

Radikationen, XVI^{1–3)}

Einelektronenoxidation silyl-substituierter Tetraze und Pentaze

Hans Bock^{*)}*, Wolfgang Kaim^{*)}, Nils Wiberg^{**)*)} und Gottfried Ziegleder^{**)*)}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^{*)},
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70, und
Institut für Anorganische Chemie der Universität München^{**)*)},
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 27. Dezember 1977

Silyl-substituierte Tetraze und Pentaze **1**, **2** und **3** weisen vertikale 1. Ionisierungsenergien $IE_1^v < 8$ eV auf und können daher mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ oxidiert werden. Während Derivate mit *cis*-Tetrazen-Gruppierung auch bei 200 K nur umgelagerte Radikalkationen liefern, ist dasjenige von *trans*-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (**1**) bei Raumtemperatur stabil. Die aus seinem hochaufgelösten ESR-Spektrum entnehmbaren Spinpopulationen gleichen denen isoelektronischer 4-Zentren/5-Elektronen- π -Systeme wie Butadien-Radikalanionen oder Bis(dialkylamino)ethylen- und Tetramethyltetrazen-Radikalkationen.

Radical Ions, XVI^{1–3)}

One-Electron Oxidation of Silyl-substituted Tetrazenes and Pentazenes

The silyl-substituted tetrazenes and pentazenes **1**, **2**, and **3** exhibit vertical first ionization energies $IE_1^v < 8$ eV and, therefore, can be oxidized using $AlCl_3/CH_2Cl_2$. Contrary to derivatives with *cis*-tetrazen configuration which yield even at 200 K only rearranged radical cations, the one of *trans*-tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (**1**) is stable at room temperature. The spin populations from its high-resolution ESR-spectrum are comparable to those of other isoelectronic 4-center/5-electron- π -systems like radical anions of butadiene derivatives or radical cations of bis(dialkylamino)ethylene and tetramethyltetrazen.

Vorausgegangene Untersuchungen^{4–7)} haben erwiesen, daß Verbindungen mit vertikalen ersten Ionisierungsenergien unter 8 eV sich mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ auch in Lösung zu

¹⁾ XV. Mitteil.: G. Fritz, E. Matern, H. Bock und G. Brähler, Z. Anorg. Allg. Chem. **439**, 173 (1978).

²⁾ Zugleich 6. Mitteil. über das Tetrazen und seine Derivate; 5. Mitteil.: N. Wiberg und G. Ziegleder, Chem. Ber. **111**, 2123 (1978).

³⁾ Teil der Dissertation W. Kaim, Univ. Frankfurt 1977.

⁴⁾ H. Bock, G. Brähler, G. Fritz und E. Matern, Angew. Chem. **88**, 765 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 669 (1976).

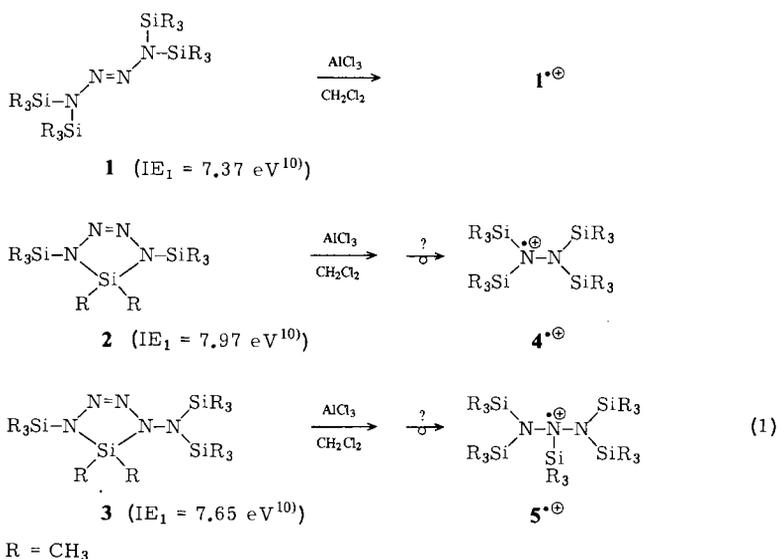
⁵⁾ H. Bock, W. Kaim und J. W. Conolly, Angew. Chem. **88**, 766 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 700 (1976).

