

Molekülorbitalrechnungen für Vorhersagen in der Organischen Chemie

Von Joseph J. Dannenberg^[*]

Nutzen und Wichtigkeit von Molekülorbitalrechnungen, die wirklich Vorhersagen ermöglichen und nicht nur Bekanntes bestätigen, werden anhand von Problemen aus der Organischen Chemie diskutiert. Beispiele solcher Berechnungen werden sowohl für die Synthese als auch für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen angegeben.

1. Einleitung

Wie bereits ein flüchtiger Überblick über die chemische Literatur zeigt, nimmt der Anteil theoretischer Arbeiten in der Organischen Chemie ständig zu. Der weitaus größere Teil solcher Beiträge enthält theoretische Erklärungen schon bekannter experimenteller Ergebnisse. Im allgemeinen nimmt eine Arbeit dieser Art eine von zwei Formen an: entweder die eines Artikels, der dem Verständnis (oft mit großer Einsicht) gewisser Reaktionen oder Reaktionstypen dienen soll, oder die eines theoretischen Teils, der an eine experimentelle Arbeit angefügt wird, um die Befunde in annehmbarer Weise zu erklären. Der zuletzt genannte Typ wird natürlich weniger detailliert sein, zumal er selten das Rückgrat der Arbeit bilden dürfte. Daß theoretisch-organische Studien zunehmend akzeptiert werden, bezeugt die Tatsache, daß immer mehr Chemiker beginnen, die Molekülorbital(MO)-Theorie als Teil ihrer wissenschaftlichen Welt und als nützlichen Beitrag insbesondere zur Organischen Chemie zu betrachten. So glauben heute die meisten Organiker, daß MO-Rechnungen mit experimentellen Ergebnissen korrelieren. Nichtsdestoweniger hört man häufig nach wie vor die kritische Frage: „Wieviel wirklichen Nutzen können wir aus Berechnungen ziehen, die uns eigentlich nur bestätigen, daß das richtig ist, was wir schon experimentell nachgewiesen haben?“

Diese Frage birgt den Verdacht, der Theoretiker hätte vielleicht gar nicht das richtige Resultat erhalten, wenn er es

nicht schon von Anfang an gewußt hätte. Zur Verdeutlichung diene Abbildung 1. Das Beispiel ist einem Dia entnommen, das Professor *Turro* in Vorträgen verwendet^[1]. Es zeigt die theoretisch und experimentell bestimmten Werte des Dipolmomentes von CO in Abhängigkeit von der Zeit.

Es liegt auf der Hand, als nächstes die Frage zu stellen: „Wie kann die MO-Theorie von größerem Nutzen für die Organische Chemie sein?“ Absicht dieses kurzen Fortschrittsberichts soll es sein aufzuzeigen, daß wenigstens eine tragfähige Antwort darauf in der Einbeziehung von MO-Berechnungen bei der Lösung der Probleme zu sehen ist, denen sich der Organiker hauptsächlich zuwendet: Synthese, mechanistische Studien und Strukturaufklärung. Dieser Vorschlag schließt die Idee ein, daß man solche Berechnungen nicht nur durchführen sollte, um experimentelle Ergebnisse zu interpretieren, sondern auch um Ergebnisse zu erhalten, die neue Experimente erschließen. In anderen Worten: Nachdem wir dem korrelativen Wert der MO-Theorie vertrauen, ist es nun an der Zeit, sie mehr als Methode zur Vorhersage anzuwenden.

Im folgenden sei illustriert, wie Experimentalchemiker MO-Berechnungen an einzelnen Systemen in diesem Sinne benutzen können. Die Übersicht soll sich auf die Anwendung von vorhersagender MO-Theorie auf Probleme organischer Synthesen und Reaktionsmechanismen beschränken. Wir wollen Strukturaufklärungen von Zwischenprodukten nicht betrachten, da der voraussagende Aspekt solcher Berechnungen evident ist und sie in der Literatur schon ausführlich diskutiert wurden^[2]. Auch photochemische Reaktivität wird hier nicht per se erörtert, und dies gilt ebenso für Voraussagen nach Art der Woodward-Hoffmann-Regeln wie der kürzlich von *Salem* vorgeschlagenen Regeln für photochemische Reaktionen – zum einen, weil der Platz dafür nicht ausreichen würde und zum anderen, weil sie an anderer Stelle angemessen behandelt wurden^[3–5]. Im vorliegenden Beitrag werden nur solche Berechnungen diskutiert, die ausdrücklich vorhersagender Natur sind.

2. Methoden

Viele verschiedenartige MO-Rechenmethoden stehen gegenwärtig zur Verfügung. Das Angebot reicht von der einfachen Hückel-Theorie bis hin zu ab-initio-Verfahren mit großen Basissätzen und mit Einschluß von Konfigurationswechselwirkung (CI). Der Chemiker sieht sich daher zu einer Auswahl gezwungen. Die Literatur offeriert ihm eine bereits große Zahl von Publikationen, die die Vorteile einer Methode preisen oder auf die Schwächen einer anderen hinweisen^[6]. Wir stellen uns hier auf den Standpunkt, daß die Wahl der Methode im allgemeinen für vorhersagende Berechnungen nicht so wich-

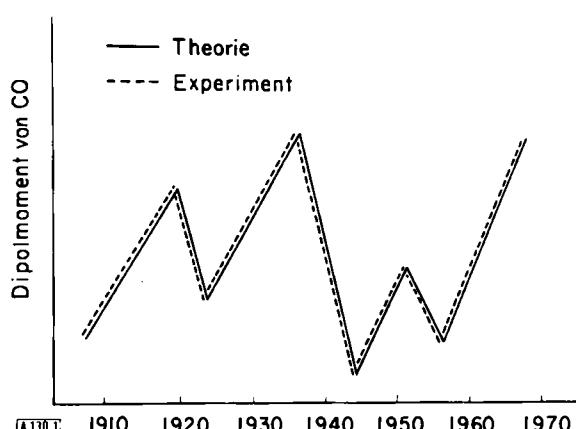


Abb. 1. Vergleich der gemessenen und der berechneten Werte des Dipolmomentes von Kohlenmonoxid, aufgetragen gegen die Zeit.

