

Hochenergetische Moleküle, VI ^{1a)}

Berechnung zum Zerfallsmechanismus substituierter 1,2-Dioxetane nach der MINDO/3-Methode. Ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Diradikal als möglicher Übergangszustand bei der Thermolyse zu Produkten im elektronischen Grundzustand

Peter Lechtken

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen ^{1b)}

Eingegangen am 8. Juli 1977

MINDO/3-Berechnungen der Konformation und der Bindungsstärken bei substituierten 1,2-Dioxetanen (3–7) zeigen, daß die O–O-Bindung durch zunehmende Alkylsubstitution gestärkt wird. Damit sollte die Stabilität des Moleküls und der Synchroncharakter des Zerfallsmechanismus zunehmen. Substituenten mit freien Elektronenpaaren (OR, F) hingegen schwächen die C–C-Bindung soweit, daß der Zerfall zu Produkten im elektronischen Grundzustand unter bevorzugtem Öffnen der C–C-Bindung möglich erscheint.

High-energetic Molecules, VI ^{1a)}

MINDO/3 Calculations on the Thermolysis of 1,2-Dioxetanes. Evidence for a CC Biradical as Transition State of the Fragmentation to Products in the Electronic Ground State

MINDO/3 calculations of the conformation and bond strengths of substituted 1,2-dioxetanes (3–7) show that the O–O bond is strengthened by increasing alkyl substitution. This stabilizes the molecule and increases the concerted nature of the fragmentation. Substituents with lone pairs (OR, F) tend to weaken the C–C bond to the extent that cleavage to ground state products starts with C–C bond breaking.

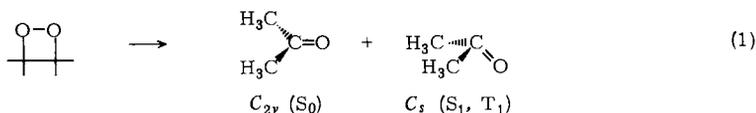
Der thermische Zerfall von 1,2-Dioxetanen hat wegen der Bildung elektronisch angeregter Carbonylbruchstücke zunehmend experimentelles ²⁾ und theoretisches ³⁾ Interesse gefunden. Die theoretische Behandlung des Zerfallsweges zu Produkten im elektronisch angeregten Zustand wird jedoch dadurch kompliziert, daß die beiden Fragmente not-

¹⁾ ^{1a)} V. Mitteil.: Siehe P. Lechtken, G. Reissenweber und P. Grubmüller, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2881. — ^{1b)} Neue Anschrift: BASF AG, D-6700 Ludwigshafen.

²⁾ Neuere Übersichten: ^{2a)} T. Wilson, *MTP Internat. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. II*, Vol. 9, S. 265, A. D. Buckingham und D. R. Herschbach, Eds., Butterworths, London 1976. — ^{2b)} E. H. White, J. D. Miano, C. J. Watkins und E. J. Breaux, *Angew. Chem.* **86**, 292 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 229 (1974).

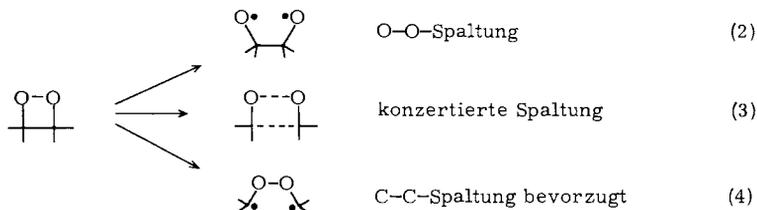
³⁾ ^{3a)} D. R. Kearns, W. Fenical und P. Radlick, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **171**, 34 (1970). — ^{3b)} E. M. Evleth und G. Fehler, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 499 (1973). — ^{3c)} G. Barnett, *Can. J. Chem.* **52**, 3837 (1974). — ^{3d)} D. R. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 683. — ^{3e)} M. J. S. Dewar und S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7578 (1974). — ^{3f)} C. W. Eaker und J. Hinze, *Theor. Chim. Acta* **40**, 113 (1975).

wendigerweise sowohl bezüglich des elektronischen Zustands als auch der Konformation unsymmetrisch werden müssen⁴⁾ [Gl. (1)].



