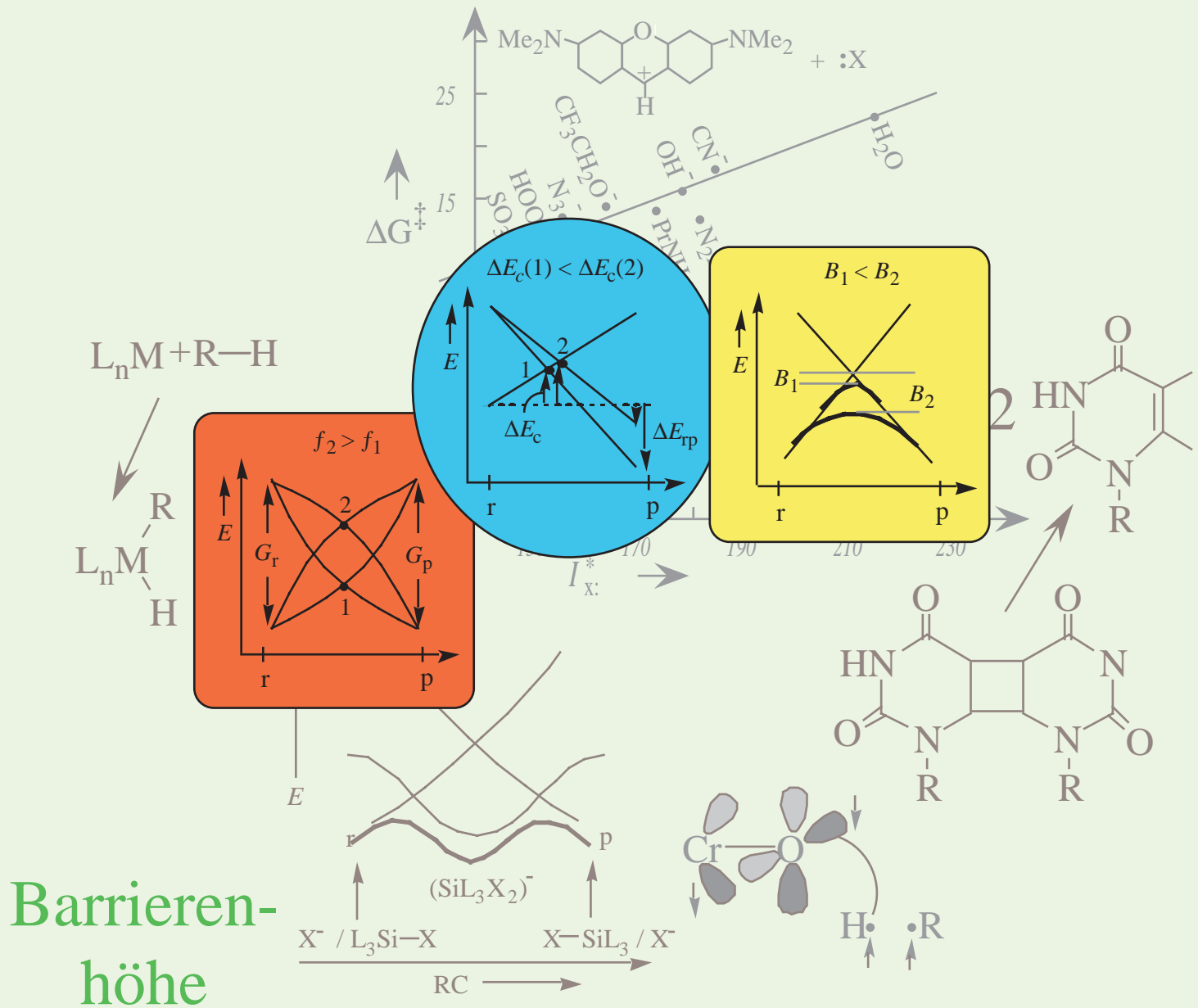


# VB-Diagramme und chemische Reaktivität



$$\Delta E^\ddagger = f_{av}G_r + F(\Delta E_{rp}) - B$$

## Valenzbindungsdiagramme – eine Hilfe zum Verständnis chemischer Reaktivität

**Sason Shaik\* und Avital Shurki**

*Roald Hoffmann zum 60. Geburtstag gewidmet*

In den Jahren seit der ersten Publikation über Valenzbindungs(VB)-Diagramme 1981 ist daraus ein einheitliches Gedankengebäude über die Grundlagen chemischer Reaktivität – Reaktionsbarrieren und -mechanismen – geworden. Wir wollen die Leser durch die Diskussion einer Vielzahl von Anwendungen, die vom elementaren Problem des Bindungsbruches bis zu komplexeren Fällen mit Reaktionsbarrieren und Zwischenstufen reichen, so in dieses Modell einführen, daß sie eigenes Know-how aufbauen können. Wie verläuft eine Bindungsheterolyse und worin besteht die elektrostatische Katalyse durch Metall-Ionen? Was ist der geschwindigkeitsbeschleunigende Faktor bei der In-situ-

