

ZUR STRUKTUR DES ÄTHYLENBENZENIUMIONS UND VERWANDTER KATIONEN

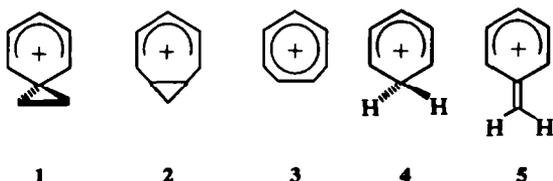
W. W. SCHOELLER und G. E. SCHENCK

Abteilung für Chemie der Ruhruniversität, 463 Bochum, Postfach 2148

(Received in Germany 12 September 1972; Received in the UK for publication 28 September 1972)

Abstract—The structures of ions 1, and 4 to 8 were determined by complete optimization of bond lengths and bond angles by the semiempirical MINDO/2 method.

Das Äthylenbenzeniumion^{1a} (bzw. Phenoniumion²) (1) ist, wie das verwandte Homotropylumion (2), wegen der olefinähnlichen Eigenschaften des dreigliedrigen Ringes ein dem Tropyliumion (3) verwandtes potentiell aromatisches System. In der vorliegenden Arbeit wird 1 mit dem Benzenoniumion⁴



(Benzenoniumion) 4 und dem Benzyl-Kation 5 verglichen.

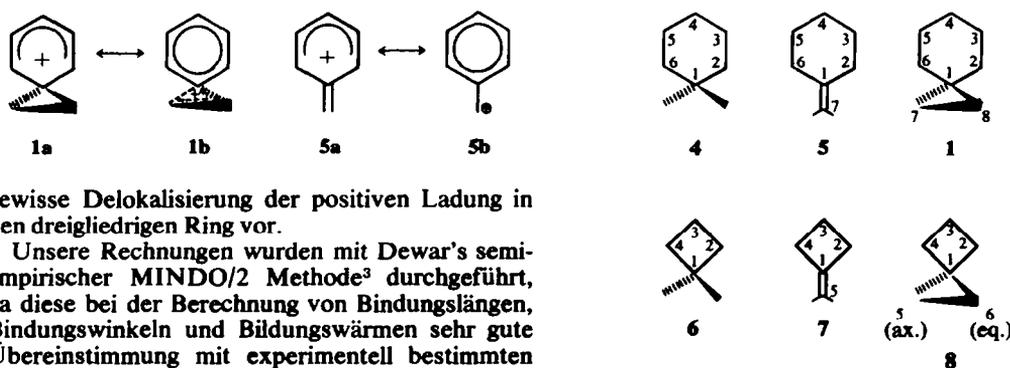
Die umfangreiche Diskussion des Phenoniumions hat ihr vorläufiges Ende gefunden in der Arbeit von Olah *et al.*,¹⁰ in der im wesentlichen aus chemischen Verschiebungen geschlossen wird, dass das Äthylenbenzeniumion ein klassisches System vom Typ (1a) sei. Allerdings liege eine

MINDO/2 Methode erhaltenen Ladungsdichten sind als relativ zuverlässig anzusehen.

Die Geometrien der untersuchten Verbindungen können nicht aus vorhandenen Strukturdaten deduziert werden, sondern wurden durch Optimierung gefunden. Eine vorhandene Studie geht von einer angenommenen Geometrie aus.^{5*}

Zur Minimierung der Energie durch Variation der geometrischen Parameter wurde die SIMPLEX-Technik⁶ angewendet. Alle C-C Bindungslängen und -winkel wurden variiert, wobei auch nicht planare sechsgliedrige Ringe, sowie im Falle des Äthylenbenzeniumions auch nicht orthogonale Spiroverknüpfungen und nicht gleichschenklige Dreiecke berücksichtigt wurden.

Die berechneten Bindungslängen, Zweizentren-Energien und Ladungen für die Gleichgewichtsgeometrien sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Zur Numerierung siehe Abb 1. Aus der vollständigen Optimierung der geometrischen Parameter geht hervor, dass der sechsgliedrige Ring in der planaren Form jeweils am stabilsten ist. Für die Systeme 1, 4 und 5 ergibt sich C_{2v}-Symmetrie, die



gewisse Delokalisierung der positiven Ladung in den dreigliedrigen Ring vor.

Unsere Rechnungen wurden mit Dewar's semiempirischer MINDO/2 Methode³ durchgeführt, da diese bei der Berechnung von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Bildungswärmen sehr gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Strukturparametern zeigt.⁴ Auch die durch die

*Nach Fertigstellung des Manuskriptes erschien eine ab initio Studie des Äthylenbenzeniumions.⁹

Abb 1.