⁶⁾ H. Bock und W. Kaim, Tetrahedron Lett. **1977**, 2343; vgl. hierzu auch Nachr. Chem. Techn. Lab. **25**, 306 (1977).

⁷⁾ H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, J. Organomet. Chem. **135**, C14 (1977).

Radikalkationen oxidieren lassen³⁾. Vorteilhaft ist dabei, daß das Oxidationsmittel nach unseren Beobachtungen³⁾ auch empfindliche Nichtmetall-Verbindungen nicht anderweitig angreift. ESR-Spektren so erzeugter Radikalkationen sind von allgemeinerem Interesse, weil die Spinpopulationen Rückschlüsse auf Kation-stabilisierende Substituenten^{8,9)} erlauben.

Hier wird über die Einelektronenoxidation des offenkettigen *trans*-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens (**1**)²⁾, des cyclischen Silyltetrazens 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-2-tetrazolin (**2**)²⁾ und des Pentazen-Derivats 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-5,5-dimethyl-4-trimethylsilyl-5-sila-2-tetrazolin (**3**)²⁾ berichtet.



Das Radikalkation von Tetramethyltetrazen ($\text{IE}_1 = 7,56 \text{ eV}^{10)}$ ist bereits ESR-spektroskopisch charakterisiert worden¹¹⁾. Zu weiterem Vergleich bieten sich Radikalkationen von 1,2-Bis(dialkylamino)ethylenen $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NR}_2^{\bullet\oplus}$ sowie Radikalanionen von Butadien und seinen Derivaten $\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}^{\bullet\ominus}$ an, die ebenfalls 4-Zentren- π -Systeme mit jeweils 5 π -Elektronen darstellen.

A) ESR-Spektren der Radikalkationen

Einelektronenoxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erzeugt aus dem planaren¹²⁾ **1** ein farbloses Radikalkation $\mathbf{1}^{\bullet\oplus}$, das bei Raumtemperatur beständig ist, und dessen ESR-Spektrum 17 äquidistante Linien aufweist (Abb. 1).

⁸⁾ S. F. Nelsen und C. R. Kessel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2392 (1977).

⁹⁾ D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).

¹⁰⁾ J. Kroner und N. Wiberg, unveröffentlicht; vgl. Habilitationsschrift J. Kroner, Univ. München 1976.

¹¹⁾ W. M. Tolles, D. W. Moore und W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3476 (1966).

¹²⁾ M. Veith, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 678 (1975).