DNA-Reparatur? Wann werden „verbotene“ Reaktionen einfach möglich und warum weisen einige „erlaubte“ und stark exotherme Reaktionen sehr hohe Barrieren auf? Wie sieht der Mechanismus der C-H-Aktivierung durch  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  aus? Wie aktivieren Lanthanoid-Ionen und andere Metallkationen C-F-Bindungen? Wie können wir stereochemische Auswahlregeln für Reaktionsmechanismen und Übergangszustände ableiten – oder stereochemische und mechanistische Auswahlregeln für Reaktionen von Radikalen und Radikationen? Welche elektronischen Mechanismen eröffnen niederenergetische Reaktionspfade für Transformationen komplexer Moleküle, die sonst eine hohe Barriere auf-

weisen? Worin unterscheiden sich die nucleophilen Substitutionen an Silicium und Kohlenstoff – oder konzentrierte, nucleophile und Elektronentransfer-Reaktionspfade in polaren Cycloadditionen? Wir erklären den Ursprung der neuen Reaktionsmechanismen  $\text{S}_{\text{RN}}2$  und  $\text{S}_{\text{RN}}2^{\text{c}}$ . Was führt zu Reaktivitätswechseln oder einem Zickzackverhalten der Reaktivität? Und was sind verwobene Mechanismen? Dies ist eine Auswahl der Probleme, die mit VB-Diagrammen behandelt werden können.

**Stichwörter:** Auswahlregeln • Reaktionsmechanismen • Übergangszustände • VB-Diagramme • Vermiedene Kreuzung

### 1. Einleitung

Worauf ist eine Reaktionsbarriere zurückzuführen und welches sind die Faktoren, die über den Mechanismus einer Reaktion entscheiden? Dies sind die grundlegenden Fragen beim Versuch, chemische Reaktivität zu erklären. Am Übergang zum 21. Jahrhundert sollte man erwarten, daß sich solche Fragen durch Anwendung quantenchemischer Methoden beantworten lassen, die die mathematische Komplexität des Problems überwinden und zu effektiv anwendbaren und chemisch einsichtigen Modellen führen. Ist erst einmal ein quantenchemisches Modell der Barrierenbildung verfügbar, wird sich ein Verständnis für Reaktivitätsmuster leicht ein-

stellen und die Ableitung neuer Konzepte zur Lösung chemischer Probleme ermöglichen.

„What Happens to Molecules as They React? A Valence Bond Approach to Reactivity“ war 1981 der Titel einer Veröffentlichung,<sup>[1]</sup> die den Zusammenhang zwischen Molekülorbital(MO)- und Valenzbindungs(VB)-Wellenfunktionen nutzte, um eine allgemein anwendbare Beschreibung der Bildung von Reaktionsbarrieren zu ermöglichen. In mehrfacher Hinsicht handelte es sich dabei um ein Konzept, das genau zur richtigen Zeit kam. Denn einerseits konnte die vorherrschende MO-Theorie kein allgemein anwendbares Modell der Barrierenbildung bereitstellen. Einzige Ausnahme sind „verbotene Reaktionen“, in denen das Konzept der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>[2]</sup> zu einer einsichtigen Erklärung der Bildung von Reaktionsbarrieren führte. Andererseits war die VB-Theorie, die in der Lage ist, die Bildung von Reaktionsbarrieren zu erklären,<sup>[3]</sup> zu dieser Zeit passé – nur noch eine kleine Expertengruppe befaßte sich mit ihr, und deren Interesse galt vor allem der computertechnischen Umsetzung der Theorie. Die Verknüpfung von MO- und

[\*] Prof. Dr. S. Shaik, A. Shurki  
Department of Organic Chemistry  
and  
The Lise Meitner-Minerva Center For  
Computational Quantum Chemistry  
The Hebrew University, 91904 Jerusalem (Israel)  
Fax: (+972) 26585345  
E-mail: sason@yfaat.ch.huji.ac.il

VB-Theorie war daher bei der Erarbeitung eines neuen Ansatzes zur Beschreibung chemischer Reaktivität, der die qualitativen Aspekte beider Theorien vereinigte, von essentieller Bedeutung. Wichtigster Beitrag der VB-Theorie ist dabei der lokale Charakter der Bindungsreorganisation, während die MO-Theorie den Einfluß der Orbitalsymmetrie und nodaler Charakteristika beisteuert.

