

Die Konfiguration organischer Radikale

MUTHANA SHANSHAL

Institut für theoretische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1336—1341 [1971]; eingegangen am 20. April 1971)

Die Konfiguration am trivalenten Kohlenstoffatom (Radikalzentrum) organischer Radikale wurde anhand der MINDO/1-SCF-MO Methode und der $1/2$ Elektron Approximation von DEWAR et al. studiert. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit den ESR-Untersuchungen, daß nicht alle Radikale eine planare Konfiguration besitzen. Die nichtplanare Konfiguration ist vor allem bei den cyclischen Radikalen mit kleineren, gespannten Ringen zu treffen. Beim Allyl-Radikal zeigte die Deformation des mittleren Protons eine Abhängigkeit vom C-C Valenz-Winkel.

Es wurde festgestellt, daß die MINDO/2 Methode keine genaue Aussage über diese Konfiguration erlaubt. Lediglich die Bindungsabstände mancher cyclischer Radikale (mit planarer Konfiguration) sind minimiert worden. Bei den C_5H_5 und C_3H_3 Radikalen wird in Übereinstimmung mit früheren theoretischen Arbeiten eine Jahn-Teller Deformation zu Gunsten der weniger symmetrischen Struktur (C_2) festgestellt.

Der Reaktionsweise und den Spektren von offenkettigen Alkyrradikalen ist die planare Konfiguration dieser Radikale zu entnehmen^{1, 2}. Eine Generalisierung der planaren Konfiguration auf alle organischen Radikale ist jedoch nicht möglich. Denn auf Grund derselben Strukturuntersuchungs-Methoden läßt sich die Nichtplanarität mancher gespannten Kleinring-Radikale beweisen^{3, 4}.

SCF-MO-Rechnungen zeigten auch, daß das Cyclopropylradikal eine nicht planare Konfiguration besitzt⁵.



Wegen der hohen Reaktivität solcher Radikale und der Schwierigkeit, sie zu erfassen, sind solche theoretische Arbeiten unerlässlich als Ergänzung der experimentellen Untersuchungen.

MINDO/1-Berechnungen

Das hier verwendete Modell ist ähnlich dem, das für die Berechnung von Stickstoffinversions-Barrie-

ren angewandt wurde^{6, 7}. Die Bildungsenthalpie des Radikals wurde für die beiden Konfigurationen, planare und pyramidale, durch die MINDO/1-Methode gerechnet. Die sich daraus ergebende Differenz beider Energiegrößen wird als ein Maß für die relative Stabilität beider Konfigurationen angenommen. Die bei diesen Rechnungen verwendeten β_{I} - und β_{II} -Parameter wurden so gewählt, daß für verschiedene gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sowie für Radikale, gute Werte der Bildungsenthalpie zu erhalten waren⁸. Es ist zu erwarten, daß diese Methode für beide Konfigurationen der cyclischen Radikale gute Werte der Bildungsenthalpie liefert. Ferner sind im Rahmen dieser Arbeit vielmehr die relativen Differenzen dieser Enthalpien als ihren absoluten Größen interessant.

Die Energieberechnung für Radikale nach der „closed-shell“-MINDO-Methode erfolgt durch die Anwendung der 1/2-Elektron-Approximation von DEWAR et al.^{8, 8a}. Wegen der grundlegenden Bedeutung dieser Approximation für diese Arbeit bedarf sie einer kurzen Wesensbeschreibung. Man ver-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Rebenbergstraße 32, Postfach 560.

¹ Siehe a) B. MILE, Angew. Chem. **80**, 519 [1968]; b) C. RÜCHARDT, Angew. Chem. **82**, 845 [1970].

² a) R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963]; b) W. L. ANDREWS u. G. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **44**, 2527 [1966].

³ Liegen alle Atome, die am Radikalzentrum gebunden sind, in einer auf dem nicht gebundenen Atomorbital, im klassischen Sinne, senkrecht stehenden Ebene, so hat dieses Radikal eine planare Konfiguration.