[*] Prof. Dr. J. J. Dannenberg
Department of Chemistry
Hunter College of the City University of New York
695 Park Avenue, New York, N. Y. 10021 (USA)
und
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée CNRS
23, rue du Maroc, F-75019 Paris (Frankreich)

tig ist wie für korrelierende Rechnungen. Die unterschiedlichen MO-Methoden stimmen im allgemeinen mehr miteinander überein als daß sie voneinander abweichen. Da Vorhersagen letztlich durch Versuche erhärtet werden müssen, wird der Beweis für die endgültige Lösung eines Problems durch das Experiment und nicht durch die Theorie zu erbringen sein. Es empfiehlt sich daher, eine Methode zu wählen, die leicht zugänglich und nicht zu teuer ist. In Frage kommen also im allgemeinen Methoden wie erweiterte Hückel-Theorie (EHT)^[7], CNDO^[8], INDO^[9], MINDO^[10], STO-3G^[11]. Jedes dieser Verfahren hat seine Vor- und Nachteile (die hier aber nicht diskutiert werden sollen), doch das Kosten-Nutzen-Verhältnis liegt bei allen in einem Bereich, der für den Experimentalchemiker akzeptabel ist. Offensichtlich sind hingegen große ab-initio-Rechnungen an den meisten Systemen, die gegenwärtig von Interesse sind, viel zu aufwendig, sowohl an Rechenzeit als auch an wissenschaftlichem Arbeitspotential.

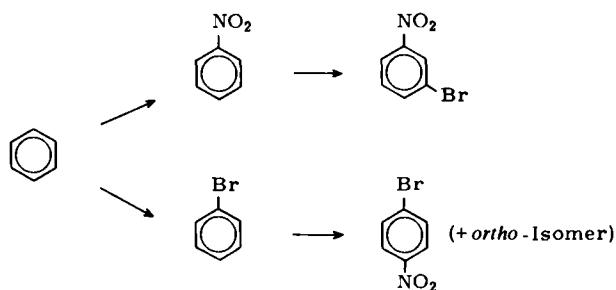
Der Organiker muß sich darüber im klaren sein, daß die Ergebnisse einer MO-Rechnung gleich welcher leicht zugänglichen Art noch nicht die absolute und unumstößliche Aussage über das interessierende System enthalten. Alle gewöhnlichen MO-Methoden (einschließlich der sogenannten ab-initio-Verfahren^[12]) sind an sich nur Näherungsverfahren. Sie alle werden deshalb zumindest in einigen Einzelheiten von der Wirklichkeit abweichen. Ein wichtiges Kriterium für den Chemiker sollte sein: „Ist die Vorhersage einer bestimmten Rechnung genügend zuverlässig, um auf ihren Resultaten ein Experiment aufzubauen?“ Falls die Antwort negativ ausfällt, kann man zu aufwendigeren Rechnungen übergehen, bis schließlich das genannte Kriterium erfüllt ist. Welches Maß an Zuverlässigkeit als ausreichend erscheint, wird von dem anstehenden Problem abhängen. So mag man eine Vorhersage, die sich durch ein sehr einfaches Experiment nachprüfen läßt, auch schon bei relativ geringer Vertrauenswürdigkeit akzeptieren. In diesem Fall könnte es teurer sein, die Zuverlässigkeit der Vorhersage durch eine aufwendigere Rechnung zu erhöhen, als einfach die Vorhersage experimentell zu überprüfen. Dieses Argument gewinnt an Überzeugungskraft, wenn man dessen eingedenkt bleibt, daß ja auch die aufwendigere Rechnung noch experimentell bestätigt werden muß. Wenn jedoch die experimentelle Nachprüfung sehr teuer und zeitraubend ist, könnte es vernünftig sein, zunächst den Aufwand für eine Rechnung zu erhöhen, bevor man mit einem Experiment beginnt, das sich dann als nutzlos erweisen könnte.

In der Regel ist es nützlich, mit fertig erhältlichen Programmen gut eingeführter Methoden zu arbeiten, und zwar nicht nur aus Bequemlichkeit, sondern auch, weil es dann in der Literatur im allgemeinen bereits eine beträchtliche Menge vergleichbarer Ergebnisse gibt. Die Resultate einer einzelnen Rechnung können oft im Zusammenhang mit anderen solchen Ergebnissen besser interpretiert werden, insbesondere dann, wenn der Gültigkeitsbereich einer bestimmten Methode zu überprüfen ist.

Schließlich sei daran erinnert, daß die Geometrie des zu untersuchenden Systems stets ein Teil des Inputs einer MO-Rechnung ist. Die Ergebnisse können daher nicht besser sein, als die Geometrie oder die Geometrien, die man zugrunde gelegt hat. Es ist völlig absurd, eine sehr aufwendige Rechnung mit geometrischen Annahmen durchzuführen, die wenig zuverlässig sind. Mittel zu finden, die Geometrien verschiedener Spezies oder die eines Reaktionsweges zu optimieren, gehört mit zur Wahl eines geeigneten Verfahrens.

3. Synthesen

Alle Synthesereaktionen können anhand ihrer Energiehyperflächen betrachtet werden. Im einfachen Beispiel der Synthese von *para*-Bromnitrobenzol aus Benzol muß man – wie aus der entsprechenden Energiehyperfläche (Abb. 2) hervorgeht – zuerst bromieren und dann nitrieren. Die Nitrierung des Benzols führt zu einem Punkt auf der Energiehyperfläche (Nitrobenzol), von dem aus man *para*-Bromnitrobenzol nicht erreichen kann, da der Weg zum *meta*-Bromnitrobenzol ener-



getisch wesentlich günstiger ist als der zum *para*-(oder *ortho*-) Produkt. Andererseits führt die Bromierung des Benzols zu einem Punkt auf der Fläche (Brombenzol), von dem aus das *para*-Bromnitrobenzol leichter erreichbar ist. Die Inspektion dieser Hyperfläche würde einen Chemiker dazu veranlassen, zuerst zu bromieren und dann zu nitrieren und nicht umgekehrt. Natürlich wissen die Organiker genug über elektrophile aromatische Substitution, so daß sie die Hyperfläche weder zu berechnen noch sie sich vorzustellen brauchen, um die richtige Reaktionsfolge zu wählen. Jedoch gibt es durchaus Fälle, wo sich die genaue Betrachtung einer Hyperfläche zweifellos lohnen kann.