Die Verfeinerung dieses Ansatzes durch Anwendung auf eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen<sup>[4]</sup> sowie durch die Berechnung von VB-Diagrammen mit ab-initio-Methoden, die eine klare Analogie zwischen qualitativen Ansätzen und exakten Berechnungen aufzeigte,<sup>[5]</sup> brauchten ihre Zeit. Das Kernstück des Reaktivitätsmodells ist das VB-Korrelationsdiagramm, das den Verlauf der Energie von VB-Zuständen oder -Konfigurationen entlang der Reaktionskoordinate verfolgt. Eine Analyse der Mischung dieser VB-Konfigurationen liefert dann Gründe für die Bildung einer Barriere sowie Informationen über die Eigenschaften des Übergangszustands und über die Herkunft und die Eigenschaften reaktiver Intermediate. All diese Reaktivitätsphänomene können anhand von nur zwei grundlegenden Diagrammen abgeleitet werden, die schematisch in Abbildung 1 dargestellt sind und die eine vereinheitlichte Sicht der chemischen Reaktivität ermöglichen. Das erste Diagramm beschreibt zwei miteinander wechselwirkende Zustände und wird deshalb als VB-Zustandskorrelationsdiagramm (engl.: VB state correlation diagram, VBSCD) bezeichnet. Dieses Diagramm beschreibt die Bildung einer Barriere in einem chemischen Elementarschritt als Folge vermiedener Kreuzung oder resonanten Mischens von VB-Zuständen. Das zweite Diagramm enthält drei Zustandskurven und wird als VB-Konfigurationsmischungsdigramm (engl.: VB configuration mixing diagram,

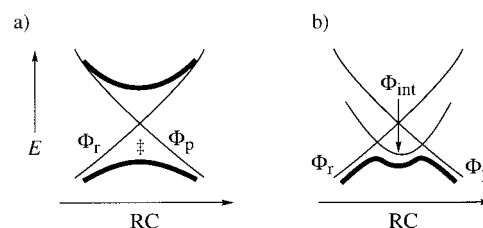


Abbildung 1. Grundlegende VB-Diagramme: a) VBSCD, b) VBCMD. Die Kurven der Zustände nach dem Mischen sind fett gezeichnet. RC = Reaktionskoordinate,  $\Phi_r$  = Wellenfunktion der Reaktanten,  $\Phi_p$  = Wellenfunktion der Produkte,  $\Phi_{int}$  = Wellenfunktion des Intermediats.

VBCMD) bezeichnet. Es eignet sich, um einen schrittweisen Reaktionsmechanismus anhand vermiedener Kreuzung und resonanten Mischens von drei VB-Kurven zu erklären.

Ein Überblick über die Behandlung von Fragen der chemischen Reaktivität mit diesen VB-Diagrammen scheint derzeit vor allem wegen des Interesses von experimenteller Seite sowie der Renaissance der VB-Theorie in den letzten Jahren ganz allgemein angebracht.<sup>[6]</sup> Daraus ergibt sich auch die Notwendigkeit zur Ableitung einfacher Regeln, die experimentell arbeitenden Chemikern bei der Anwendung von VB-Konzepten auf Reaktivitätsprobleme helfen können.

Zum Thema der vermiedenen Kreuzung existiert eine umfangreiche Literatur,<sup>[1–3]</sup> und das Konzept wurde intensiv auf chemische Reaktionen angewendet. Auch wenn wir einige dieser Anwendungen im folgenden beiläufig erwähnen werden (z. B. Lit. [3b, 16, 24, 33, 117]), so konzentrieren wir uns doch im wesentlichen auf die Anwendung von VBSC- und VBCMD-Diagrammen, die, wie bereits beschrieben, Elemente der MO- und der VB-Theorie enthalten.<sup>[4, 7]</sup> Übersichten zu theoretischen Aspekten der VB-Diagramme sowie zu deren

Sason S. Shaik begann sein Chemiestudium an der Bar-Ilan-Universität, wo er seinen MSc bei M. Albeck erwarb. Dabei beschäftigte er sich mit Untersuchungen über die elektrophile Reaktivität von tellurorganischen Verbindungen. 1974 ging er in die USA, um bei Professor N. D. Epiotis über ein quantenchemisches Thema zu promovieren. 1978 wechselte er als Postdoc zu Professor R. Hoffmann an die Cornell University, und 1980 wurde er Lecturer an der Ben-Gurion-Universität, an der er auch 1988 eine Professur erhielt. In diesen Jahren arbeitete er unter anderem intensiv mit Addy Pross und Philippe Hiberty zusammen. 1992 wechselte er an die Hebrew-Universität in Jerusalem, an der er auch heute noch tätig ist. Er war als Gastprofessor in Orsay, Kingston, Basel, Lund, Fribourg, Göteborg, Huntsville, Rochester und an der Technischen Universität Berlin. Sein Aufenthalt in den USA 1974–1979 wurde durch ein Fulbright-Stipendium finanziert. 1987 wurde er mit dem Prize for the Young Chemist der israelischen chemischen Gesellschaft, 1996 mit dem Bergman Prize und 1995 mit dem Lise–Meitner–Alexander von Humboldt Senior Award ausgezeichnet. Seine Forschungsinteressen umfassen die Anwendung der Quantenchemie zur Entwicklung von Modellen, anhand derer neue Fragen gestellt und beantwortet werden können.