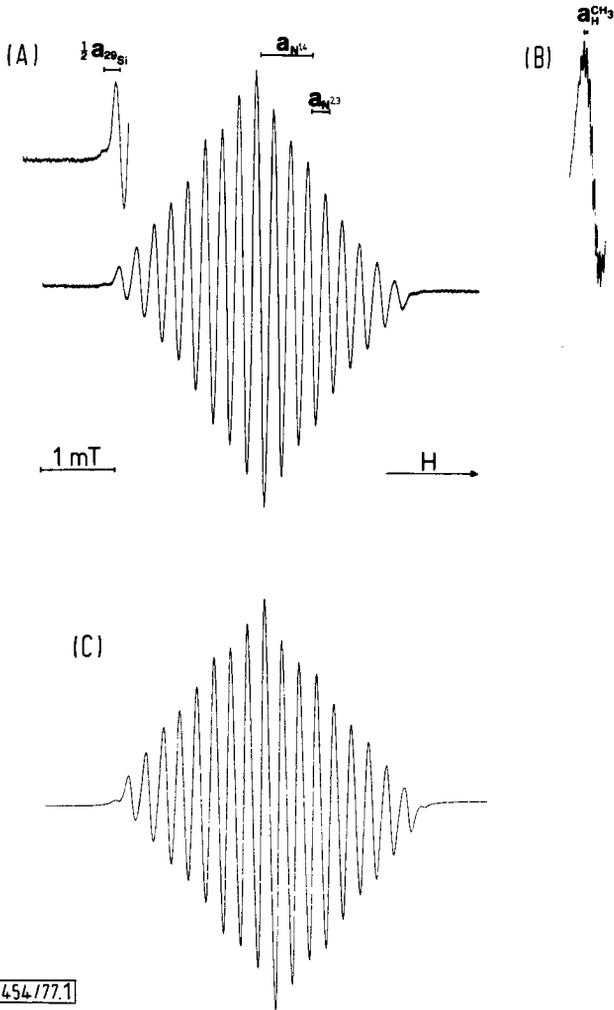


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalkations von *trans*-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen $\mathbf{1}^{\oplus}$: Gesamtspektrum mit verstärktem Randbereich (A) und hochaufgelöster Mittellinie (B) sowie Computer-Simulation (C)

Das 17-Linien-ESR-Spektrum von $\mathbf{1}^{\oplus}$ kommt durch zufällige Entartung der zwei Stickstoffkopplungskonstanten ($a_{N^1} \approx 3 a_{N^2}$) zustande, wie die perfekte graphische Computer-Simulation belegt (Abb. 1:C). Beim Verstärken der Randlinien wird die Satellitenkopplung durch das ^{29}Si -Isotop ($I = 1/2$, Häufigkeit 4.70%) sichtbar, und unter günstigen Bedingungen in verdünnter Lösung läßt sich schließlich auch die Hyperfeinaufspaltung durch 36 äquivalente Trimethylsilyl-Protonen auflösen (Abb. 1:B). Das ESR-Spektrum ist temperaturunabhängig; bei tiefer Temperatur verbreitern sich die äußeren Linien geringfügig. Die ermittelten Kopplungskonstanten werden in Tab. 1 mit denen des Tetramethyltetrazen-Radikalkations verglichen.

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (mT) von Tetrazen-Radikalkationen

Verbindung (R = CH ₃)	$a_{N^{1,4}}$	$a_{N^{2,3}}$	$a_H^{CH_3}$	a_{29Si}	$a_H^{SiR_3}$
$(R_3Si)_2N-\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}-N-(SiR_3)_2$	0.69	0.24	—	0.385	0.015
$R_2N-\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{N}-NR_2$ ¹¹⁾	1.093	0.107	1.045 ^{a)} 1.172	—	—

a) Nichtäquivalente Methylgruppen.

Die dem Tetramethyltetrazen analoge Zuordnung der Stickstoffkopplungskonstanten läßt sich durch folgenden Molekülzustandsvergleich stützen: Im Photoelektronenspektrum des Grundkörpers Tetrazen $H_2N-N=N-NH_2$ ¹³⁾ findet man im niederenergetischen Bereich 3π - und $2n_N$ -Ionisierungen. Der Radikalkation-Grundzustand niedrigster Energie wird über *Koopmans'* Theorem durch das Molekülorbital π_3 (Abb. 2: A) mit überwiegenden Anteilen der Aminostickstoffe beschrieben¹³⁾.