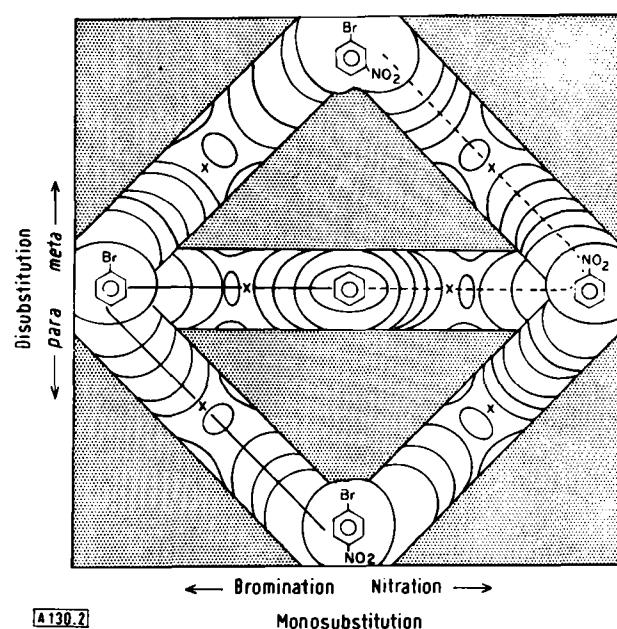
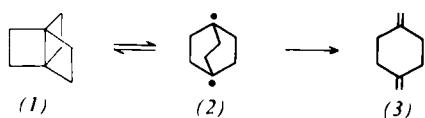


Abb. 2. Synthese von *para*-Bromnitrobenzol, dargestellt in Form einer zusammengesetzten Energiehyperfläche. Die Übergangszustände für die verschiedenen Stufen sind durch „X“ gekennzeichnet. Die durchgehende Linie (—) markiert den besten Weg zum erwünschten Produkt, die gestrichelte Linie (---) den besten Weg zum unerwünschten *meta*-Isomer. Die Flächen für die *ortho*-Substitution wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Ein solcher Fall ist die Synthese des [2.2.2]Propellans (1). Diese schwer zu fassende Verbindung widerstand lange Zeit den Syntheseversuchen mehrerer Forschungsgruppen^[13]. Häufig führten die Versuche zur Darstellung dieses Propellans oder seiner Derivate zur Bildung von 1,4-Dimethylenecyclohexan (3) bzw. seiner Derivate. Die Erklärung dafür fand sich, als Hoffmann und Stohrer zeigten^[14], daß [2.2.2]Propellan eines jener Moleküle ist, bei denen zwei verschiedene Grundzustände möglich sind: einer mit einer Bindung zwischen den beiden Brückenkopf-C-Atomen und einer mit jeweils einer Radikalstelle an diesen C-Atomen. Die Umwandlung der beiden Zustände ineinander verläuft über einen Übergangszustand, in dem sich die Energien von HOMO und LUMO überschreiten. In anderen Worten: Das HOMO von (1) wird das LUMO von (2).



Sowohl Hoffmann und Stohrer^[14] als auch später Newton und Schulman^[15] mit einer genaueren Rechnung sagten vorher, daß die beiden Spezies ähnliche Energie haben sollten und die Barriere ihrer Umwandlung ineinander klein sei. Da (2) ein geeignetes Modell für den Übergangszustand der entarteten Cope-Umlagerung von (3) ist^[16], erwartet man nun, daß sich (2) sofort in (3) umlagert, und man ist daher nicht mehr überrascht, daß man bei den Versuchen zur Synthese von (1) schließlich (3) als Endprodukt erhält. Das Dien (3) kann entweder nach erfolgreicher Synthese durch Zersetzung von (1) unter den Reaktionsbedingungen entstehen oder aber bei einer erfolglosen Synthese von (1), bei der man auf der Hyperfläche nur in die Nähe von (2) gelangt ist, das sich leichter in (3) als in (1) umwandelt. Die Energiehyperfläche sagt uns, daß wir, um Erfolg bei der Synthese zu haben, vermeiden müssen, daß eine 1,4-diradikalische Struktur durchlaufen wird.

Einen Weg, um zum Minimum, das zu (1) gehört, zu gelangen, ohne vorher in die Gegend von (2) gekommen zu sein, zeigte schon eine einfache INDO-Rechnung am Grundzustand und am ersten Triplettzustand des Systems auf^[17]. Diese Berechnung sagte voraus, daß der Abstand zwischen den Brückenkopf-C-Atomen im Triplettzustand ungefähr in der Mitte liegt zwischen den Abständen in (1) und (2), und daß die Grundzustandsgeometrie des optimierten Triplets sich auf derselben Seite der Barriere befindet wie das [2.2.2]Propellan. Die vertikale Relaxation des Triplets könnte somit ein Weg zu (1) sein, der (2) ganz vermeidet. Das durch diese Rechnungen nahegelegte Experiment ist die Anregung von (3) in seinen Triplettzustand, der dann zweifellos zu einer optimalen Struktur (4) relaxieren würde, da der Triplettzustand einer isolierten Doppelbindung energetisch viel höher liegen sollte. Die Reaktion muß bei sehr niedriger Temperatur durchgeführt werden, weil die Newton-Schulman-Hyperfläche für (1) eine Halbwertszeit bei Raumtemperatur von nur etwa einer halben Stunde vorhersagt^[15]. Diese Vorhersage stimmt gut mit der gemessenen Halbwertszeit für die Zersetzung des N,N-Dimethylcarboxamid-Derivates überein^[18].

Die diesen Überlegungen zugrunde liegende Hyperfläche (Abb. 4) ist nicht besonders zuverlässig, da Methoden wie CNDO oder INDO die relativen Stabilitäten kleiner Ringe

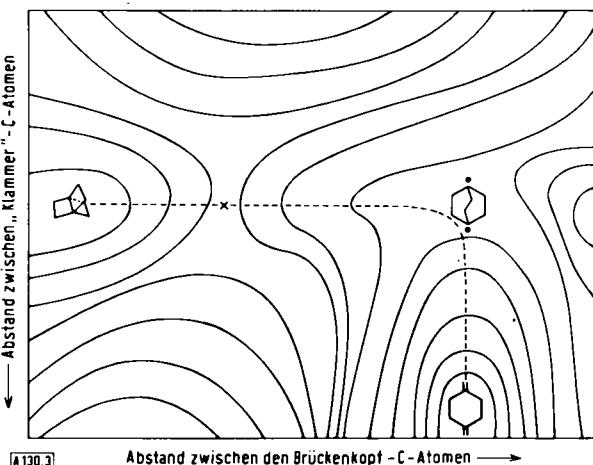


Abb. 3. Eine mögliche Potentialfläche für die Umwandlung von [2.2.2]Propellan in 1,4-Dimethylenecyclohexan. (Abb. 4 zeigt einen horizontalen Schnitt durch die Fläche.) Die gestrichelte Linie repräsentiert die Reaktionskoordinate. Die entartete Cope-Umlagerung des 1,4-Dimethylenecyclohexans kann anhand dieser Fläche verstanden werden: Man folgt dem Reaktionsweg bis zum Diradikal und kommt dann in einer anderen Dimension (nicht eingezeichnet) zur entarteten Form des Diens.