⁴ Siehe Ref. ^{1, 2}. Ferner siehe a) H. M. WALBORSKY u. CH. CHEN, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5499 [1967]; b) H. M.

WALBORSKY, F. P. JOHNSON u. J. B. PIERCE, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5222 [1968]; c) H. M. WALBORSKY u. M. S. HARNOFF, J. Organomet. Chem. **4**, 418 [1965]; d) M. J. S. DEWAR u. J. M. HARRIS, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3652 [1969].

⁵ M. J. S. DEWAR u. M. SHANSHAL, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3654 [1969]. — Y. ELLINGER, A. RASSAT, R. SUBRA u. G. BERTHIER, Theor. Chim. Acta **10** (4), 289 [1968].

⁶ Ref. ^{5a} und M. J. S. DEWAR u. M. SHANSHAL, J. Chem. Soc. London A **1971**, 22.

⁷ M. SHANSHAL, Theoret. Chim. Acta, im Druck.

⁸ N. C. BAIRD u. M. J. S. DEWAR, J. Chem. Phys. **50**, 1262 [1969].

^{8a} M. J. S. DEWAR, J. A. HASHMALL u. G. C. VENIER, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1953 [1968].



fährt bei der Rechnung dem closed-shell-Fall analog, wobei das höchst-besetzte Molekülorbital mit 2 Elektronenhälften von antiparallelen Spins zu besetzen ist. Die sich aus der Rechnung ergebende gesamte SCF-Energie (E') ist mit einem Energiefaktor (J_{00}), der die Abstoßung beider Elektronenhälften beschreibt, zu korrigieren. Damit wird die tatsächliche gesamte Elektronenenergie des Systems E_{el} :

$$E_{el} = E' + \frac{1}{4} J_{00} \quad (1)$$

und $J_{00} = \sum_{i \leq j} c_{i,u} \cdot c_{j,u} \gamma_{ij}, \quad (2)$

wobei i über alle Atomorbitale läuft, und u für das höchst-besetzte Molekül-Orbital steht.

Bei den konjugierten π -Radikalen kann die Minimierung der gesamten SCF-Energie (E) zu einer falschen Wahl des höchsten, einfachbesetzten MO's (Besetzung eines σ -MO's statt eines π -MO's). Diese führt zu einem höheren Energiewert des Moleküls. Wir konnten eine solche falsche Besetzung vermeiden, indem wir das Elektron (bzw. die beiden Elektronenhälften) zwangen, ein π -MO statt eines σ -MO's zu besetzen. Nach unserer Erfahrung wird die Symmetrie dieses MO's (u) meistens nach der zweiten oder dritten Iteration der Rechnung festgelegt. Ist auf Grund des Studiums der Eigenvektorkoeffizienten des MO's u kein π -Charakter festzustellen (nach diesen Iterationen), so werden seine Eigenvektorkoeffizienten denen des tiefsten unbesetzten π -MO's gleichgesetzt. Die Bindungsordnung P_{ij}

$$P_{ij} = 2 \sum_k^{occ.} c_{i,k} \cdot c_{j,k} + c_{i,u} \cdot c_{j,u} \quad (3)$$

(wobei u = das höchst-besetzte MO, erhalten nach der zweiten bzw. dritten Iteration), wird danach wie folgt beschrieben:

$$P_{ij} = 2 \sum_k^{occ.} c_{i,k} \cdot c_{j,k} + c_{i,\pi t. un} \cdot c_{j,\pi t. un} \quad (4)$$

Für die Summe der Eigenwerte der besetzten Molekül-Orbitale

$$\varepsilon = 2 \sum_k \varepsilon_k + \varepsilon_u \quad (5)$$

tritt dann der neue Wert ein:

$$\varepsilon = 2 \sum_k \varepsilon_k + \varepsilon_{\pi t. un} \quad (6)$$

Die SCF-Rechnung kann dann bis zur gewünschten Konvergenzgrenze fortgesetzt werden. Von den behandelten π -Radikalen mit planarer Konfiguration zeigte nur das Cyclopropenylradikal (5) eine grü-

ßere Stabilität mit einem σ -einfachbesetzten MO. Tabelle 1 zeigt die Bildungsenthalpie mancher π -konjugierte Radikale gerechnet nach der oben erwähnten Methode.