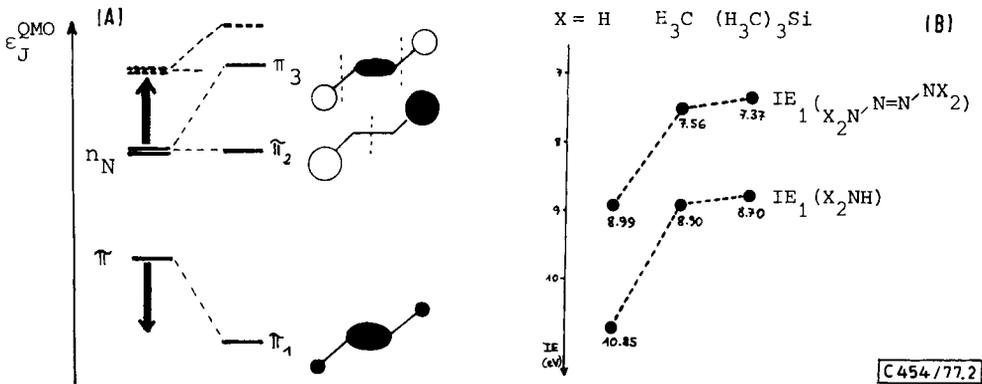


Abb. 2. (A) Qualitatives Modell für die π -Aufspaltung in Tetrazenen, das zugleich eine verringerte $n_N \pm \pi$ -Wechselwirkung bei Anhebung (\uparrow) des Aminostickstoff-Elektronenpaar-Niveaus n_N oder bei Absenkung (\downarrow) des π -Niveaus wiedergibt. (B): Erste Ionisierungsenergien IE₁ (eV) gleichsubstituierter Tetrazen^{10, 13)} und Amine¹⁴⁾

Der gleichartige Verlauf der ersten Ionisierungsenergien gleichsubstituierter Tetrazen $X_2N-N=N-NX_2$ und Amine X_2NH (Abb. 2:B) legt nahe, daß der Substituenteneinfluß sich überwiegend auf die Aminostickstoffe auswirkt, und daß der Typ des Radikalkationen-Grundzustandes hierdurch nicht geändert wird. Ausgehend von den überwiegenden n_N -Orbitalanteilen sind die größeren ¹⁴N-Kopplungskonstanten im ESR-Spektrum von I^{\oplus} den Amino- π -Zentren zuzuweisen.

Auch das cyclische Tetrazen **2** reagiert mit $AlCl_3$ in Dichlormethan. Das ESR-Spektrum der Lösung zeigt ein Quintett im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 mit der Kopplungskonstante 0.752 mT und ist daher identisch mit dem ESR-Spektrum des Radikalkations von Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin⁵⁾.

¹³⁾ J. Kroner, N. Wiberg und H. Bayer, *Angew. Chem.* **87**, 203 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 178 (1975).

¹⁴⁾ Vgl. K. A. Ostojka Starzewski, H. tom Dieck und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **65**, 311 (1974).

Das [Bis(trimethylsilyl)amino]silatetrazol in **3** liefert bei der Oxidation unter den gleichen Bedingungen ein durch anisotrope Linienverbreiterung und ein Folgeradikal kompliziertes ESR-Spektrum (Abb. 3:A).

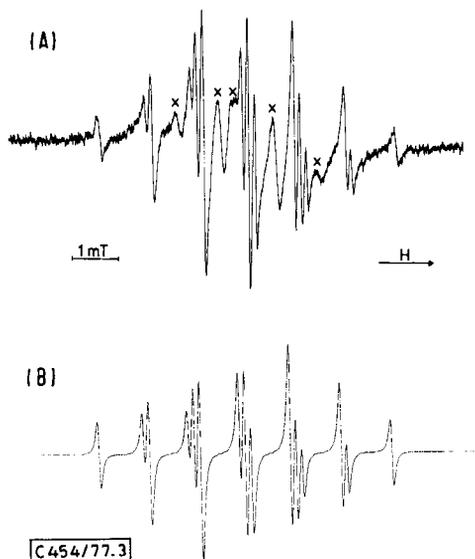


Abb. 3. ESR-Spektrum (A) der paramagnetischen Spezies aus der Reaktion von **3** mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 sowie eines Folgeradikals (x) und Computer-Simulation des Hauptradikals (B)

Wie ersichtlich (Abb. 3:B) gelingt die Computer-Simulation der dominierenden Spezies im ESR-Spektrum der oxidierten Lösung von **3**, wenn hierzu 2 äquivalente ^{14}N -Kerne mit einer Kopplungskonstante von 1.09 mT sowie ein weiteres ^{14}N -Isotop mit einer Triplettaufspaltung von 0.95 mT angenommen werden. Dies legt in Analogie zur Oxidation von **2** mit AlCl_3 nahe, daß nach (1) ein Radikalkation mit einem Silyltriazan-Gerüst oder eines cyclischen Derivates mit zwei äquivalenten Stickstoffatomen entstanden sein könnte; der Betrag der Kopplungskonstanten ist allerdings mit planar konfigurierten Stickstoffatomen nicht vereinbar¹⁵⁾.