überschätzen^[19]. Daher ist in der Grundzustandsfläche (Abb. 3) die Gegend um (1) zu stark abgesenkt, was zu einem Fehler in der berechneten Lage des Übergangszustandes zwischen (1) und (2) führen kann. Wegen der außerordentlichen Einfachheit des vorgeschlagenen Experiments (Bestrahlung von 1,4-Dimethylenecyclohexan mit einem geeigneten Triplett-sensibilisator bei tiefer Temperatur) war trotzdem das Experiment der nächste logische Schritt und nicht eine aufwendigere Rechnung. Die Tatsache, daß sich das [2.2.2]Propellan tatsächlich in der vorhergesagten Weise synthetisieren ließ^[20], zeigt, daß die INDO-Hyperfläche sehr nützlich war, auch wenn sie nur einer groben Näherung entspricht. Es darf bezweifelt werden, daß eine genauere Hyperfläche zu einem fruchtbaren Experiment geführt hätte.

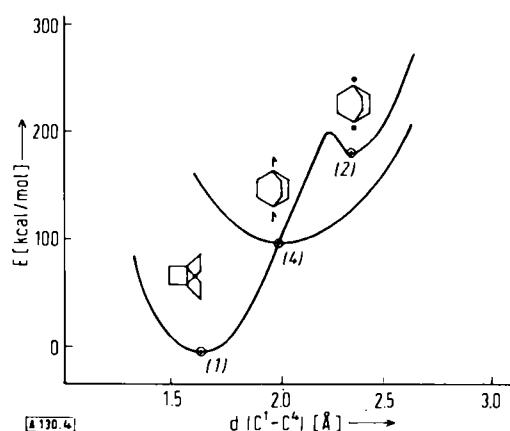
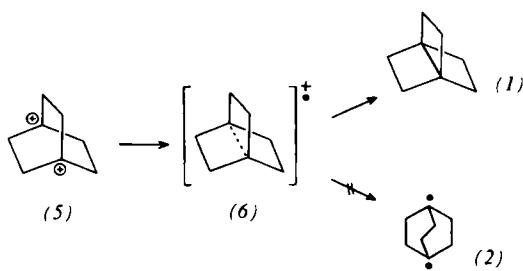


Abb. 4. Darstellung der Energie in Abhängigkeit von der zentralen C—C-Bindungslänge für die niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände des [2.2.2]Propellans. Kreise kennzeichnen optimierte Geometrie. Die anderen Bindungslängen verändern sich wenig [17].

Ein anderer Weg zur Synthese von [2.2.2]Propellan^[21] läßt sich herleiten, wenn man das 1,4-Dikation des Bicyclo[2.2.2]octans (5) betrachtet. Sowohl NMR-spektroskopische Messungen^[22] als auch verschiedene Berechnungen^[22, 23] stimmen darin überein, daß (5) eine Struktur mit einem relativ kleinen Abstand zwischen den Brückenkopf-C-Atomen haben sollte.

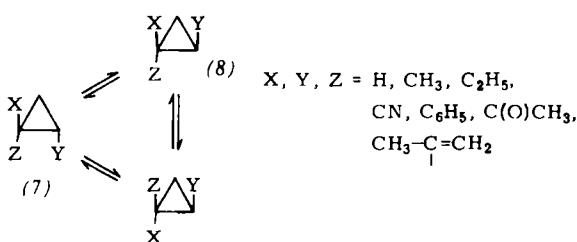


Das Dikation (5) ist formal äquivalent dem Dikation des [2.2.2]Propellans (das man formal erhält, indem man zwei Elektronen von (1) entfernt). INDO-Berechnungen sagen voraus, daß die stufenweise Addition von zwei Elektronen (Reduktion) zu (5) den kurzen Abstand zwischen den Brückenkopf-Atomen erhalten würde und somit zur Bildung von (1) und nicht von (2) führen sollte. Die Tatsache, daß man (5) nur in Supersäure^[22] erhalten hat, während man erwartet, daß (1) sehr instabil gegen Säure ist, bedeutet allerdings ein schwieriges Hindernis für die Realisierung der Synthese von (1) auf diesem Wege. Gelänge es, dieses Hindernis zu überwinden, stünden gute Ausbeuten an (1) in Aussicht.

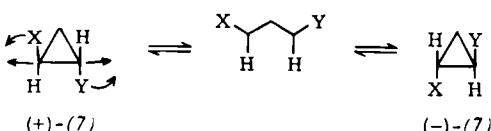
4. Mechanistische Studien

4.1. Cyclopropan-Umlagerung

Der thermischen Isomerisierung des Cyclopropans und insbesondere dem Verhalten der angenommenen Trimethylen-Zwischenstufe wurde in den letzten Jahren beträchtliches Interesse zuteil. Es sind theoretische Arbeiten mit ganz unterschiedlichem Rechenaufwand erschienen (von einer EHT-Rechnung mit einer Variation von 3 geometrischen Parametern^[24] bis hin zu einer ab-initio-SCF-Studie mit kleiner Basis, bei der alle 21 internen Koordinaten berücksichtigt wurden^[25]). Diese Rechnungen haben eine Reihe von experimentellen Arbeiten an verschiedenen Modellverbindungen vom Typ (7) veranlaßt^[26-29].



Auf der Basis seiner EHT-Berechnungen mit drei geometrischen Variablen (CCC-Winkel und Torsionswinkel um jede der beiden C—C-Bindungen) hat zuerst Hoffmann vorgeschlagen, daß auf der Trimethylen-Hyperfläche ein relatives Minimum (oder Zwischenstufe) existiert, das einer Struktur entspricht, bei der alle Atome mit Ausnahme der beiden Wasserstoffe am zentralen C-Atom in einer Ebene liegen und der CCC-Winkel 125° beträgt^[24]. Außerdem sollte Cyclopropan



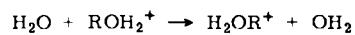
durch einen konrotatorischen Ringschluß^[24] aus dieser Zwischenstufe gebildet werden. Dieses Ergebnis schließt die Vorhersage ein, daß es einen Weg niedriger Energie geben sollte, auf dem sich ein optisch aktives disubstituiertes Cyclopropan in sein Enantiomer umwandeln würde, ohne die Zwischenstufe des *cis*-Isomers zu durchlaufen.