Tab. 1. Die nach dem MINDO/1-1/2-Elektron-Modell gerechnete Bildungsenthalpie von konjugierten π -Radikalen.

Radikal	H_f , ger. (kcal/mol)	H_f , exp. (kcal/mol) ^a
Methyl-	33,48	34,00
Vinyl-	71,72	64,00
Allyl-	40,75	37,00
Benzol(σ)-	75,26	72,00
Benzyl-	48,9	45,00
α -Methyl-Benzyl-	38,25	33,00
Cyclopropyl-	69,00	61,0 \pm 3.

^a J. A. KERR, Chem. Rev. 66, 465 [1966].

Unsere MO-Berechnungen ergaben, daß die planare Konfiguration für das Methyl-(1)- und Isopropyl-(2)-Radikal sowie die nichtplanare Konfiguration für das Cyclopropylradikal (3) den Grundzustand beschreiben. Die notwendige Deformations- bzw. Inversions- [im Falle des Cyclopropylradikals (3)] Energie beträgt jeweils 4,9; 3,3 und 4,8 kcal/mol. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den qualitativen ESR-Untersuchungen von SCHÜLER und FESSENDEN² sowie mit anderen spektroskopischen und chemischen Ergebnissen^{1,4}. Aus den ESR-Spektren² geht ebenfalls hervor, daß alle Protonen des Allylradikals (4) in einer Ebene liegen. Unsere MO-Berechnung bestätigt dieses Resultat und ergibt für die Deformation eines terminalen Protonenpaares aus der Ebene des gesamten Restes eine Deformationsenergie von 1,4 kcal/mol. Die Deformationsenergie des mittleren Protons ist jedoch viel höher. Sie beträgt bei einem $C \equiv C \equiv C$ -Valenzwinkel von 120° 19,00 kcal/mol.



Terminale Protonen-Deformation.



Mittlere Protonen-Deformation.

Vergleicht man die Geometrie des mittelständigen Protons in Allyl-(4)- und Cyclopropyl-(3)-Radikalen miteinander, so stellt man fest, daß die Abnahme des $C - C - C$ -Bindungswinkels einen Übergang zur pyramidalen Konfiguration verursacht. Um diesen Übergang zu studieren, berechneten wir die Deformationsenergie dieses Protons beim Allylradikal (4) mit verschiedenen $C \equiv C \equiv C$ -Bindungswinkeln. Ein

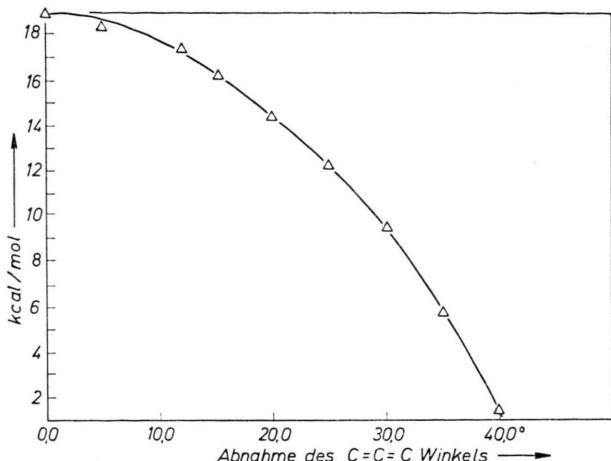


Abb. 1. Veränderung der Deformationsenergie des mittleren Protons im Allylradikal (4) als Funktion des $C \equiv C \equiv C$ -Bindungswinkels.