Wir haben uns daher auf die Analyse des Zerfallsweges des 1,2-Dioxetans zu Carbonylbruchstücken im elektronischen Grundzustand beschränkt und dazu MINDO/3-Rechnungen⁵⁾ ausgeführt. Durch eine vergleichende Betrachtung an verschiedenen substituierten Derivaten lassen sich die Fehler der MINDO/3-Methode⁶⁾ auf ein Minimum beschränken. Die berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f und Reaktionsenthalpien ΔH_R für Tetramethyl-1,2-dioxetan zeigen dabei gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten⁷⁾ (Tab. 1).

Die Rechnung zeigt, daß die O–O-Bindung als schwächste Bindung im 1,2-Dioxetan durch zunehmende Substitution gestärkt, die C–C-Bindung hingegen erheblich geschwächt wird. Dieser Effekt läßt erwarten, daß stark resonanzstabilisierende Gruppen (wie OR, NR₂ und vielleicht F) das Dioxetan im Übergangszustand bevorzugt an der C–C-Bindung brechen lassen⁸⁾. Beim Gang vom unsubstituierten zum Tetramethoxy-1,2-dioxetan sollte sich der Mechanismus dabei entsprechend Gleichung (2), (3) und (4) vom O–O-Diradikal- über den Synchron- zum C–C-Diradikalmechanismus wandeln.



Über einen konzertierten Mechanismus⁹⁾ sowie über ein O–O-Diradikal¹⁰⁾ sind bereits eingehende Untersuchungen angestellt worden. In Berechnungen von *Eaker* und *Hinze*³⁾ wurde erstmals ein C–C-Diradikal sogar für das unsubstituierte 1,2-Dioxetan in Betracht gezogen¹¹⁾.

⁴⁾ Das Chemilumineszenz-Spektrum der Thermolyse von Tetramethyl-1,2-dioxetan in O₂-haltigen Lösungen stimmt mit dem Fluoreszenz-Spektrum von Aceton völlig überein. Hinweise auf ein Excimeres finden sich nicht.

⁵⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975), und direkt anschließende Artikel.

⁶⁾ Die O–O-Bindung wird als $\approx 0.1 \text{ \AA}$ zu kurz und um $\approx 10 \text{ kcal/mol}$ zu stabil errechnet. Ebenso sind kleine Ringe um $10 - 16 \text{ kcal/mol}$ zu stabil (vgl. Lit.⁵⁾).

⁷⁾ P. Lechtken und G. Höhne, Angew. Chem. **85**, 822 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 772 (1973). G. Höhne, A. H. Schmidt und P. Lechtken, Tetrahedron Lett. **1976**, 3587.

⁸⁾ Auch bei einem konzertierten Mechanismus schreitet die Bindungslösung an der schwächsten Bindung am schnellsten voran.

⁹⁾ N. J. Turro und P. Lechtken, J. Am. Chem. Soc. **95**, 266 (1973); R. Schmidt, H.-C. Steinmetzer, H.-D. Brauer und H. Klein, ebenda **98**, 8181 (1976).

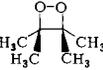
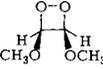
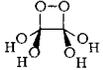
¹⁰⁾ W. H. Richardson, M. B. Yelvington und H. E. O'Neal, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1619 (1972); H. E. O'Neal und W. H. Richardson, ebenda **92**, 6553 (1970).

¹¹⁾ Auch die von *Eaker* und *Hinze* benutzte MCSCF-Rechnung überschätzt die Stärke der O–O-Bindung um $\approx 20 \text{ kcal/mol}$ (vgl. Lit.³⁾).