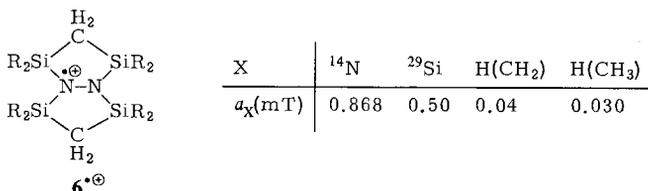
B) Diskussion der ESR-Kopplungskonstanten

Das Radikalkation des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens $\mathbf{1}^{\oplus}$ liegt wahrscheinlich in der koplanaren *E*-Konfiguration vor; die neutrale Ausgangsverbindung ist das planare¹²⁾ *E*-Isomere. Die sterische Wechselwirkung in der *Z*-Konfiguration oder in einer nicht koplanaren Anordnung hätte ungewöhnliche Kopplungskonstanten wie z. B. im Falle des verdrillten Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin-Radikalkations⁵⁾ zur Folge. Im Tetramethyltetrazen-Radikalkation ist die freie Drehbarkeit um die N^1-N^2 -Bindung eingeschränkt; für das Silyl-Derivat kann ein gleichartiges Verhalten nicht belegt werden: Weder die ^{29}Si -Kopplungskonstante noch die kleine Silylmethyl-Wasserstoffkopplung

¹⁵⁾ Vgl. hierzu INDO open-Shell-Rechnungen für $\text{N}_2\text{H}_2^{\oplus}$; H. Bock, W. Kaim, A. M. Semkow und H. Nöth, Angew. Chem. **90**, 308 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978).

erlauben eine eindeutige Unterscheidung zweier, nicht-äquivalenter Trimethylsilylgruppen.

Die π -Spinpopulation in 1^{\oplus} läßt sich durch einen Vergleich mit dem ebenfalls planaren bicyclischen Tetrasilylhydrazin-Radikalkation (6^{\oplus})⁵⁾ abschätzen.



Nimmt man für jede Si₂N-Hälfte eine Spinpopulation $\rho^{\pi} = 0.5$ an, so ergibt sich bei Vergleich der ¹⁴N- und ²⁹Si-Kopplungskonstanten mit denen von 1^{\oplus} (Tab. 1), daß in letzterem die Spinpopulation der Si₂N-Gruppen jeweils $\rho_{Si_2N}^{\pi} \approx 0.39$ und somit die π -Spinpopulationen an den Azo-Stickstoffen jeweils $\rho_{2,3}^{\pi} \approx 0.11$ betragen sollten.

Diese Werte lassen sich den Spinpopulationen anderer isoelektronischer 5-Elektronen/4-Zentren- π -Systeme vergleichen (Tab. 2).

Tab. 2. π -Spinpopulationen in 5-Elektronen/4-Zentren- π -Systemen

Radikalion (R = CH ₃)	Lit.	$\rho_{2,3}^{\pi}$	$\rho_{1,4}^{\pi}$	ρ_{Si}^{π}
$H_2C = \overset{\ominus}{\dot{C}}H - CH = CH_2$	16)	0.13	0.37	—
$R_3SiHC = \overset{\ominus}{\dot{C}}H - CH = CHSiR_3$	17)	0.15	0.32	0.03
$R_2N - \overset{\oplus}{\dot{C}}H = CH - NR_2$	18)	0.16	0.34	—
$R_2N - \overset{\oplus}{\dot{N}} = N - NR_2$	11)	0.08	0.42	—
$(R_3Si)_2N - \overset{\oplus}{\dot{N}} = N - N(SiR_3)_2$		0.11		0.39 ^{a)}

a) Spinpopulation für die gesamte (R₃Si)₂N-Gruppe.