kontinuierlicher Übergang zur pyramidalen Konfiguration ist bei der Abnahme dieses Winkels festzustellen. Abbildung 1 zeigt die Korrelationskurve der Veränderungen beider Größen.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß bei der Vergrößerung des $C \cdots C \cdots C$ -Bindungswinkels der Übergang zur planaren Konfiguration bei ca. 80° stattfindet. Auf Grund des Kurvenverlaufs ist zu erwarten, daß die pyramidale Konfiguration, bei einem $C - C - C$ -Winkel von 60° , um den Betrag ~ 15 kcal/mol stabiler als die planare ist. Die Inversionsbarriere für das Cyclopropylradikal (3) beträgt aber 4,8 kcal/mol ($C - C - C \approx 60^\circ$). Damit wird es offensichtlich, daß andere Bindungsfaktoren neben dem $C - C - C$ -Winkelbetrag bei der Bestimmung der Konfiguration eine Rolle spielen. Die Schlußfolgerungen aus Abb. 1 sind wichtig und notwendig für das Studium der Konfiguration in Kleinringradikalen mit allylischer Konjugation. Denn hier sind, je nach der Größe des Ringes, die Bindungswinkel verschieden. Im folgenden Aufsatz verwenden wir die MINDO/1-Standard-Geometrie⁸, um die Konfiguration in solchen Radikalen zu studieren. Für das nichtplanare Proton wird dieselbe Geometrie wie beim entsprechenden Kohlenwasserstoff angenommen.

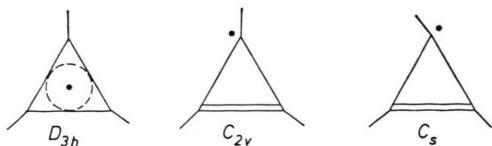


Abb. 2. Mögliche Strukturen des Cyclopropenylradikals (5).

Für das Cyclopropenylradikal (5) sind zwei Strukturen denkbar; a) eine durchgehend-symmetrische Struktur mit einheitlichen C – C-Bindungslängen und D_{3h} -Symmetrie; b) eine mit C_s -Symmetrie.

Auf Grund quantenmechanischer Überlegungen ist gezeigt worden, daß der (C_{2v})-Zustand der stabiler ist^{9, 10}. Wie nachfolgend gezeigt wird, führte eine MINDO/2-Rechnung, bei der die Möglichkeit einer nichtplanaren Konfiguration eines Wasserstoffatoms nicht berücksichtigt wurde, zu demselben Schlußergebnis. Die MINDO/1-Berechnung der C_s -symmetrischen Struktur mit $C=C=1,337 \text{ \AA}$, $C-C=1,520 \text{ \AA}$ und $C-C-C$ -Winkel = $52,2^\circ$ ergab, daß die pyramidalen Konfiguration stabiler als die planare ist. Die Energiedifferenz beträgt 7,0 kcal/mol. Ungleich den anderen Radikalen der 3-, 4- und 5-gliedrigen Ringe mit planarer Konfiguration, wo das höchste einfachbesetzte MO π -Charakter zeigt, besetzt das ungepaarte Elektron im Cyclopropenylradikal (5) ein σ -Molekül-Orbital.

Cyclobutylradikal (6) zeigt einen größeren Bindungswinkel als das Cyclopropylradikal (3). Benutzt man die MINDO/1-Standardgeometrie ($C-C = 1,555 \text{ \AA}$, $C-H = 1,093 \text{ \AA}$ und $C-\dot{C}-C$ -Winkel $= 90^\circ$), so ist auf Grund des größeren Winkels ($> 80^\circ$) eine planare Konfiguration zu erwarten, mit einer kleinen Deformationsenergie. Tatsächlich ergibt die Rechnung eine Energiedifferenz von 2,1 kcal/mol zu Gunsten der stabileren planaren Konfiguration. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von SCHULER und FESSENDEN². Verengt man den $C-C-C$ -Bindungswinkel im 4-Ring beim Übergang zum Cyclobutenylradikal (7), so sollte die Wahrscheinlichkeit einer pyramidalen Konfiguration des H_3 -Protons (Abb. 3) zunehmen. Neben dem kleinen Winkelbetrag trägt auch die „terminale“ allyl-typ-Konjugation zur Stabilisierung der pyramidalen Konfiguration bei. Tatsächlich ergibt die MINDO/1-Berechnung eine Begünstigung dieser Konfiguration gegenüber der planaren mit einer Energiedifferenz von 3,9 kcal/mol. Die bei dieser Rechnung verwendete Geometrie entsprach den Werten: $C=C=1,370 \text{ \AA}$, $C_{sp^2}-C_{sp^3}=1,520 \text{ \AA}$, $C_{sp^3}-C_{sp^3}=1,555 \text{ \AA}$ und $C=C-C$ -Winkel $= 86,5^\circ$.