Wenige Jahre nach Hoffmanns Berechnungen publizierten Salem et al. eine genaue Hyperfläche des Trimethylen, die alle 21 internen Koordinaten berücksichtigte^[25]. Die Energien wurden innerhalb einer kleinen Basis mit einem ab-initio-SCF-Verfahren und soweit erforderlich unter Einschluß einer 2 × 2- oder 3 × 3-Konfigurationswechselwirkung berechnet. Salems Hyperfläche bestätigte Hoffmanns mehr qualitative Überlegungen, brachte aber wichtige Einzelheiten ans Licht und eine tiefere Einsicht in die Bewegungen, die die Atome des Moleküls während der Reaktion ausführen^[30]. Zum ersten Mal konnte man sich ein Bild von einem vollständigen organisch-chemischen reaktiven Prozeß machen und nicht bloß von einem Übergangszustand oder/und einer Zwischenstufe. Obwohl diese wie auch alle anderen Berechnungen^[31, 32] vorhersagten, daß die konzertierte Rotation der zwei Bindungen (Inversion von (7)) erfolgreich konkurrieren sollte mit der Rotation um eine Bindung (*trans* → *cis*-Isomerisierung), stützten Experimente, bei denen geeignet substituierte Cyclopropane thermisch zersetzt wurden, diese Hypothese nicht. Vertrauen in die theoretischen Vorhersagen mag schließlich Berson et al. bewogen haben, die Thermolyse von *trans*-1,2-Dideuteriocyclopropan^[33] und *trans*-2-Deuteriophenylcyclopropan^[34] zu untersuchen. Bei beiden Verbindungen des Typs (7) konnte der erwartete Prozeß der Doppelrotation (Inversion) beobachtet werden. Offensichtlich haben die Substituenten, die man bei früheren Experimenten^[26-29] verwendet hatte, die Hyperfläche entscheidend verändert. Wie eine neuere Arbeit von Simonetta et al.^[35] zeigt, können selbst einfache EHT-Rechnungen den Unterschied in den Reaktivitäten von Cyclopropan und verschiedenen seiner Derivate erklären. Ein wichtiger Aspekt, den es hier zu unterstreichen gilt, ist, daß oft einfache Rechnungen an aktuellen experimentellen Systemen angezeigt sind, selbst wenn sehr aufwendige Analysen von Modellsystemen bereits vorliegen.

4.2. Nucleophile Substitution

Der Mechanismus nucleophiler Substitutionen und insbesondere von Solvolysereaktionen ist nach wie vor ein interessantes Forschungsgebiet der Organischen Chemie. Fortschritte der experimentellen Technik haben es ermöglicht, die klassischen Ideen Ingolds^[36] von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen weiterzuentwickeln. Die kinetisch bestimmten Zwischenstufen, die Winstein^[37] als „innere“ und als „solvans-getrennte“ Ionenpaare bezeichnet hat, führten zu weiteren Verfeinerungen wie Lösungsmittelbeteiligung^[38] und dem Vorschlag, daß die „ S_N2 “-Reaktion über die Zwischenstufe eines inneren Ionenpaares^[39] läuft. Mehrere mechanistische Schemata wurden in jüngerer Zeit aufgrund verschiedenartiger experimenteller Befunde vorgeschlagen^[39-41]. Theoretische Arbeiten haben sich auf S_N2 -Reaktionen beschränkt und zwar gewöhnlich auf die Reaktion: $F^- + CH_3F \rightarrow CH_3F + F^-$ ^[42, 43]. Während Reaktionen dieses Typs nicht uninteressant sind, insbesondere im Hinblick auf Fortschritte bei den Molekularstrahltechniken, haben sie doch nur entfernt etwas mit den entsprechenden

Reaktionen in Lösung zu tun. Daher sind an ihnen gewonnene Einsichten bei der Planung von Solvolysereaktionen nicht direkt anwendbar. Wir haben neulich eine INDO-Untersuchung der Substitutionsreaktion zwischen Wasser und protonierten Alkoholen fertiggestellt^[44].



R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂

Die Reaktionswege niedrigster Energie wurden berechnet durch eine ausgedehnte Energieoptimierung an vielen Punkten entlang der Reaktionskoordinate. Die Analyse der Reaktionswege führte zum Vorschlag, daß die von Winstein et al. beobachteten Zwischenstufen besser beschrieben werden können als anion-stabilisierte Zwischenstufen (ASI = anion-stabilized intermediates) anstelle der „inneren“ und als anion-kation-stabilisierte Zwischenstufen (ACSI = anion-cation stabilized intermediates) anstelle der „solvans-getrennten“ Ionenpaare. Diese Zwischenstufen, insbesondere ACSI, haben eine definierte Struktur, die sich experimentell bestätigen lassen sollte (vgl. Abb. 5). Nachdem man die Natur dieser Zwischenstufen theoretisch näherungsweise bestimmt hat,

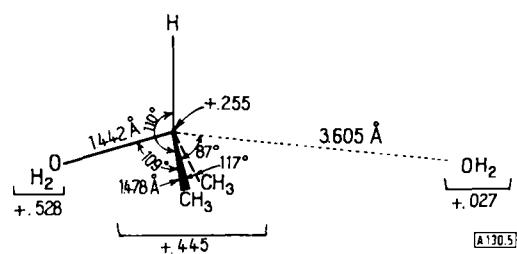
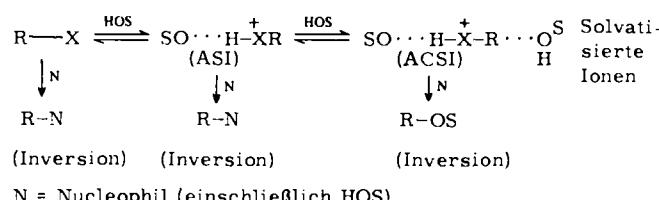


Abb. 5. Berechnete Geometrie für die anion-kation-stabilisierte Zwischenstufe (ACSI) der Reaktion von Wasser mit protoniertem Isopropanol.

wird es möglich, sich verschiedene Kategorien nucleophiler Substitutionen vorzustellen, die sich definieren lassen durch Begriffe wie Anion-Stabilisierung, Kation-Stabilisierung und allgemeine Ionensolvatationseigenschaften des Lösungsmittels. Durch Anwendung dieser Ideen können viele sich scheinbar widersprechende experimentelle Befunde in Einklang gebracht werden.