Geometrie und Bindungsstärke

Mit Hilfe der MINDO/3-Methode wurde die Geometrie und Bildungsenthalpie einer Reihe von 1,2-Dioxetanen berechnet. In Tab. 1 sind zudem noch die Reaktionsenthalpien für den Zerfall in zwei Carbonylbruchstücke angegeben, die für Tetramethyl-1,2-dioxetan (4) gut mit dem Experiment übereinstimmen⁷⁾.

Tab. 1. Berechnete Geometrien, Bildungsenthalpien und Reaktionsenthalpien verschiedener 1,2-Dioxetane

	ΔH_f^{298} [kcal/mol]	Bindungslängen [Å]			Torsions- winkel ϑ OCCO [Grad]	Reaktions- enthalpie des Zer- falls in Carbo- nyl-Verbindun- gen [kcal/mol]
		C-C	C-O	O-O		
1 	exp. -8.1 +6.8	1.527 1.548	- -	- -	0 27	- -
2 	-23.5	1.507	1.380	1.423	0.0	-27.5
3 	-40.5	1.547	1.389	1.416	0.3	-46.7
4 	ber. -36.0 exp. -36.4	1.604	1.402	1.410	0.0 0.0	-70.0 -70.0
5 	-103.0	1.549	1.399	1.409	1.0	-58.8
6 	-203.5	1.619	1.431	1.397	2.6	-
7 	-252.0	1.508	1.354	1.412	1.1	-69.8
8 	exp. -24.9 -30.0	- -	1.359 1.445	1.390 1.489	111.6 110.1	- -
9 	exp. -31.6 -32.5	- -	- -	1.381 1.481	85.6 93.5	- -

Nach diesen Berechnungen sind 1,2-Dioxetane nur geringfügig gewinkelt. Dies stimmt überein mit dem Befund aus dem Photoelektronenspektrum¹²⁾ von Tetramethyl-1,2-dioxetan, für das eine planare Struktur gefolgert worden ist. Außerdem wird der Rechnung

¹²⁾ R. S. Brown, Can. J. Chem. 53, 3439 (1975).

zufolge mit zunehmender Substitution die C–C-Bindung länger, die O–O-Bindung kürzer. Tab. 2 zeigt, daß dabei die Bindungsstärke, ausgedrückt in den Bindungsordnungen, ebenso variiert. Das Verhältnis der Bindungsordnungen BI_{OO}/BI_{CC} steigt dabei von 1.03 (Grundkörper, **2**) auf 1.31 (Tetrahydroxy-1,2-dioxetan, **6**). Dies ist als Minimalwert anzusehen, da MINDO/3 die Stärke der O–O-Bindung um fast 10 kcal/mol überschätzt⁶⁾. Die Änderung von BI_{OO} ist dementsprechend gering.

Tab. 2. Berechnete Bindungsordnungen der O–O- und C–C-Bindung bei zunehmender Substitution des 1,2-Dioxetans; Vergleich mit der Aktivierungsenergie der Thermolyse

Dioxetan	Bindungsordnungen (BI)		BI_{OO}/BI_{CC}	E_A [kcal/mol]
	C–C	O–O		
2	0.961	0.989	1.029	21.6 ^{a)}
3	0.932	0.993	1.065	23.8
4	0.903	0.996	1.071	27.3
5	0.855	0.990	1.158	23.6
6	0.765	1.004	1.312	28.6 ^{b)}
	0.830 ^{c)}	0.991 ^{c)}	1.194 ^{c)}	–
7	0.842	0.978	1.162	–

a) Aus thermochemischen Daten berechnet¹⁰⁾.

b) Für Tetramethoxy-1,2-dioxetan.

c) Geometrie wie **2**.