Der C—C—C-Bindungswinkel im Cyclopentylradikal (8) beträgt, unter Verwendung der MIN-

⁹ L. C. SNYDER, J. Chem. Phys. **33**, 619 [1960].

¹⁰ A. D. LIEHR, Ann. Rev. Phys. Chem. **13**, 41 [1962].

DO/1-Geometrie 108° . Die Berechnung ergibt eine planare Konfiguration für den Grundzustand. Ihre Energiedifferenz zur pyramidalen Konfiguration beträgt 3,6 kcal/mol. Die auf Grund einer ESR-Aufnahme^{2a} vorgeschlagene nichtplanare Struktur des Radikals lässt sich mit diesem Ergebnis nicht vereinbaren. Auch ist es auf Grund unserer Argumentation unverständlich, daß das Cyclobutylradikal mit dem kleineren Ring planar ist, dagegen das Cyclopentylradikal (8) pyramidal Konfiguration besitzen soll.

Für die Betrachtung der konjuguierten cyclischen Radikale ist ein Rückblick auf die Deformation der terminalen Wasserstoffatome im Allylradikal notwendig. Auffallend ist dort, daß die „out of plane“-Deformationsenergie kleiner als die entsprechende Größe beim Methylradikal ist, trotz der zu erwartenden, zusätzlichen Stabilität der Planarität, durch die Konjugation. Nach dem PMO-Schema¹¹ soll die Deformationsenergie beim Allylradikal (4) $4,9 - 33 \delta E^\ddagger$ kcal/mol betragen, wobei δE^\ddagger die gewonnene Konjugationsenergie bei der Bindung eines planaren Methylradikals am Äthylen ist.

$$\Delta_{\text{PMO}}^\ddagger = 4,9 - 1/3 \frac{a_{\text{unocc. r}}^2 \times \beta_{\text{C-C}}^2}{\alpha - \alpha + \beta} \approx 8,2 \text{ kcal/mol.} \quad (7)$$

Das im Gegensatz zum PMO-Ergebnis stehende MINDO/1-Resultat zeigt, daß die Veränderung der σ -MO's in diesem Fall auch zu berücksichtigen ist. Die Bindungsenergie aller Molekülorbitale des Allylradikals nimmt, betragsmäßig, bei der Pyramidalisierung der terminalen Protonen zu. Der C—C—C-Bindungswinkel beim 3-Cyclopentenylradikal (9) beträgt unter Verwendung der MINDO/1-Bindungsabstände $104,2^\circ$ [verglichen mit $86,5^\circ$ beim Cyclobutylradikal (7)]. Auch für dieses Radikal wurde eine stabilere pyramidal Konfiguration gerechnet. Ihre Energiedifferenz zur planaren Konfiguration beträgt 1,67 kcal/mol [verglichen mit 3,9 kcal/mol für (7)].

Um den Einfluß der Konjugation in cyclischen Allyltypradikalen zu untersuchen, berechneten wir das 4-Cyclopentenylradikal (10) mit beiden Konfigurationen. Der hier auftretende C—C—C-Winkel beträgt $109,6^\circ$ (Abb. 3). Die planare Konfiguration des Radikals ist um 3,52 kcal/mol stabiler als die pyramidal. Auch der Vergleich dieses Ergebnisses

mit dem des 3-Cyclopentenylradikals (9) deutet darauf hin, daß die Allyltyp-Konjugation eine Abnahme der Deformationsenergie des terminalen Wasserstoffs verursacht.