S. Shaik



A. Shurki

Avital Shurki begann ihr Chemiestudium 1990 an der Hebrew-Universität, das sie mit summa cum laude abschloß. 1995 wurde sie mit dem Sara Wolf Prize for Graduate Students ausgezeichnet. 1994 schloß sie sich dem Arbeitskreis von S. Shaik an, in dem sie zur Zeit ihre Dissertation anfertigt. Ihre Forschung umfaßt die Anwendung von VB-Vorstellungen und -Berechnungen auf chemische Reaktivitäten und Bindungsbildungen.

Anwendung auf Modellreaktionen und auf klassische organische Reaktionsmechanismen existieren bereits von den Gruppen um Shaik, Pross und Hiberty.<sup>[4, 5a-e, 7]</sup> Mit einem einheitlichen Konzept zur Diskussion chemischer Reaktivität als Ziel konzentriert sich diese Übersicht deshalb auf die Zusammenführung neuer Entwicklungen mit eher klassischen Anwendungen des Modells. Zu den neueren Themen gehören die Bindungsaktivierung durch anorganische oder metallorganische Spezies,<sup>[8]</sup> die neuen Reaktionsmechanismen  $S_{RN}2$  und  $S_{RN}2^c$ ,<sup>[9]</sup> die Radikalionenchemie, die In-situ-DNA-Reparatur, die metallioneninduzierte C-H- und C-F-Aktivierung, die elektrostatische Katalyse, stereochemische Auswahlregeln sowie Reißverschlußreaktionen, und die klassischen Anwendungen sind  $S_N2$ -Reaktion und Cycloaddition.

Da der Aufsatz auf ein Publikum mit breit gefächerten, experimentellen Interessen abzielt, soll versucht werden, ein didaktisches und auch von „Laien“ leicht anwendbares Schema abzuleiten. Wir weichen deshalb von der üblichen Struktur eines Übersichtsartikels in dem Sinne ab, daß wir eine Vielzahl von Anwendungen der VBCM-Theorie so besprechen, daß der Leser im Zuge der Lösung des jeweiligen Reaktivitätsrätsels mehr und mehr Verständnis für die Theorie erwirbt. Der Aufsatz beginnt mit den Schlüsselementen der Theorie, den VB-Konfigurationen, die eine Zweielektronenbindung beschreiben, und zeigt unterschiedliche Muster der Wechselwirkungen zwischen diesen VB-Konfigurationen und deren Verbindung zur Reaktivität auf. Danach wird sich die Diskussion dem etwas komplexeren Thema des Aufbaus von VBSC- und VBCM-Diagrammen aus VB-Konfigurationen zuwenden und der Frage, wie diese Diagramme auf unterschiedliche Situationen anwendbar sind.

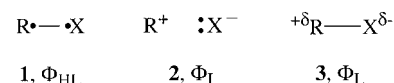
## 2. Das Verhalten von VB-Konfigurationen in chemischen Reaktionen

Es ist durchaus lohnend, sich im Zusammenhang mit chemischer Reaktivität einige grundlegende Eigenschaften von VB-Konfigurationen in Erinnerung zu rufen. Bei der Beschreibung von VB-Konfigurationen wird im folgenden mit Bildern gearbeitet, aus denen ohne explizite Darstellung der VB-Wellenfunktion und ihrer Energie grundlegende Eigenschaften abgeleitet werden können. Leser, die an den technischen Details der VB-Theorie interessiert sind, seien deshalb auf einen Aufsatz<sup>[7a]</sup> verwiesen, der sich mit approximativer VB-Theorie beschäftigt (siehe auch den Anhang in Lit. [10]), sowie auf ein Buch, in dem die Semantik der VB-Theorie erklärt wird.<sup>[11]</sup>

### 2.1. Reaktionen an einer Bindung

#### 2.1.1. VB-Konfigurationen polarer kovalenter Bindungen

Betrachten wir zuerst die VB-Konfigurationen in Schema 1, deren Mischung eine typische polare C-X-Bindung beschreibt, wobei R einer Alkylgruppe und X einem elektronegativen Atom oder einer elektronegativen Gruppe entspricht.



Schema 1. VB-Konfigurationen (**1**, **2**), die zur Beschreibung einer polaren kovalenten Bindung (**3**) nötig sind.

**1** ist die kovalente VB-Konfiguration, in der die beiden Elektronen, die R- und X-Hybridorbitale besetzen, zu einem Singulett gepaart sind. Die Paarung wird durch eine Linie zwischen den beiden als fette Punkte symbolisierten Elektronen wiedergegeben. Aus historischen Gründen wird diese Konfiguration als HL-Struktur ( $\Phi_{HL}$ ) bezeichnet. Die Namensgeber sind Heitler und London, die als erste eine derartige Konfiguration zur Beschreibung der  $H_2$ -Wellenfunktion verwendet haben.<sup>[12]</sup> **2** ist die ionische VB-Konfiguration ( $\Phi_I$ ), deren Beitrag zur Bindung den polaren Charakter erklärt. Daneben existiert noch eine dritte Konfiguration mit inverser Ionisierung; diese kann aber wegen ihrer hohen Energie für qualitative Betrachtungen vernachlässigt werden. Die nach dem Mischen der beiden Konfigurationen erhaltene Bindungswellenfunktion ist die Lewis-Struktur **3** ( $\Phi_L$ ).

