6S** einen durchschnittlichen C-C-C-Bindungswinkel von 127° aufweist.

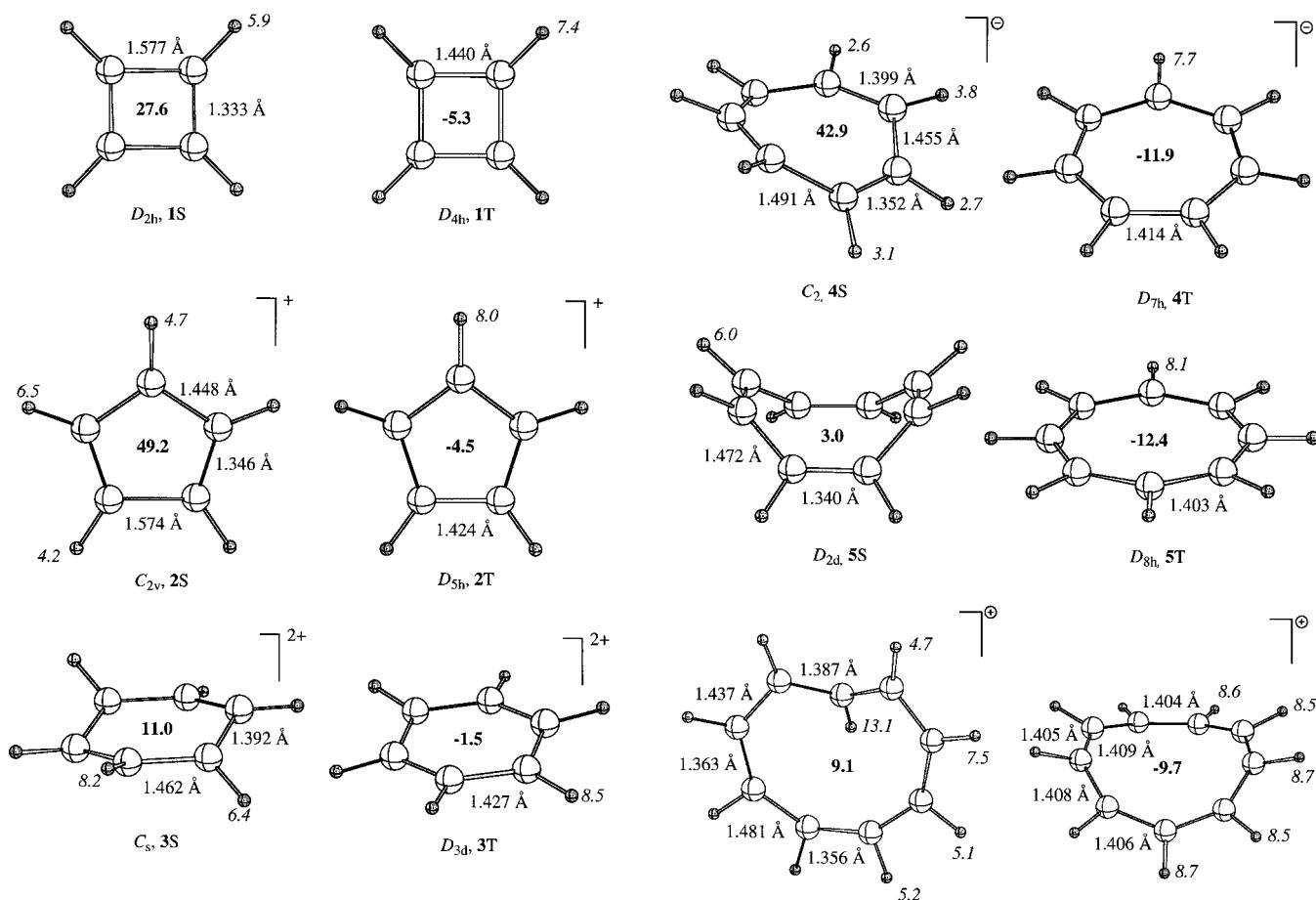


Abb. 1. Auf dem B3LYP/6-311 + G(d,p)-Niveau optimierte Geometrien und berechnete ^1H -NMR-Verschiebungen von Singulett- und Triplettmolekülen. NICS-Werte sind in der Mitte der Ringe und die ^1H -NMR-Verschiebungen kursiv dargestellt.