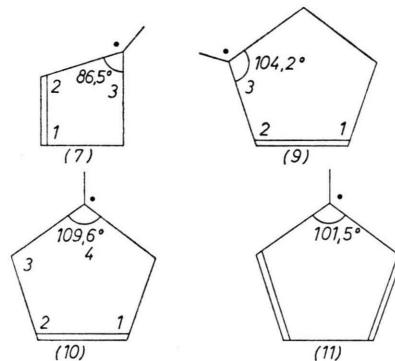


Abb. 3. C—C—C-Bindungswinkel bei den berechneten Strukturen der cyclischen Doppelbindungen enthaltenden Radikale.

Sowohl ESR-Untersuchungen bei sehr tiefen Temperaturen¹² als auch quantenmechanische Rechnungen^{9, 10} deuten darauf hin, daß der C_{2v} -Zustand des Cyclopentadienylradikals (11) stabiler ist als der mit D_{5h} -Symmetrie. Bei diesen Rechnungen^{9, 10} wurde die Möglichkeit einer Nichtplanarisierung einer der 5 Protonen nicht berücksichtigt. Die Verwendung der MINDO/1-Standardbindungslängen ergibt für das Cyclopentadienylradikal einen C—C—C-Winkel von $101,5^\circ$. Die Berechnung der Bildungsenthalpie ergibt, daß die pyramidal Konfiguration um 0,85 kcal/mol stabiler als die planare ist.

Unsere weitere Betrachtung galt den Bicyclo-(2,1,2)Heptan- (12) bzw. Bicyclo(2,1,2)Hepten-Systemen (13) und (14) (Abb. 4).

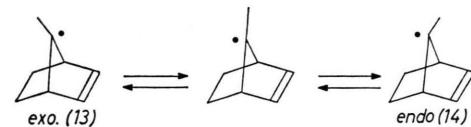
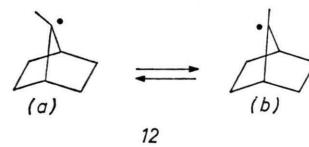


Abb. 4. Mögliche Konfigurationen der berechneten Bicyclo-(2,1,2)-heptyl- (12) und Bicyclo(2,1,2)-hepten-1-enyl- (13 bzw. 14)-Radikale.

¹¹ M. J. S. DEWAR, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York 1969.

¹² G. R. LIEBLING u. H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **42**, 3931 [1965].

Für das erste Radikal (12) sind beide Konfigurationen a) und b) denkbar. Es ergibt sich aus der Rechnung der Bildungsenthalpie, daß die „nichtplanare“ Konfiguration (a) um 9,68 kcal/mol stabiler ist als die planare (b) ist. Für das Bicyclo-(2,1,2)hept-1-enylradikal sind jedoch 3 Konfigurationen möglich. Die erste Konfiguration enthält das Brückenkopfproton in einer exo-Stellung zur Doppelbindung (13), die zweite enthält dasselbe Proton in der Dreiringebene und die dritte (14) hat ein endo-stehendes Brückenkopfproton. Es ergibt sich aus der Rechnung, daß die endo-Konfiguration (14) um 2,23 kcal/mol stabiler als die exo-Konfiguration (13), und daß die letzte um 6,31 kcal/mol stabiler als die planare ist.

Vinyl- und Formyl-Radikale. MINDO/1-Berechnung

Für das Vinyl- (16) und Formyl- (15) Radikal sind zwei Strukturen denkbar, eine angulare Konfiguration, bei der das α -H nicht auf der C-C- bzw. C-O-Bindungslinie liegt, und eine lineare Konfiguration, bei der das α -H-Atom in Richtung der C-C- bzw. C-O-Bindung liegt (Abb. 5).

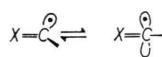


Abb. 5. Angulare und lineare Konfigurationen von vinylartigen Radikalen. $x=\text{O}, \text{CH}_2$.