Einen rein theoretischen Reaktionsmechanismus zu entwerfen, bringt als großen didaktischen Vorteil mit sich, daß er ein zusammenhängendes, in sich konsistentes Bild erzeugt. Es ist sehr nützlich, eine solche Formulierung mit Reaktionsmechanismen zu vergleichen, die aus experimentellen Untersuchungen abgeleitet wurden. Letztere entsprechen im allgemeinen Kurven, die man durch Extrapolation aus Punkten erhalten hat. Da verschiedene Experimente, die auf denselben Mechanismus bezogen oder extrapoliert werden, zumeist auf verschiedenen Reaktionsbedingungen basieren, wird der Mechanismus oft notwendigerweise aus Punkten auf etwas

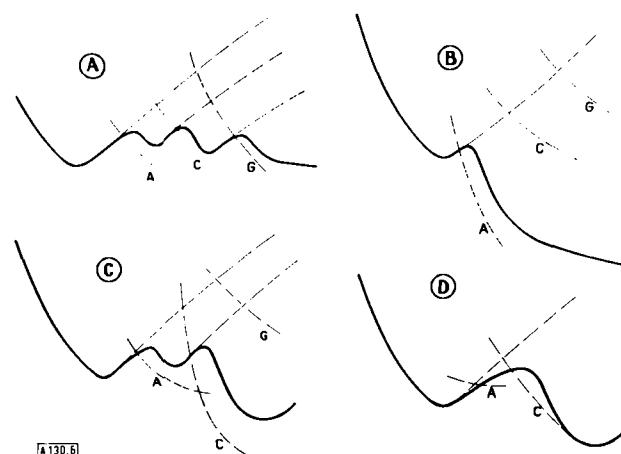


Abb. 6. Energie (Ordinate)/Reaktionsweg (Abszisse)-Diagramme für mögliche Typen der nucleophilen Substitution, die sich daraus ergeben, daß man entlang einer beliebigen Reaktionskoordinate für die heterolytische Spaltung einer R—X-Bindung Anion-Stabilisierung (A), Kation-Stabilisierung (C) und allgemeine Solvation (G) zuläßt. Gestrichelte Linien zeigen die einzelnen Beiträge an, während die durchzogenen Linien jeweils die Gesamtenergie repräsentieren. (A) : Anion- und Kation-Stabilisierung halten sich ungefähr die Waage, so daß zwei Zwischenstufen (ASI und ACSI) zwischen Reaktanden und solvatisierten Ionen auftreten können. (B) : Das Lösungsmittel (z. B. Supersäure) stabilisiert Anionen so stark, daß die R—X-Bindung direkt unter Bildung der solvatisierten Ionen gelöst wird. (C) : Ein mäßig anion-stabilisierendes Lösungsmittel, das ein stark kation-stabilisierendes Agens (das etwa ein hinzugefügtes Nucleophil, z. B. Azid, sein könnte) enthält, führt zur direkten Bildung des Produkts aus der ersten Zwischenstufe (ASI). (D) : Ein Solvens, das Anionen nur wenig zu stabilisieren vermag (aprotisches Lösungsmittel), und ein stark kation-stabilisierendes Agens (Nucleophil) bewirken Produktbildung durch direkten Angriff am Reaktanden (klassische S_N2-Reaktion).

verschiedenen Reaktionshyperflächen hergeleitet. Die Messung einer Geschwindigkeitskonstante, zum Beispiel, liefert Information über die Energie, nicht aber über die Struktur eines Übergangszustandes. Das Spektrum einer kationischen Zwischenstufe, die sich in Supersäure nachweisen läßt, sagt etwas über die Struktur und oft auch über die Energie der Zwischenstufe aus, die aber auf einer Reaktionsfläche liegt, welche sich deutlich von der unterscheiden kann, auf die sich die Geschwindigkeitskonstante bezieht.

Nachdem man eine Energiefäche für einen Reaktionsweg berechnet hat, kommt es darauf an, sich die entscheidenden Experimente zu überlegen, um die Energiefäche an verschiedenen Punkten zu testen. Wenn die Ergebnisse solcher Experimente mit dem vorhergesagten Reaktionsweg übereinstimmen, kann man im allgemeinen dem ganzen Reaktionsweg vertrauen (natürlich müßte man, um ganz sicher zu gehen, den Reaktionsweg an einer unendlich großen Zahl von Punkten testen). Ein solches Verfahren trägt viel zum Verständnis bei. Eine Analogie zeigt Abbildung 7, wo man den besten Weg durch einen Wald zu bestimmen versucht. Experimente könnten die An- oder Abwesenheit von Hindernissen an den eingezeichneten Punkten anzeigen. Es gibt mehrere vernünftige Möglichkeiten, die hindernisfreien Punkte durch einen Weg zu verbinden. Außerdem müssen nicht alle dieser Punkte auf dem Weg liegen. In Abbildung 7 ist der von der Theorie vorhergesagte Weg wiedergegeben. Experimente sind hier nur erforderlich, um die An- oder Abwesenheit von Hindernissen an verschiedenen Punkten entlang eines vorhergesagten Weges zu prüfen. Die Gegenwart solch eines Hindernisses würde einen Fehler in der Vorhersage anzeigen. Die Abwesenheit von Hindernissen an verschiedenen, genügend weit auseinanderliegenden Punkten entlang des Weges würde das Vertrauen in die Vorhersage erhöhen, selbst wenn sich herausstellte, daß man

ohne Hindernisse auch zu Punkten gelangen könnte, die nicht auf dem Weg liegen.

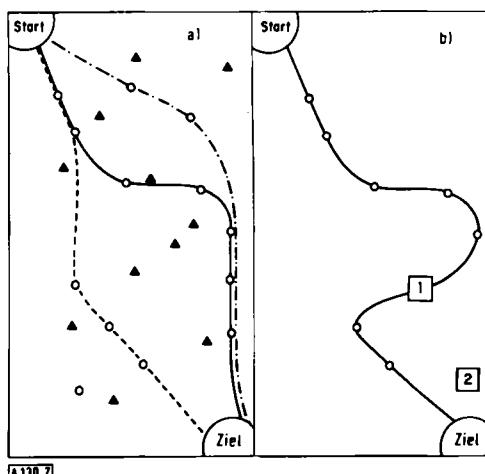
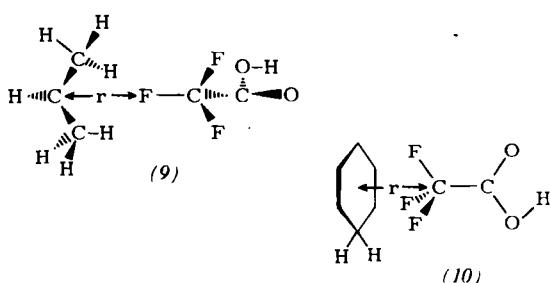


Abb. 7. a) Ein experimenteller Versuch, den Weg (wir nehmen an, es gebe nur einen) durch einen Wald von „Start“ nach „Ziel“ zu finden. Mit \blacktriangle gekennzeichnete Punkte markieren experimentell bestimmte Hindernisse (z. B. Bäume), mit \circ gekennzeichnete Punkte bedeuten experimentell bestimmte freie Flächen. Es gibt mehrere vernünftige Alternativen, aufgrund dieser Daten Wege einzuziehen (—, - - -, - - -), aber man hat a priori keine Möglichkeit, einem dieser Wege den Vorzug zu geben. b) Ein theoretisch vorhergesagter Weg durch den Wald (—) führt über mehrere experimentell als frei bestimmte Flächen und stößt auf keine Hindernisse. Aber er unterscheidet sich von den drei zuvor (vgl. a)) vorgeschlagenen Wegen. Experimente müßten an den Punkten 1 und 2 durchgeführt werden. Eine freie Fläche bei 1 und (zu einem geringeren Grad) ein Hindernis bei 2 würden unser Vertrauen in die Vorhersage wesentlich erhöhen.