Die Singulettspesies **4S**–**6S**, sowie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen und 1,3,5,7-Nonatetraen sind alle deutlich nichtplanar und haben stark alternierende Bindungslängen. Daher sind die entsprechenden Triplett- $4n\pi$ -Elektronen-Annulene **4T**–**6T** nach den Kriterien für Aromatizität^[1f, 13] eindeutig als aromatisch anzusehen.

Wegen der Linienverbreiterung^[2, 15] können Open-shell-Moleküle generell nicht durch NMR-Messungen charakterisiert, ihre Eigenschaften aber berechnet werden.^[3] Diese Open-shell-Rechnungen der magnetischen Eigenschaften^[16] mögen zwar „unphysikalisch“^[16b] erscheinen, sind aber für viele Zwecke nützlich und instruktiv. Wir benutzen sie hier als einen „Index“, um das Verhalten der Triplett- mit den Singulettzuständen vergleichen zu können. Die kernunabhängige chemische Verschiebung (nuclear independent chemical shift, NICS)^[17] und die Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität (\mathcal{A})^[18] (Tabelle 2, Abb. 1) sind für die Singulettspesies positiv und für die Triplettspesies negativ. Die C_9H_9^+ -Singulettspesie **6S** bevorzugt eine stark nichtplanare Struktur und ausgeprägte Bindungslängenalternanz, wohingegen **6T** deutlich aromatisch ist (NICS = -9.7 ppm). Tabelle 2 und Abbildung 1 zeigen ladungskorrigierte^[19] ^1H -NMR-Verschiebungen für die $4n\pi$ -Elektronen-Annulene. Die Lagen der ^1H -NMR-Signale der Singulettspesies liegen im Durchschnitt im olefinischen Bereich, die der Triplettspesies sind dagegen tieffeldverschoben (Tabelle 2).

Die Triplett-Aromatizität in den $4n\pi$ -Elektronen-Annulen **1T**–**6T** führt zur Planarität oder zu angrenzender Planarität, zu einer Angleichung der Bindungslängen, zu energetisch tiefliegenden Triplettzuständen (Tabelle 1), zu merklich aromatischen Stabilisierungsenergien (basierend auf den Triplett-Referenz-Zuständen), zu negativen kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS), zu ^1H -NMR-Tieffeldverschiebungen und zu einer signifikanten Erhöhung der diamagnetischen Suszeptibilität (\mathcal{A}) (Tabelle 2), auch bei Fehlen des paramagnetischen Effektes ungepaarter Elektronen. Die trotz der hohen Winkelspannung bemerkenswerte Stabilität des Triplett-Cyclononatetraenyl-Kations **6T** erweitert Bordens Verallgemeinerungen^[5, 8] bezüglich nichtplanarer Annulene ohne degenerierte SOMOs.^[20]

Ein eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 15. Dezember 1997 [Z 10576]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Angeregte Zustände • Aromatizität • Magnetische Eigenschaften

[1] a) N. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4941; b) R. C. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7187; c) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1788; d) F. Fratev, V. Monev, R. Janoschek, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2929; e) K. Jug, E. J. P. Malar, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1987**, *153*, 221; f) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects*,

Tabelle 2. Durch GIAO-SCF-Rechnungen erhaltene kernunabhängige chemische Verschiebungen (NICS), magnetische Suszeptibilitäten und deren Erhöhung (Δ) für Singulett- und Triplettmoleküle.^[a]

Verbindung		Punktgruppe	elektron. Zustand	$\delta(^1\text{H})^{[b, c]}$	NICS ^[c]	magnet. Suszept. ^[c]	$\Delta^{[c]}$
C_4H_4	1S	D_{2h}	$^1\text{A}_{1g}$	5.9	27.6	-7.7	12.5[d]
	1T	D_{4h}	$^3\text{A}_{2g}$	7.4	-5.3	-22.8	-3.5[e]
C_5H_5^+	2S	C_{2v}	$^1\text{A}_1$	5.2	49.2	4.8	30.5[f]
	2T	D_{5h}	$^3\text{A}_1'$	8.0	-4.5	-28.4	-3.3[g]
$\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$	3S	C_s	$^1\text{A}'$	7.0	11.0	-13.7	
	3T	D_{3d}	$^3\text{B}_g$	8.5	-1.5	-28.2	
C_7H_7^-	4S	C_2	^1A	3.1	42.9	24.7	
	4T	D_{7h}	$^3\text{A}_1'$	7.7	-11.9	-64.5	
C_8H_8	5S	D_{2d}	$^1\text{A}_1$	6.0	3.0	-46.2	
	5T	D_{8h}	$^3\text{A}_{2u}$	8.1	-12.4	-81.6	
TS ^[h]		D_{4h}	$^1\text{A}_{1g}$	3.1	30.1	4.1	60.4[i, j]
C_9H_9^+	6S	C_s	$^1\text{A}'$	1.0	9.1		
	6T^[k]	C_s	$^3\text{A}'$	8.6	-9.7		
C_5H_5 -Radikal		C_{2v}	$^2\text{A}_1$	6.5	2.6	-30.6	
Benzol		D_{6h}	$^1\text{A}_{1g}$	7.8	-9.7 ^[i]	-51.3	-13.4 <i>[i, j]</i>