Frühere MINDO/1-Berechnungen zeigten in Übereinstimmung mit den ESR-Spektren^{2,13}, daß die angulare Konfiguration beim Vinylradikal (16) (um 4,3 kcal/mol) stabiler als die lineare ist. Ähnlich ist der Fall beim Formylradikal (15), denn auch hier ist die angulare Konfiguration, laut unserer Rechnung, um 8,35 kcal/mol stabiler. Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen ist man auch zur Annahme einer angularen Konfiguration für den Grundzustand dieses Radikals gekommen^{14,15}. Die Tab. 2 ergibt die berechneten Bildungsenthalpiendifferenzen zwischen beiden Konfigurationen von allen diskutierten Radikalen.

MINDO/2-Berechnungen

Der Versuch, durch die Anwendung der MINDO/2-Methode¹⁶ eine Aussage über die Konfiguration

Tab. 2.

Radikal		ΔE^\ddagger (kcal/mol)
$\text{H}_3\text{C}^\bullet$	(1)	-4,9
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H}$	(16)	4,3
$(\text{CH}_3)_2\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H}$	(2)	-3,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2$	(4)	-1,4 (terminal) -19,0 (mittler.)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(3)	4,5
$\begin{array}{c} \text{HC} \\ \parallel \\ \text{HC}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(5)	7,0
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(6)	-2,1
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{HC}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(7)	3,9
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(8)	-3,6
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(9)	1,67
$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(10)	-3,52
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \\ \text{HC}=\text{CH}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(11)	0,85
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(12)	9,7
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(13)	6,3
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H} \end{array}$	(14)	8,5
$\text{O}=\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H}$	(15)	8,4

der oben erwähnten Radikale zu treffen, scheiterte daran, daß diese Methode für alle behandelten Radikale die planare Konfiguration ergibt. Trotz Variation der Bindungsabstände und -Winkel ergab die Diskussion durch diese Methode eine planare Konfiguration für Cyclopropyl- (3) und Cyclopropenyl-(5)-Radikale. Da es auch bekannt ist, daß diese Methode die Ringspannung von cyclischen Systemen weitgehend unterschätzt, verzichteten wir

¹³ R. W. FESSENDEN, J. Phys. Chem. **71**, 74 [1967].

¹⁴ G. HERZBERG u. D. A. RAMSAY, Proc. Roy. Soc. London A **233**, 34 [1955].

¹⁵ W. C. JOHNS, S. H. PRIDDLE u. D. A. RAMSAY, Disc. Faraday Soc. **35**, 90 [1963].

¹⁶ M. J. S. DEWAR u. E. HASELBACH, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 590 [1970]. — M. J. S. DEWAR, E. HASELBACH u. M. SHANSHAL, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3505 [1970].

darauf, durch sie Aussagen über die Konfiguration cyclischer Radikale zu erhalten. Lediglich die Bindungsabstände mancher cyclischen Radikale, die alle mit planarer Konfiguration betrachtet wurden, sind variiert worden. Die erhaltene Geometrie ist insofern interessant, als die Bindungsabstände dieser Radikale bis jetzt keiner direkten Messung zugänglich sind.

Für die C—H-Bindungen wurden Abstände der entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwendet (um 0,1 Å verlängert) ¹⁶.

Beim Cyclopropylradikal (3) ergab die Rechnung die Werte 1,533 Å und 1,456 Å für die C—C- und C—C-Bindungsabstände, sowie den Wert 63,54° für den C—C—C-Winkel. Der erste Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Abstand (C—C) von 1,524 Å in Cyclopropan.

Wie vorher erwähnt wurde, sind für das Cyclopropenylradikal (5) zwei Strukturen zu erwarten, a-D_{3h} und b-C_s (bzw. C_{2v}, da bei dieser Rechnung alle Wasserstoffatome in der Molekülebene betrachtet wurden). Die Bildungsenthalpie beider Strukturen wurde minimiert, mit einem C—H-Bindungsabstand von 1,093 Å. Es stellte sich heraus, daß die Struktur mit niedrigerer Symmetrie (C_{2v}) um 3,67 kcal/mol stabiler ist als die mit D_{3h}-Symmetrie. Dieser Betrag ist mit den Werten 2,077 kcal/mol und 4,46 kcal/mol von anderen theoretischen Arbeiten zu vergleichen ^{9,10}. Die erhaltenen Bindungsabstände sind:

$$\begin{aligned} D_{3h} \text{ C—C} &= 1,396 \text{ Å}; \quad C_{2v} \text{ C—C} = 1,337 \text{ Å}; \\ \text{C—C}_{sp^2} &= 1,425 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Eine frühere Minimierung der Bildungsenthalpie von Cyclobutan ergab für den C—C-Abstand 1,550 Å ¹⁶, mit Verwendung eines Abstandes von 1,103 Å für die C—H-Bindung. Berücksichtigt man beide Abstände und einen HCH-Winkel 114° ¹⁷, so läßt sich der C—C-Abstand im Cyclobutylradikal (6) auf 1,479 Å errechnen. Der errechnete C—C—C-Winkel war 92,34°.

Beim Cyclobutenylradikal (7) erwies sich die C_{2v}-Struktur mit einer Allyltyp-Konjugation als die stabilste Konformation. Bei der Berechnung wurden folgende Werte angenommen: C_{sp²}—H = 1,093 Å, C_{sp²}—H = 1,103 Å, H—C—H-Winkel = 110,0°. Die erhaltenen C—C- und C—C-Abstände sind 1,390 Å und 1,503 Å. Der erhaltene C—C—C-Bindungswinkel ist 90,0°.

Ähnlich dem Cyclopropenylradikal (5) sind für das Cyclopentadienylradikal (11) zwei Strukturen zu diskutieren, eine D_{5h} und eine C_s (bzw. C_{2v}, da auch hier alle Wasserstoffatome in der Molekülebene betrachtet wurden). Es erhebt sich die Frage nach der relativen Stabilität beider Strukturen. Die Bildungsenthalpie der ersten (D_{5h}-)Struktur wurde als Funktion aller geometrischen Parameter minimiert. Die so erhaltene Geometrie ergibt einen C—C-Abstand von 1,477 Å und einen C—H-Abstand von 1,095 Å. Für die C_{2v}-Struktur wurden folgende Abstände erhalten:

$$\begin{aligned} \text{C—C} &= 1,476 \text{ Å}, \quad \text{C=C} = 1,390 \text{ Å}, \\ \text{C—C} &= 1,428 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Der C—H-Abstand wurde als 1,095 Å angenommen. Ferner ergab sich die C_{2v}-Struktur als die um 1,87 kcal/mol stabilere Form des Radikals. Durch diese kleine Energiedifferenz läßt sich das Ergebnis der ESR-Untersuchung erklären, wonach bei tiefen Temperaturen ein leicht anisotropischer Ring mit ungleicher Spindichtenverteilung festgestellt wurde ¹².

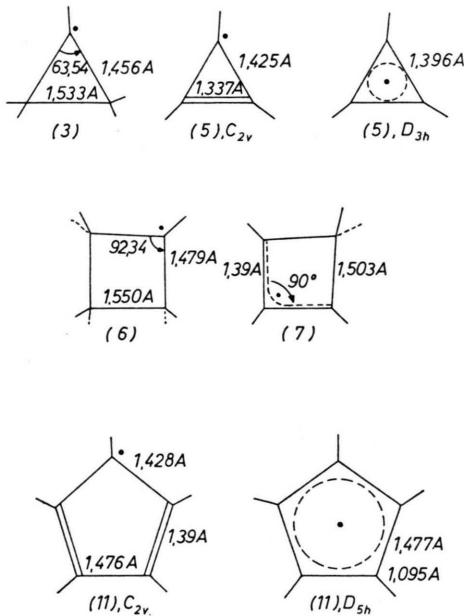


Abb. 6. Nach der MINDO/2 berechnete Geometrie der behandelten Radikale mit planarer Konfiguration der α -Protonen

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für wertvolle Diskussionen. Frau Dr. E. SCHMIDT, Basel, danke ich für die mühevolle Korrektur und Diskussion des Textes.

¹⁷ J. D. DUNITZ u. V. SCHOMAKER, J. Chem. Phys. **20**, 1703 [1952].