Der Vergleich der Spinpopulationen isoelektronischer Radikalion- π -Systeme (Tab. 2) zeigt:

1. Die Werte für das Butadien-Radikalanion stimmen vorzüglich mit den HMO-Voraussagen $\rho_{\mu}^{\pi} = c_{3\mu}^2$ überein ($\rho_{2,3} = 0.138$; $\rho_{1,4} = 0.362$) und belegen damit die Anwendbarkeit von π -Elektronen-Modellen. 1,4-Bis(trimethylsilyl)-Substitution verringert insbesondere $\rho_{1,4}^{\pi}$ durch Ladungsdelokalisation in die Trimethylsilyl-Gruppen.

2. Die Gegenüberstellung der Radikalkationen von Bis(dialkylamino)ethylen und Tetramethyltetrazen belegt die Voraussage des Störungsmodells (Abb. 2: A): Absenken des π -Niveaus ($IE_{\pi}(RHC=CHR) = 9.15 \text{ eV}^{19)}$; $IE_{\pi}(RN=NR) = 11.5 \text{ eV}^{20)}$ führt zu

¹⁶⁾ D. H. Levy und R. J. Myers, J. Chem. Phys. **41**, 1062 (1964).

¹⁷⁾ F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Helv. Chim. Acta **51**, 707 (1968).

¹⁸⁾ B. C. Gilbert, R. H. Schlosser und W. M. Gulick jr., J. Am. Chem. Soc. **92**, 2974 (1970).

¹⁹⁾ Vgl. M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **56**, 1028 (1973).

²⁰⁾ E. Haselbach und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 684 (1970).

verringertes Mischungsmaß $n_N \pm \pi$ und damit zu geringerem π -Anteil im obersten besetzten Orbital.

3. Einen gleichsinnigen Effekt bewirkt ein Austausch der Tetrazen-Substituenten $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (Tab. 2): $\pi_{\text{NN}}^{21)}$ wird stärker angehoben als n_N (Abb. 2:A), damit die π/n_N -Wechselwirkung verstärkt und der π_{NN} -Anteil im Radikalkationen-Grundzustand erhöht (Abb. 2).

Trimethylsilyl-Substituenten in den 1,4-Positionen von 4-Zentren/5-Elektronen- π -Systemen delokalisieren somit die Ladung $\pi \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, erhöhen gleichzeitig die Spinpopulation $\rho_{2,3}^{\pi}$ an den mittelständigen Zentren und führen daher insgesamt zu einer ausgeglicheneren Spinverteilung in den betreffenden Radikationen.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Land Hessen* gefördert.

Experimenteller Teil

Darstellung und analytische Charakterisierung von **1**, **2** und **3** sind in Lit.²⁾ ausführlich beschrieben.

Die Radikalkationen aus den Verbindungen **1**, **2** und **3** lassen sich in 0.1 M Lösungen in CH_2Cl_2 dadurch erzeugen, daß bei -80°C in die ESR-Küvette pro ml Lösung etwa 0.5 mg AlCl_3 eingetragen werden.

Die ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian E9 bei 100 kHz Feldmodulation aufgenommen; Eichung mit Fremy's Salz erlaubte, die angegebenen Kopplungskonstanten auf $\pm 3\%$ genau zu bestimmen.

Zur Spektrensimulation wurde ein Simulationsprogramm ESPLIT erstellt, welches bis zu 10000 Linien und maximal 100 äquivalente Kerne 8 verschiedener Gruppen verarbeiten kann³⁾. Die Rechnungen wurden an der UNIVAC 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt durchgeführt.

²¹⁾ Vgl. hierzu z. B. H. Bock, K. Wittel, M. Veith und N. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. **98**, 109 (1976): Für $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiR}_3$ beträgt $\text{IE}_\pi \approx 10.5$ eV gegenüber $\overline{\text{IE}}_\pi = 11.5$ eV für $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$ ²⁰⁾.