Ursache dieses Ganges der Bindungsstärken können sterische und elektronische Effekte sein. Tab. 1 zeigt, daß die Dehnung der CC-Bindung zu einer Stauchung – und damit einer Verstärkung – der OO-Bindung (vgl. Abb. 1) führt, die mit einer Stabilitätszunahme des Gesamtmoleküls verbunden ist. Dies allein kann jedoch noch nicht die Stabilitätsunterschiede erklären, denn z. B. im Tetrahydroxy-1,2-dioxetan (**6**) ändern sich die Bindungsverhältnisse nur geringfügig, wenn man es unter Festhalten der Bindungsabstände von **2** neu berechnet (Tab. 2). Wie Abb. 1 deutlich macht, wird nämlich ein merklicher Effekt auf die Bindungsstärke der OO-Bindung erst bei einer Streckung der CC-Bindung um 1.8 Å erzielt.

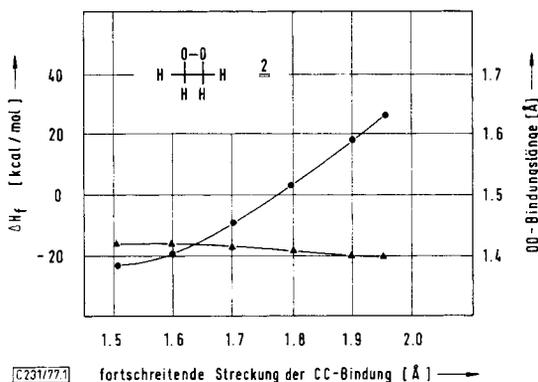


Abb. 1. Stabilisierung der O–O-Bindung (▲ – ▲ –) und Zunahme der Gesamtenergie (● – ● –) bei Streckung der C–C-Bindung in 1,2-Dioxetan (**2**)

Ein Vergleich der HOMO's von Cyclobutan und 1,2-Dioxetan (**2**) (Abb. 2) zeigt, daß es die π_{OO}^- -Kombination der p_z -Orbitale an der OO-Bindung ist, die **2** instabiler als Cyclobutan macht. Durch Verringerung der Elektronendichte in diesem bezüglich der OO-Bindung antibindenden Orbital wird die Bindungsfestigkeit der OO-Bindung verstärkt. Da dies die schwächste Bindung im Molekül ist, wird so gleichzeitig die Stabilität des Gesamtmoleküls erhöht. Die Größe der Koeffizienten des π_{OO}^- -Orbitals wird bestimmt durch die Kombination des π_z^- -Orbitals des Ethylens mit dem π_z^- -Orbital des O_2 (Abb. 3). Je nach Energie der Ausgangsorbitale erhält man in Energie und Elektronendichteverteilung unterschiedliche Orbitale im 1,2-Dioxetan (siehe Tab. 3).

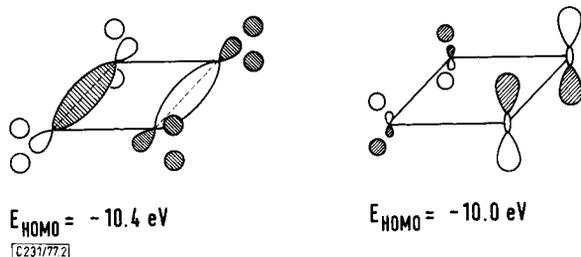


Abb. 2. Oberstes besetztes Orbital (HOMO) von Cyclobutan (**1**) und 1,2-Dioxetan (**2**)

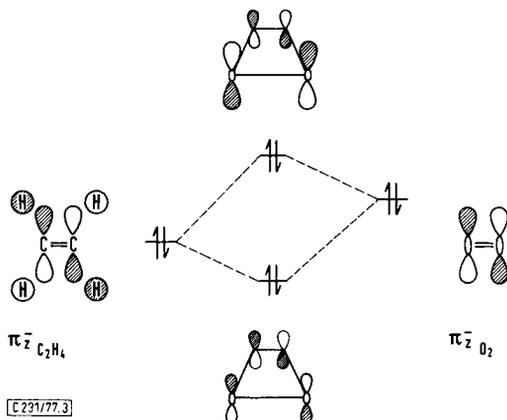


Abb. 3. Kombination des π_z^- -Orbitals von Ethylen mit dem π_z^- -Orbital von O_2 zum HOMO des 1,2-Dioxetans (**2**) (schematisch)