Die ionischen und die HL-Strukturen haben einige allgemeine Eigenschaften, die für viele Bindungen, abgesehen von ein paar wichtigen Ausnahmen,<sup>[13]</sup> typisch sind. Die HL-Struktur ist meist durch eine kovalente Bindungsenergie charakterisiert, die mit der in Abbildung 2a dargestellten

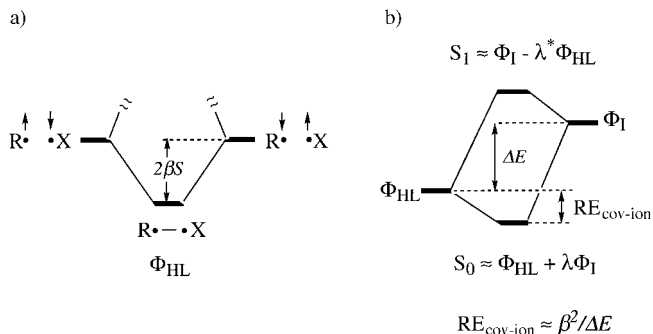


Abbildung 2. a) Die Bindungsenergie ( $2\beta S$ ) der kovalenten HL-Struktur, die durch das Mischen der Spin-up-Spin-down- mit der Spin-down-Spin-up-Form entsteht. b) VB-Wechselwirkungsdiagramm für das Mischen der ionischen ( $\Phi_I$ ) mit der kovalenten Struktur ( $\Phi_{HL}$ ).

Spinpaarung zusammenhängt. Um eine Singulett-gepaarte HL-Struktur zu erhalten, müssen wir also eine Form mit Spin-up-Spin-down-Muster mit der Form mischen, die das entgegengesetzte Muster aufweist (siehe auch Regel 8 in Abschnitt 8.1.4). Dieser Mischungsvorgang liefert die kovalente Bindungsenergie, die einer stabilisierenden Resonanzenergie entspricht und proportional zum Produkt aus dem Resonanzintegral  $\beta$  und dem Überlappungsintegral  $S$  der an der Bindung beteiligten Hybridorbitale ist.<sup>[7a]</sup> Die ionische Struktur wird durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert, wobei die Stabilisierungsenergie für Alkylgruppen etwa 90–130 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[14]</sup>

Das Mischen von kovalenter und ionischer Struktur kann mit dem in Abbildung 2b gezeigten VB-Wechselwirkungsdiagramm<sup>[7a]</sup> beschrieben werden, das den üblichen Regeln der Störungstheorie folgt; das heißt, der Mischungsvorgang führt zu einer Stabilisierung durch Resonanz, die proportional zum Quadrat des Resonanzintegrals und umgekehrt proportional zur Energiedifferenz zwischen den Strukturen ist. Diese durch Mischen der kovalenten und ionischen Strukturen erhaltene Resonanzenergie  $RE$  ist für R-X-Bindungen substantiell; für  $H_3C-Cl$  beispielsweise beträgt sie etwa  $40 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[14a]</sup> Obwohl diese Resonanzenergie also durchaus bemerkenswert ist, ist die HL-Struktur immer noch die Hauptkomponente polarer kovalenter Bindungen, und die ionische Struktur spielt nur eine sekundäre Rolle.

Dieses kompakte Bild enthält die Essenz der Bindungsbildung, wie in Ab-initio-VB-Berechnungen der vergangenen Jahre deutlich geworden ist.<sup>[13, 14]</sup> Abbildung 3 zeigt die entspre-

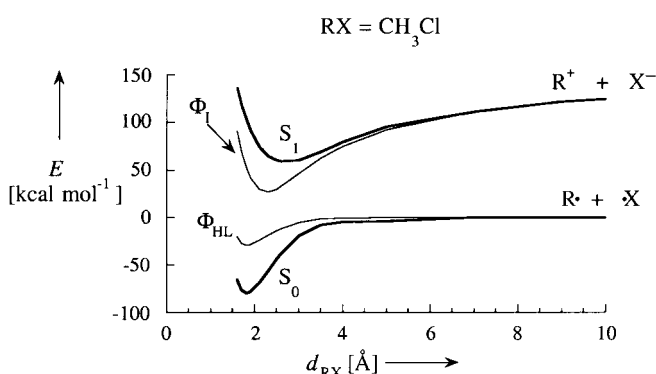


Abbildung 3. VB-Korrelationsdiagramm für den Bruch der C-Cl-Bindung in  $CH_3Cl$ . Hier und in allen nachfolgenden Abbildungen werden für VB-Strukturen (hier  $\Phi_{HL}$  und  $\Phi_I$ ) feine Linien und für die durch VB-Mischung entstehenden Zustände (hier  $S_0$  und  $S_1$ ) dicke Linien verwendet.