[a] Auf dem B3LYP/6-311 + G(d,p)-Niveau optimierte Geometrie. [b] Durchschnittlicher Wert für Moleküle mit nichtäquivalenten Protonen. Die ^1H -NMR-Verschiebungen wurden, basierend auf Haddons Vorschlag, daß eine elektrostatische Ladung auf einem Kohlenstoffatom mit einem daran gebundenen Proton eine Änderung in der ^1H -NMR-Verschiebung von 10 ppm verursacht, korrigiert (R. C. Haddon, V. R. Haddon, L. M. Jackman, *Top. Curr. Chem.* **1971**, *16*, 103). Die Ladung auf dem Kohlenstoffatom wurde als Summe der natürlichen Ladungen der daran gebundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome berechnet. [c] HF/6-31 + G(d). [d] Gl. (1). [e] Gl. (2). [f] Gl. (3). [g] Gl. (4). [h] Planarer Übergangszustand mit Bindungslängenalternanz. [i] GIAO-SCF/6-31 + G(d).^[17] [j] Aus den Inkrementen berechnet.^[17] [k] Die B3LYP/6-31G(d)-Hyperfläche der potentiellen Energie von **6T** ist relativ flach.

- Wiley, New York, **1994**; g) P. Wan, D. Shukla, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 571; h) F. Dietz, H. Vogel, A. Schleitzer, N. Tyutyulkov, *8th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, Braunschweig, **1995**, P188.
- [2] a) E. D. Becker, C. L. Fisk, C. L. Khetrapal in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 1 (Hrsg.: D. M. Grant, R. H. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 41; b) E. Wasserman, R. S. Hutton, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 27.
- [3] a) Gaussian 94, Revision D.3: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1996**.
- [4] A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**.
- [5] W. T. Borden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 881.
- [6] a) R. Breslow, *Chem. Eng. News.* **1965**, *43*, 90; b) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393. Breslow machte deutlich, daß Konjugation insgesamt das Cycloheptatrienylanion stabilisieren würde, allerdings nicht in dem Maße wie das entsprechende acyclische Heptatrienyl-anion. c) F. Dietz, N. Tyutyulkov, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 157.
- [7] F. Combet-Farmoux, G. Berthier, *Compt. Rend.* **1959**, *248*, 688.
- [8] a) W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5968; b) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4587; c) W. T. Borden, *Diradicals*, Wiley, New York, **1982**; d) W. T. Borden, H. Iwamura, J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 109; e) D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, *398–399*, 211; f) „Diradicals“: W. T. Borden in *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**, im Druck; g) D. A. Hrovat, W. T. Borden in *Modern Electronic Structure Theory* (Hrsg.: E. R. Davidson), World Scientific, Singapur, **1997**, S. 171. Nach Borden haben $4n\pi$ -Elektronen-Annulene getrennte nichtbindende MOs; daher sollten SCF-MO-Rechnungen fast degenerierte Singulett- und Triplettzustände zum Ergebnis haben. Dies wurde auch nachgewiesen: M. J. S. Dewar, M. C. Kohn, N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3437. Durch Elektronenkorrelation sollten jedoch die Singulettzustände von D_{4h} -Cyclobutadien und D_{8h} -Cyclooctatetraen (infolge dynamischer Spinpolarisierung) bevorzugt werden. Die nichtbindenden MOs von $D_{(4n+1)h}$ - $4n\pi$ -Elektronen-Annulenen wie **2T** und **4T** sind nicht getrennt, und die Elektronen-Repulsion erhöht die Energie der Singulettkonfigurationen, wodurch Triplettgrundzustände resultieren.
- [9] a) Nachweis des Triplettgrundzustand für C_5H_5^+ : M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffman, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017; b) aktuellste Ab-initio-Rechnungen für C_5H_5^+ : H. Jiao, P. von R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7079; M. N. Glukhovtsev, R. D. Bach, S. Laiter, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10952; M. N. Glukhovtsev, M. N. Reindel, P. von R. Schleyer, *Mendeleev Commun.* **1993**, 100.
- [10] Neueste Veröffentlichungen zu Cyclobutadien: a) A. Balkova, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8972; b) M. N. Glukhovtsev, S. Laiter, A. Pross, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6828.
- [11] a) P. G. Wentholt, D. A. Hrovat, W. T. Bordon, W. C. Lineberger, *Science*, **1996**, *272*, 1456; b) S. Kato, H. Sung Lee, R. Gareyev, P. G. Wentholt, W. C. Lineberger, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7863, zit. Lit.
- [12] Dichtfunktionaltheorie-Rechnungen mit Gaussian 94^[3] wurden unter Benutzung des Becke-Drei-Parameter-Austausch-Korrelations-Funktionalen (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648) einschließlich der nichtlokalen Gradientenkorrekturen nach Lee, Yang und Parr (C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785) durchgeführt. Schwingungsfrequenzen wurden mit B3LYP/6-31G(d) berechnet. Die auf dem B3LYP/6-311 + G(d,p)-Niveau optimierten Geometrien wurden für Single-Point-Rechnungen auf dem CCSD(T)-Coupled-Cluster-Niveau (einschließlich der Einzel- und Doppelanregung sowie der störungstheoretisch berechneten dreifachen Substitution) verwendet, unter Benutzung von Dunnings Correlation-consistent-polarized-valence-double-zeta-Basisatz (cc-pVQZ; T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007).
- [13] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**.
- [14] G. Boche, D. Martins, W. Danzer, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1003.
- [15] Über die Linienverbreiterung von paramagnetischen Molekülen in Lösung (Dicyclopentadienylnickel) wurde berichtet: H. M. McConnell, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 314.
- [16] a) Generell können NMR-Berechnungen von Open-shell-Molekülen aufgrund der Separierbarkeit des Kern/Elektronen-Spin-magnetischen Wechselwirkungsterms im Hamilton-Operator durchgeführt werden (D. L. Beveridge in *Semiempirical Methods of Electronic*