Tab. 3. Abhängigkeit der Orbitalkoeffizienten im π_{OO}^- -Orbital des 1,2-Dioxetans (**2**) von der Energie des π_z^- -Orbitals im Ethylen (siehe Abb. 3)

R	Energie [eV] des π_z^- -Orbitals des Ethylens C_2R_4	Koeffizient an C	Koeffizient an O	Lage des HOMO [eV]
CH_3	-10.6	0.115	0.288	-9.4
H	-11.5	0.085	0.354	-10.0
$OH^a)$	-11.8	0.037	0.422	-11.4 ^{a)}
F	-13.0	0.077	0.347	-12.0

^{a)} Resultierendes Orbital bildet nicht mehr das HOMO.

Fragmentierungsmechanismus

Das MINDO/3-Programm gestattet es, den energetisch günstigsten Weg zum Übergangszustand zu berechnen. Definiert man die Geometrie des Dioxetans von einem Zentralpunkt aus, so lassen sich durch Variation einer einzelnen Größe gleichzeitig C–C- und O–O-Bindungen öffnen. Auf diese Weise kann man ohne sterische Vorbehalte das Programm selbständig den energetisch günstigsten Übergangszustand berechnen lassen. Man findet (vgl. auch Lit.^{3f)}, daß dabei die C–C-Bindung bevorzugt geöffnet wird.

Dieser Befund dürfte im Falle des unsubstituierten 1,2-Dioxetans an der Überschätzung der Stärke der O–O-Bindung durch MINDO/3 liegen. Beim Vergleich substituierter 1,2-Dioxetane läßt sich jedoch ein immer stärkerer Trend zum bevorzugten Öffnen der C–C-Bindung beobachten (Abb. 4). Dies geht einher mit der zunehmenden Stabilisierung eines 1,4-C–C-Diradikals durch nichtbindende Orbitale an z.B. Hydroxyl-Substituenten, während ein 1,4-O–O-Diradikal nur geringe Stabilisierung durch „through bond“-Wechselwirkung erfahren kann (Abb. 5).

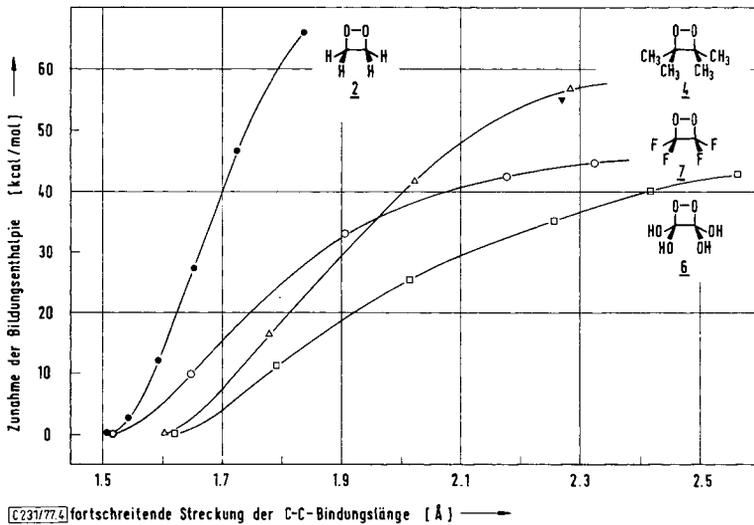


Abb. 4. Energieprofile der Ringöffnung von 1,2-Dioxetanen.
C–C-Bindungslösung als Reaktionskoordinate