chenden VB-Kurven für das isolierte  $CH_3Cl$ -Molekül entlang der C-Cl-Dehnungskordinate. Die HL-Struktur liegt energetisch am niedrigsten und weist bei kurzen Abständen ein Minimum auf; das Minimum der energiereicheren ionischen Struktur befindet sich bei größeren Abständen. Die Mischung dieser beiden Konfigurationen folgt für jeden R-X-Abstand  $d$  dem in Abbildung 2b gezeigten VB-Wechselwirkungsdiagramm, was zu einer bindenden Zustandskurve für den Grundzustand ( $S_0$ ) und einer antibindenden Zustandskurve für einen elektronisch angeregten Zustand der C-Cl-Bindung ( $S_1$ ) führt. In Übereinstimmung mit den Mischungsregeln entspricht der Grundzustand im wesentlichen der HL-Struktur und der angeregte Zustand der ionischen Struktur. Die Resonanzenergie, die proportional zum Resonanzintegral  $\beta$  und somit auch zum Abstand zwischen den Hybridorbitalen ist, nimmt mit zunehmendem Abstand ab und verschwindet bei unendlichem R-X-Abstand schließlich völlig. An diesem Punkt entspricht der Grundzustand einem Radikalpaar, und der angeregte Zustand ist perfekt ionisch. Abbildung 3 ist für polare kovalente Bindungen typisch und zeigt, daß die Bindungsdissoziation in der Gasphase homolytisch verläuft und die „Reaktanten“  $R-X$  dabei von den „Produkten“  $R\cdot + \cdot X$  nicht durch einen Übergangszustand getrennt sind.

### 2.1.2. VB-Konfigurationen ionischer Bindungen

Eine Ionenbindung wie in  $NaCl$  kann ebenfalls durch die Strukturen  $\Phi_{HL}$  und  $\Phi_I$  beschrieben werden. Aber die niedrige Ionisierungsenergie von  $Na$  führt zu einer nur wenig bindenden kovalenten Wechselwirkung in  $\Phi_{HL}$  und zugleich zu einer starken energetischen Absenkung der ionischen Struktur. Die Folge ist ein Kreuzen der Kurven von ionischem und kovalentem Zustand entlang der  $Na-Cl$ -Dehnungskordinate (Abbildung 4). Der Grundzustand ist bei kurzen  $Na-Cl$ -Abständen primär ionischer und der angeregte Zustand

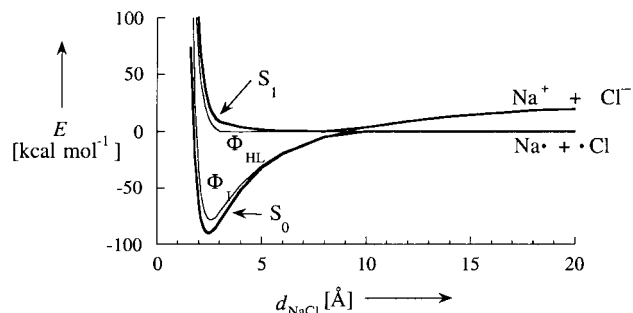


Abbildung 4. VB-Korrelationsdiagramm für den Bruch der  $Na^+Cl^-$ -Bindung. Die Kurvenkreuzung wird durch resonantes Mischen der ionischen und der kovalenten Konfiguration vermieden (vermiedene Kreuzung).

primär kovalenter Natur. Am Kreuzungspunkt wird durch VB-Mischung ein Paar aus bindendem und antibindendem Zustand erzeugt, was zugleich zur Vermeidung einer wirklichen Kurvenkreuzung führt. Hier wird deutlich, daß eine vermiedene Kreuzung aus der Resonanzwechselwirkung von VB-Strukturen am Kreuzungspunkt ihrer Kurven folgt. Im Unterschied zur Situation bei kovalenten Bindungen wird bei der Dissoziation von  $Na^+Cl^-$  zu  $Na\cdot + \cdot Cl$  ein resonanter ionisch-kovalenter Zustand durchlaufen. Da der Energieabstand zwischen den Zustandskurven bei unendlichem Abstand recht gering ist, liegt die vermiedene Kreuzung bei großen Abständen zwischen  $Na$  und  $Cl$ , und die Resonanzwechselwirkung ist entsprechend klein. Das Auftreten eines resonanten Zustands entpuppt sich somit als Ursache für die langsame Dynamik der Bildung von  $Na^+Cl^-$  aus den atomaren Komponenten.<sup>[15]</sup>