Structure Calculation (Hrsg.: G. A. Segal), Plenum, New York, **1977**, S. 163). Closed- und Open-shell-Rechnungen können beide nach der SCF-Rechnung durchgeführt werden; folglich wird die elektronische Struktur durch Wechselwirkung des Spins der ungepaarten Elektronen mit dem externen magnetischen Feld nicht verändert. Die NMR-Open-shell-Rechnungen mit Gaussian 94^[3] sind aufgrund des (kleinen) Wechselwirkungsterms, der den Effekt des Spins der ungepaarten Elektronen nicht berücksichtigt, „verkürzt“. b) Open-shell-Moleküle sind aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Spin der ungepaarten Elektronen und dem magnetischen Feld stark paramagnetisch. Dieser paramagnetische Effekt dominiert über den normalen, durch die gepaarten Elektronen hervorgerufenen, diamagnetischen Beitrag. Experimentelle paramagnetische Suszeptibilitäten von Open-shell-Molekülen werden routinemäßig um den kleineren diamagnetischen Beitrag korrigiert, der normalerweise Inkrementschemata entnommen werden kann (K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphia, **1971**, 580). Tatsächlich haben wir diese diamagnetischen Beiträge direkt berechnet.^[3]

- [17] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [18] a) H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Non-Benzoid Aromatics, Vol. 2* (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, **1971**, S. 167; b) P. von R. Schleyer, P. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuß, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; c) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *28*, 209.
- [19] Die ^1H -NMR-Verschiebungen sind ladungskorrigiert (Tabelle 2, Fußnote [b]), wobei diese Korrektur nicht auf zweifach geladene Moleküle wie 3T anwendbar sein kann.
- [20] Kekulé-Kohlenwasserstoffe mit Tripletgrundzuständen: D. R. McMasters, J. Wirz, G. J. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8568, zit. Lit.