Die Berechnung der wahren Energiefläche (oder des Reaktionsweges) einer Solvolysereaktion müßte notwendigerweise mehr geometrische Variablen berücksichtigen, als dies im allgemeinen praktikabel erscheint, nämlich alle inneren Koordinaten der Reaktionspartner plus einer genügend großen Zahl von Lösungsmittelmolekülen^[45]! Dennoch weiß der Chemiker oft genügend, um in vernünftiger Weise ein vereinfachtes Modell zu wählen. So ist $\text{H}_2\text{O} + \text{ROH}_2^+$ wahrscheinlich ein besseres Modell für eine Solvolysereaktion als $\text{F}^- + \text{RF}$, da sich im ersten Fall der Einfluß des Lösungsmittels entlang des Reaktionsweges weniger ändern sollte.



Spezifische Lösungsmittelleffekte können manchmal auch mit Hilfe der MO-Theorie vorhergesagt werden. So erklärt sich das scheinbar anomale Verhalten der Trifluoressigsäure (TFA) als Lösungsmittel für Kationen durch die Annahme, daß die Trifluormethylgruppe mit dem Kation in eine stabilisierende, aber nicht-nucleophile (d. h. ohne Bildung einer Bindung) Wechselwirkung treten kann^[46]. Die Voraussage, daß (9) ein Modell für die 2-Propylkation-TFA-Wechselwirkung und (10) ein Modell für die Wechselwirkung von protoniertem Benzol mit TFA darstellt, sollte sich durch geeignete Experimente prüfen lassen. Solche Experimente werden gegenwärtig in unseren Laboratorien durchgeführt^[47].

5. Schlußfolgerungen

Die Möglichkeit, schon mit relativ einfachen MO-Berechnungen zu brauchbaren Vorhersagen zu gelangen, gibt dem Chemiker ein wichtiges neues Werkzeug an die Hand. Experimente und mechanistische Theorien entwerfen zu helfen. Dieses Hilfsmittel kann leicht verwendet werden, da MO-Verfahren weder teuer noch schwierig sind. Der Organiker kann am besten die Berechnungen auf ein anstehendes Problem zuschneiden, wenn er sie selbst durchführt. Er ist auch am ehesten in der Lage, zu entscheiden, welche Experimente am besten und am praktikabelsten als die kritischen Tests für die theoretischen Vorhersagen geeignet sind. Die Typen von voraussagenden MO-theoretischen Studien, die wir hier diskutiert haben, sind eher als Lösungsmethoden, denn als die Lösungen organisch-chemischer Probleme aufzufassen. Eine annehmbare Lösung wird fast immer einen experimentellen Beweis erfordern.

Eingegangen am 1. März 1976 [A 130]
Übersetzt von Dr. Herbert Kollmar, Bochum

- [1] Der Autor dankt Professor N. J. Turro für die Erlaubnis zur Wiedergabe seines Dias.
- [2] Vgl. z. B. W. J. Hehre, Acc. Chem. Res. 8, 369 (1975).
- [3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [4] L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 96, 3486 (1974).
- [5] W. G. Dauben, L. Salem u. N. J. Turro, Acc. Chem. Res. 8, 41 (1975).
- [6] Vgl. z. B. J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 5306 (1975); W. J. Hehre, ibid. 97, 5308 (1975); M. J. S. Dewar, ibid. 97, 6591 (1975).
- [7] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [8] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S129 (1969); J. A. Pople u. G. A. Segal, ibid. 44, 3289 (1966).
- [9] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosch, J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).
- [10] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285, 1294, 1302, 1311 (1975).
- [11] W. J. Hehre, R. F. Stewart u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- [12] Obwohl bei ab-initio-Verfahren keine empirischen Parameter verwendet werden, so können sie doch nur mehr oder weniger gute Näherungslösungen der entsprechenden Schrödinger-Gleichung liefern.
- [13] D. Ginsburg, Acc. Chem. Res. 2, 121 (1969); 5, 249 (1972).
- [14] R. Hoffmann u. W. D. Stohrer, XXIII. Int. Congr. Pure Appl. Chem., Spec. Lect., Vol. I, Butterworths, London 1971, S. 157; W. D. Stohrer u. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 779 (1972).
- [15] M. D. Newton u. J. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. 94, 4391 (1972).
- [16] J. J. Gajewski, L. K. Hoffman u. C. N. Shih, J. Am. Chem. Soc. 96, 3705 (1974).
- [17] J. J. Dannenberg u. T. M. Prociv, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 291.
- [18] P. E. Eaton u. G. H. Temme, J. Am. Chem. Soc. 95, 7508 (1973).
- [19] E. I. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 92, 7529 (1970).
- [20] J. J. Dannenberg, T. M. Prociv u. C. Hutt, J. Am. Chem. Soc. 96, 913 (1974).
- [21] [2.2.2] Propellant wurde auch von K. B. Wiberg, G. A. Epling u. M. Jason, J. Am. Chem. Soc. 96, 912 (1974), synthetisiert.
- [22] G. A. Olah, G. Liang, P. v. R. Schleyer, F. M. Engler, M. J. S. Dewar u. R. C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. 95, 6829 (1973).
- [23] J. J. Dannenberg u. T. M. Prociv, noch unveröffentlicht.
- [24] R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 1475 (1968).
- [25] J. A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens u. J. S. Wright, J. Am. Chem. Soc. 94, 279 (1972); L. Salem, Acc. Chem. Res. 4, 322 (1971).
- [26] W. L. Carter u. R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 90, 7344 (1968).
- [27] R. G. Bergman u. W. L. Carter, J. Am. Chem. Soc. 91, 7411 (1969).
- [28] A. Chitnani u. D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 95, 4237 (1973).
- [29] W. v. E. Doering u. K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 96, 1168 (1974).
- [30] X. Chapuisat u. Y. Jean, J. Am. Chem. Soc. 97, 6325 (1975), haben kürzlich über Trajektorien-Rechnungen berichtet, die die qualitativen Ergebnisse der statischen Hyperflächenrechnungen bestätigen. Diese Rechnung ist nicht vorhersagend, da sie erst nach der experimentellen Bestätigung erschien (siehe unten).
- [31] P. J. Hay, W. J. Hunt u. W. A. Goddard, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 638 (1972).