### 2.1.3. Heterolyse polarer kovalenter Bindungen in Lösung

Wenden wir uns nun der R-X-Bindungsspaltung in Lösung zu, die in Abbildung 5a beschrieben ist. Für große Alkylgruppen wie *tert*-Butyl oder für R-Gruppen mit ausreichend geringer Ionisierungsenergie ( $\leq 7 \text{ eV}$ ) ist der Energieabstand zwischen ionischem und kovalentem Zustand  $< 100 \text{ kcal mol}^{-1}$ , während die Solvationsenergie der beiden Ionen  $100 \text{ kcal mol}^{-1}$  übersteigt. Folglich wird die ionische Struktur bei großen C-X-Abständen deutlich stabiler sein als die kovalente.<sup>[3b, 4e,f, 16–18]</sup> Bei kleineren Abständen verringert sich die Solvationsstabilisierung, und die ionische Struktur liegt wieder über der kovalenten. Es findet also entlang der C-X-Dehnungskordinate eine lösungsmittelinduzierte Kreuzung von ionischer und kovalenter VB-Kurve statt.

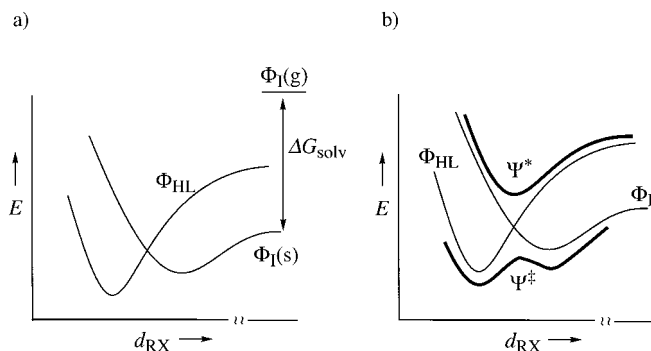


Abbildung 5. Heterolyse einer R-X-Bindung in Lösung.  $\Delta G_{solv}$  = Gibbs-Solvationsenergie. a) Lösungsmittelinduziertes Kreuzen von VB-Kurven ((g) bezeichnet die Gasphase und (s) die flüssige Phase). b) Resonantes Mischen und Erzeugen des Übergangszustands  $\Psi^*$  und des zugehörigen angeregten Zustands  $\Psi^*$ .

Wie bei der ionischen Bindung so wird auch hier die Kreuzung der VB-Kurven durch resonantes Mischen vermieden (Abbildung 5b). Der wesentliche Unterschied ist, daß der Kreuzungspunkt nun bei deutlich geringeren Abständen zwischen R und X liegt (ca. 2.2–2.5 Å). Bei diesem Abstand ist das Überlappungsintegral signifikant und die Resonanzwechselwirkung mit etwa 10 kcal mol<sup>-1</sup> groß. Die Resonanzwechselwirkung führt zur Bildung von Zwillingszuständen, die der bindenden bzw. der antibindenden Kombination von kovalenter und ionischer VB-Struktur entsprechen [Gl. (1a)

$$\Psi^* = (2)^{-1/2} [(R \cdot \cdot X) + (R^+ : X^-)] \quad (1a)$$

$$\Psi^* = (2)^{-1/2} [(R \cdot \cdot X) - (R^+ : X^-)] \quad (1b)$$

bzw. (1b)].<sup>[17]</sup> Aus Abbildung 5b wird deutlich, daß die bindende Kombination auf der Grundzustandsfläche einem Barrierenmaximum und somit dem Übergangszustand für die Bindungsdissoziation des R-X-Moleküls zu R<sup>+</sup>- und X<sup>-</sup>-Ionen in Lösung entspricht. Dieses allgemeine Bild wurde von Pross und Shaik qualitativ behandelt;<sup>[4e, 17]</sup> quantitative Untersuchungen von Warshel und Weiss<sup>[3b]</sup> und von Kim und Hynes<sup>[18]</sup> nutzten eine Kombination von empirischen VB-Berechnungen und Solvensmodellen.

Wie nützlich das Konzept der vermiedenen Kreuzung für die Erklärung von Reaktivitätsmustern ist, läßt sich eingängig an der Barriere für Ionenrekombinationen in Lösung aufzeigen (Abbildung 6).<sup>[17]</sup> Die Barriere ergibt sich, wie in Gleichung (2) angegeben, aus der Höhe des Kreuzungspunkts

$$\Delta E^* = \Delta E_c - B \quad (2)$$

( $\Delta E_c$ ) einerseits und der Resonanzenergie  $B$  andererseits. Die Höhe des Kreuzungspunkts entspricht der Destabilisierungsenergie der Ionen, die erforderlich ist, um ihre Zustände am Kreuzungspunkt mit denen der Radikale in Resonanz zu bringen, was den Übergangszustand für die Reaktion ergibt.