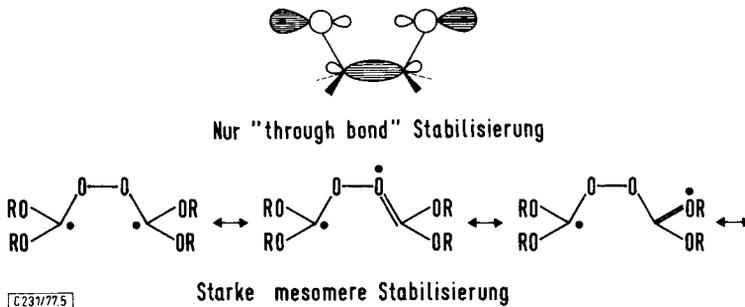


Abb. 5. Mesomeriemöglichkeiten von OO- und CC-Diradikal

So läßt sich aus thermochemischen Daten¹³⁾ abschätzen, daß ein Hexamethoxyethan (als Modell für **6**) nur noch eine CC-Bindungsenergie von ≈ 38 kcal/mol haben sollte (siehe Tab. 4).

Tab. 4. Thermochemische Bindungsstärken¹³⁾ in Abhängigkeit von der Substitution

	Dissoziations- energie (E_{D-R}) [kcal/mol]	Unterschiede bei weiterer Substitution ΔE_{D-R} [kcal/mol]
H_3C-CH_3	88.0	
$H_3C-CH_2CH_2-CH_3$	82.0	6
$(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$	77.5	5.5
$(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$	67.5	10.0
H_3C-CH_3	88.0	
$CH_3OCH_2-CH_2OCH_3$	71.3	16.7
$(CH_3O)_2CH-CH(OCH_3)_2$	54.6 ^{a)}	16.7
$(CH_3O)_3C-C(OCH_3)_3$	37.9 ^{a)}	16.7

a) Extrapoliert ohne Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkung.

Diskussion

Die MINDO/3-Rechnung sowie die thermochemischen Daten zeigen, daß Substituenten am 1,2-Dioxetan in dreifacher Hinsicht wirken:

a) Sterisch: Eine durch sterische Hinderung erzwungene Dehnung der C–C-Bindung verstärkt die O–O-Bindung.

b) Elektronisch: Durch Abziehen von Elektronendichte aus dem hochliegenden anti-bindenden π_{O-O}^- -Orbital wird die O–O-Bindung gefestigt, die C–C-Bindung destabilisiert.

c) Substituenten mit freien Elektronenpaaren können einen sich bildenden Übergangszustand mit 1,4-CC-Diradikalcharakter mesomer stabilisieren.

Diese Befunde führen zu der Folgerung, daß Alkylsubstituenten durch sterische und elektronische Wirkung die C–C-Bindung schwächen, die O–O-Bindung jedoch stärken. Durch Stabilisierung dieser schwächsten Bindung im 1,2-Dioxetan nehmen sowohl die Stabilität des Gesamtmoleküls (vgl. Tab. 2) als auch der synchrone Charakter der Fragmentierung zu.

Substituenten mit freien Elektronenpaaren stabilisieren die O–O-Bindung und schwächen die C–C-Bindung in einem Maß, daß diese zum bevorzugten Bindungsbruch im Fragmentierungsmechanismus wird.

Da einem C–C-Diradikal die Spin-Bahn-Kopplung eines O–O-Diradikals fehlt, sollten diese Dioxetane weit weniger drastisch den Tripletteneffekt¹⁴⁾ zeigen, d. h. die Carbonylbruchstücke sollten hier vorwiegend im angeregten Singulettzustand entstehen.

Herrn Professor Dr. P. v. R. Schleyer wird vielmals gedankt für sein Interesse und die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit. Herrn Dr. K. Krogh-Jespersen und Herrn Dr. D. Poppinger danke ich für eingehende Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung durch eine Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet.

¹³⁾ H. E. O'Neal und S. W. Benson in *Free Radicals*, J. K. Kochi, Ed., Vol. II, S. 275, Wiley Interscience, New York 1973.

¹⁴⁾ Die Thermolyse von alkylsubstituierten Dioxetanen führt bevorzugt direkt zu elektronisch angeregtem Produkt im Triplettzustand. N. J. Turro und P. Lechtken, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2886 (1972); *Pure Appl. Chem.* **33**, 363 (1973), und Lit.²⁾ [231/77]