Hochdruck-Niederenergie-Röntgen-absorptionsspektroskopie: ein Beitrag zur Überwindung des „pressure gaps“ in der Untersuchung heterogenkatalytischer Prozesse

Michael Hävecker, Axel Knop-Gericke,
Thomas Schedel-Niedrig* und Robert Schlögl

Professor Sir John Meurig Thomas
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung von Gas-Festkörper-Reaktionen und deren Produkten.^[1] In den vergangenen Jahren haben die In-situ-Techniken auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse eine große Bedeutung erlangt.^[2] Untersuchungen unter anwendungsnahen Reaktionsbedingungen sind notwendig, da sich die Struktur des Katalysators unter Reaktionsbedingungen signifikant von der nach der Umsetzung oder der ex situ unterscheiden kann. Eine In-situ-Messung erfordert für jede relevante Interpretation die simultane

[*] Dr. T. Schedel-Niedrig, M. Hävecker, Dr. A. Knop-Gericke, Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-84134401
E-mail: thomas@fritz-haber-institut.mpg.de

Detektion von spektroskopischen Daten mit dem Umsatz der katalytischen Reaktion. Bei den technischen Prozessen zur Umwandlung von Methanol zu Formaldehyd werden entweder Silber-, Kupfer- oder Molybdatkatalysatoren verwendet.^[3] Sie sind wegen der scheinbaren Übersichtlichkeit der möglichen Reaktionsabläufe gut geeignet, Prinzipien chemischer Reaktionen auf verschiedenen Oberflächen zu studieren.^[4] Am Beispiel der Methanoloxidation an reinem Silber hat sich gezeigt, daß katalytische Reaktionen unter Modellbedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) anders verlaufen können als unter Praxisbedingungen.^[5–7] Durch oberflächenphysikalische Untersuchungen an Silber, das Sauerstoff unter Drücken ausgesetzt war, wie sie in der Praxis angewendet werden, wurden drei unterschiedliche Sorten von atomarem Sauerstoff identifiziert,^[5, 8–10] deren Lokalisierung in Abbildung 1 gezeigt ist. Der kritische Sauerstoffdruck, ab

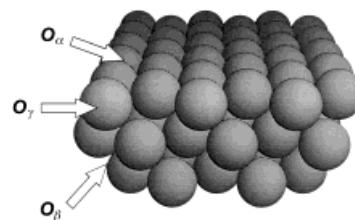


Abb. 1. Schematische Darstellung der sauerstoffbehandelten Ag(111)-Oberfläche. Die atomaren Sauerstoffspezies O_α , O_γ und O_β wurden durch oberflächenempfindliche spektroskopische Techniken charakterisiert.^[5–13] Verantwortlich für die Oxidehydrogenierung und die Dehydrogenierung von Methanol sind die chemisorbierten O_α -Spezies bzw. die in der Oberfläche gebundene O_γ -Spezies.^[12, 13] Das Reservoir für beide Oberflächen spezies während der katalytischen Methanoloxidation ist die O_β -Spezies.

dem sich qualitative Unterschiede zu den UHV-Modellbedingungen in der Oberflächenchemie des Ag-O-Systems zeigten, liegt bei 0.1 mbar. Bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 1000 mbar wurden lediglich Unterschiede in der Reaktionskinetik der beteiligten Bildungsprozesse beobachtet. Mit steigender Temperatur entsteht zunächst atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche (O_α), der bei einer kritischen Schwelle von Druck und Temperatur unter die Oberfläche wandert und sich in Lücken im Silberkristall einlagert (O_β).^[11] Bei weiterer Erhöhung der Temperatur entsteht aus dieser Form und parallel direkt aus der Gasphase eine weitere, neuartige Form von Sauerstoff, der unter starker Wechselwirkung mit den Silberzentren in die oberste Atomlage des Kristalls eingebaut wird (O_γ). Dieser Zustand unterscheidet sich von einem Metallocid – Silberoxid ist bei den Bildungstemperaturen oberhalb 600 K thermodynamisch nicht mehr stabil – durch seine Struktur und dadurch, daß seine Existenz streng auf eine Atomlage begrenzt ist.^[5, 8–10]

Die Oxidation eines Methanolmoleküls kann entweder als Dehydrogenierung unter Verlust eines Moleküls Wasserstoff und der Bildung von Formaldehyd [Gl. (1)] oder als Oxidehydrogenierung bzw. als vollständige Oxidation unter Verlust von Wasserstoff und gleichzeitiger Anlagerung von Sauerstoff zu Wasser bzw. zu Kohlendioxid und Wasser verlaufen [Gl. (2) bzw. (3)].