Tabelle 1. Strukturparameter der Gleichgewichtsgeometrien, Kationen 1-3

Winkel	4		5		1	
$\angle C_2C_1C_6$	116.8		118.1		115.1	
$\angle C_3C_4C_5$	123.1		123.3		121.9	
	Längen (in Å)				Energien (in eV)	
Bindung	4	5	1	4	5	1
$C_1C_2=C_1C_6$	1.443	1.434	1.444	-16.1	-16.9	-16.9
$C_2C_3=C_3C_6$	1.361	1.364	1.358	-20.6	-20.5	-20.4
$C_3C_4=C_4C_5$	1.403	1.397	1.391	-18.4	-18.6	-18.7
$C_1C_7=C_1C_8$	—	1.355	1.534	—	-21.1	-11.1
C_7C_8	—	—	1.459	—	—	-15.0
	Ladungen C			Ladungen H		
Position	4	5	1	4	5	1
1	0.023	-0.072	-0.023	0.098	—	—
2	0.156	0.156	0.129	0.056	0.033	0.031
3	-0.032	-0.021	-0.017	0.071	0.062	0.056
4	0.221	0.201	0.186	0.052	0.045	0.044
7	—	0.258	0.115	—	0.053	0.043

Tabelle 2. Strukturparameter der Gleichgewichtsgeometrien, Kationen 6-8

Winkel α	6		7		8	
	149.6°		144.9°		148.3°	
	Längen (in Å)			Energien (in eV)		
Bindung	6	7	8	6	7	8
$C_1C_2=C_1C_4$	1.473	1.454	1.469	-13.9	-14.2	-13.9
$C_2C_3=C_3C_4$	1.384	1.381	1.375	-18.1	-18.1	-18.2
$C_1C_5=C_1C_6$	—	1.298	1.487	—	-24.0	-13.0
C_2C_4	1.661	1.675	1.679	-4.5	-4.2	-4.2
C_5C_8	—	—	1.471	—	—	-13.8
	Ladungen c			Ladungen H		
Position	6	7	8	6	7	8
1	0.080	0.004	-0.016	0.092 ^(ax)	0.069 ^(eq)	—
2	0.168	0.173	0.169	0.090	0.081	0.073
3	0.113	0.116	0.094	0.129	0.119	0.112
$S_{(ax)}$	—	0.115	0.105	—	0.068	0.037
$O_{(eq)}$	—	—	0.073	—	—	0.036

beiden Ringsysteme im Äthylenbenzeniumion sind orthogonal.

Zusätzliche haben wir ein Äthylenbenzeniumion mit planarem Spirozentrum in unsere Betrachtungen einbezogen, wobei mit Ausnahme der vorgegebenen planaren Anordnung der direkt mit dem Spirozentrum verbundenen Kohlenstoffatome alle geometrischen Parameter optimiert wurden. Es zeigt sich, daß die energieärmste planare Form des Äthylenbenzeniumions nur 22 kcal/Mol über der Gleichgewichtsstruktur liegt.

Die Systeme 1, 4 und 5 zeigen deutliche Alternanz der Bindungslängen, Ladungen und Zweizen-

trenergien (die Zweizentrenenergie ist ein Maß für die Stärke einer chemischen Bindung). Diese Ergebnisse stimmen also im wesentlichen mit den Schlüssen von Olah und Mitarbeitern¹⁰ überein. Bei 1 und 5 ist die Alternanz der Bindungslängen und Zweizentren-Energien für die Bindungen C_1C_2 und C_3C_2 allerdings weniger stark ausgeprägt als bei 4*, was, wie auch die Delokalisierung positiver Ladung aus dem sechsgliedrigen Ring hinaus, auf signifikante Beteiligung der Strukturen 1b und 5b hinweist.

Das Cyclopropansystem nimmt mehr Ladung auf als die Exomethylengruppe des Benzylions (+0.395 in C_2H_4 von 1 gegenüber +0.364 in CH_2 von 5).† Auch die Alternanz der Zweizentren-Energien ist in 1 um eine Nuance geringer als in 5. Nimmt man, wie gewöhnlich, das Ausmaß des Bindungslängenausgleichs und der exocyclischen Ladungsaufnahme als ein qualitatives Mass für die relative Aromatizität, so muss man schließen,

*Die Alternanz ist selbstverständlich auch im Benzeniumion sehr viel geringer als in einem ungeladenen isoelektronischen System.

†Experimentelle Ergebnisse, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, stehen im Einklang mit diesem Schluss.⁷