- [32] A. K. Q. Siu, W. M. St. John, III u. E. F. Hayes, J. Am. Chem. Soc. 92, 7249 (1970).
- [33] J. A. Berson u. L. D. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 97, 238 (1975).
- [34] J. A. Berson, L. D. Pedersen u. B. K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 97, 240 (1975).
- [35] A. Gavezzotti u. M. Simonetta, Tetrahedron Lett. 1975, 4155.
- [36] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd. Ed. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1969; L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold u. N. A. Tahes, J. Chem. Soc. 1940, 979.
- [37] S. Winstein u. G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 80, 169 (1958).
- [38] Vgl. z. B. F. Schadt u. P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 7860 (1973).
- [39] R. A. Sneen, Acc. Chem. Res. 6, 46 (1973).
- [40] F. G. Bordwell, P. F. Wiley u. T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc. 97, 132 (1975).
- [41] D. J. Raber, J. M. Harris u. P. v. R. Schleyer in M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Wiley, New York 1974, S. 247.
- [42] A. Dedieu u. A. Veillard, J. Am. Chem. Soc. 94, 6730 (1972).
- [43] P. Cremaschi, A. Gamba u. M. Simonetta, Theor. Chim. Acta 25, 237 (1972).
- [44] J. J. Dannenberg, noch unveröffentlicht.
- [45] Versuche mit diesem Ziel sind im Gange: M. Simonetta, persönliche Mitteilung.
- [46] J. J. Dannenberg, Angew. Chem. 87, 632 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 641 (1975).
- [47] J. J. Dannenberg u. L. Miller, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Einlagerungsverbindungen des Zirconiumphosphats

Von Dietmar Behrendt, Klaus Beneke und Gerhard Lagaly^[*]

Die Fähigkeit von Schichtverbindungen zur Bildung von Einlagerungsverbindungen setzt spezielle Strukturen und Bindungsverhältnisse zwischen den Schichten voraus. Bis jetzt waren außer Graphit nur wenige anorganische Schichtverbindungen bekannt, die neutrale Moleküle zwischen die Schichten einlagern können: Kaolinit^[1], binäre Sulfide wie TiS₂ und TaS₂^[2] und kristalline Kieselsäuren^[3].

Wir haben gefunden, daß auch die kristallinen M^{IV}-Phosphate M(HXO₄)₂·nH₂O mit M=Zr, Si, Sn, Ce und X=P, As neutrale Moleküle einlagern und eine große Zahl neuer Einlagerungsverbindungen bilden. Als Beispiel sei Zirconiumphosphat Zr(HPO₄)₂·nH₂O (n=0, 1, 2) gewählt. Die Schichtstruktur des Monohydrats wurde von Clearfield^[4] ermittelt und von Michel und Weiss^[5] durch Kationenaustauschversuche mit langkettigen n-Alkylammonium-Ionen bestätigt.

[*] D. Behrendt, K. Beneke und Prof. Dr. G. Lagaly
Institut für anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40/60, 2300 Kiel

Zur Bildung von Einlagerungsverbindungen können alle drei Hydratstufen benutzt werden. Dazu werden die Zirconiumphosphate mit den entsprechenden Flüssigkeiten, bei festen Gastverbindungen mit konzentrierten wässrigen Lösungen im Überschuß, mehrere Tage bei 60–80°C umgesetzt. Zr(HPO₄)₂·2H₂O (γ -ZrP nach^[4]) reagiert mit einer größeren Zahl von Gastmolekülen als das Monohydrat (α -ZrP), weil die Zirconiumphosphatschichten durch bimolekulare Wasserschichten weiter voneinander entfernt sind. γ -ZrP lagert auch langkettige Verbindungen ein (z. B. Hexanol: Schichtabstand 24.9 Å, Butyronitril: 21.3 Å). Die Einlagerungsverbindungen von Zr(HPO₄)₂ (β -ZrP) sind mit denen des γ -ZrP identisch, wenn nicht unter völligem Wasserausschluß gearbeitet wird, da β -ZrP bei Gegenwart von H₂O sofort in γ -ZrP übergeht.

Tabelle 1. Schichtabstände d_L der Einlagerungsverbindungen von Zr(HPO₄)₂·H₂O (α -ZrP) und Zr(HPO₄)₂·2H₂O (γ -ZrP).

	Gastmolekül	Schichtabstand d _L [Å]	
		α -ZrP	γ -ZrP
(1)	Dimethylsulfoxid	7.6	12.3
(2)	N-Methylformamid	10.8	16.2
(3)	N,N-Dimethylformamid	10.5	15.9
(4)	Harnstoff [a]	11.2	15.8
(5)	N,N-Dimethylharnstoff [a]	9.4	13.6
(6)	N,N'-Dimethylharnstoff [a]	10.6	14.1
(7)	Hydrazinhydrat	9.4	15.9
(8)	Piperidin	9.4	14.6
		13.4	17.8

[a] Konzentrierte wässrige Lösungen.

Die Schichtabstände der Einlagerungsverbindungen von α -ZrP und γ -ZrP sind verschieden (Tabelle 1). Bei α -ZrP sprechen sie in vielen Fällen dafür, daß die H₂O-Moleküle durch annähernd kugelförmige Gastmoleküle ersetzt werden (Tabelle 2). Die Schichtaufweitung Δd_L ist dann gleich dem Durchmesser des Gastmoleküls D minus 2.8 Å (Durchmesser eines H₂O-Moleküls). Natürlich gilt das nicht, wenn das Gastmolekül, wie Piperidin, keine Kugelgestalt annehmen kann. Interessant sind die Harnstoffverbindungen; offenbar nimmt nur das unsymmetrische Dimethyl-Derivat (5) eine kugelförmige Gestalt an.

Die Einlagerungsverbindungen des α -ZrP zeichnen sich durch eine auffallend hohe Stabilität aus. Die Gastmoleküle werden so fest zwischen den Schichten eingeschlossen, daß sie auch im Vakuum unterhalb 100°C nur schwer entfernt