Eine Möglichkeit, um mit Gleichung (2) zu arbeiten, ist, zur Berechnung von  $\Delta E_c$  einige typische mathematische Kurvenfunktionen zu verwenden. Ein wesentlich einfacherer Ansatz besteht jedoch darin, diese Größe aus dem Energieabstand  $G$  der beiden Kurven bei unendlichem R-X-Abstand abzuleiten, wobei die Radikale die gleiche Solvatationshülle und innere

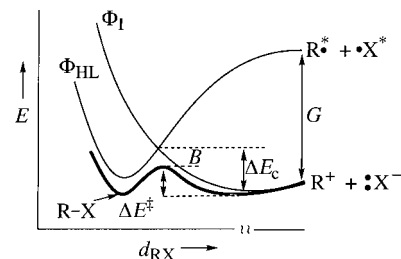


Abbildung 6. VB-Korrelationsdiagramm, das die Ursache für das Auftreten einer Barriere bei Ionenrekombinationen sowie die Schlüsselgrößen darstellt, die die Barrierenhöhe beeinflussen.

Geometrie haben wie die Ionen.<sup>[17]</sup> Diese vertikalen Zustände der Radikale und die Energien, die sie von den entsprechenden Ionen trennen, kennzeichnen wir durch Sterne. Eine offensichtliche Formulierung ist Gleichung (3a): Die Größe  $\Delta E_c$  entspricht einem Bruchteil  $f$  der Energielücke  $G$ . Die Größe  $G$  wiederum ist die Energie für den vertikalen Ladungstransfer, die nach Gleichung (3b) der Differenz zwischen der vertikalen Ionisierungsenergie von X<sup>-</sup> ( $I_{X^-}^*$ ) und der vertikalen Elektronenaffinität des Carbokations ( $A_{R^+}^*$ ) entspricht. Daraus resultiert der endgültige Ausdruck für die Barriere in Gleichung (3c).

$$\Delta E_c = fG \quad (3a)$$

$$G = I_{X^-}^* - A_{R^+}^* \quad (3b)$$

$$\Delta E^* = f(I_{X^-}^* - A_{R^+}^*) - B \quad (3c)$$

In den Gleichungen (4a) und (4b) sind die vertikalen Ladungstransfers und die zugehörigen Energien zusammengestellt. Diese Energien für Ionisierung und Elektronenauf-

$$X^- \rightarrow X^* + e^- \quad \Delta E = I_{X^-}^* \quad (4a)$$

$$R^+ + e^- \rightarrow R^* \quad \Delta E = -A_{R^+}^* \quad (4b)$$

nahme sind Nichtgleichgewichtsgrößen, die auch Beiträge der Lösungsmittelreorganisation enthalten. Sie können entweder aus Photoelektronenemissionsspektren und Studien zum Ladungstransfer auf das Lösungsmittel<sup>[19]</sup> oder durch einfache Abschätzungen erhalten werden.<sup>[4a,b, 17, 20]</sup> In Fällen, in denen das Ionenpaar ausreichend stabil ist, läßt sich  $G$  auch durch dessen spektroskopische Untersuchung ermitteln. Die Anwendung des Modells sei nun an der in Gleichung (5) beschriebenen und von Ritchie<sup>[21]</sup> untersuchten Ionenrekombinationsreaktion des Y-Pyronin-Carbokations (Y-P<sup>+</sup>) in wäßriger Lösung illustriert.



Da das Carbokation in dieser Serie nicht variiert, ergibt sich die vertikale Energielücke  $G$  aus der vertikalen Ionisierungsenergie des Nucleophils X<sup>-</sup> abzüglich der konstanten vertikalen Elektronenaffinität des Y-Pyronin-Kations. Wie Abbildung 7 zu entnehmen ist, korreliert die Gibbs-Aktivierungsenergie linear mit der vertikalen Ionisierungsenergie der Nucleophile. Ist der Korrelationskoeffizient mit  $r = 0.94 - 0.96$  auch weit davon entfernt, exzellent zu sein, so ist die Korrelation für eine solche Bandbreite an Nucleophilen doch

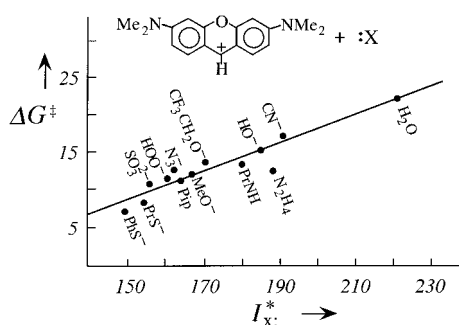


Abbildung 7. Gibbs-Aktivierungsenergien<sup>[21]</sup> für die Rekombination des Y-Pyronin-Kations mit Nucleophilen in wässriger Lösung, aufgetragen gegen die vertikalen Ionisierungsenergien der Nucleophile (aus Lit. [17]). Energien in kcal mol<sup>-1</sup>.

sehr beeindruckend und belegt, daß Nucleophilie oft mit einer einzigen Eigenschaft des Nucleophils korreliert werden kann. Zudem stützt sie die Annahme, daß  $G$  eine der fundamentalen Größen der Reaktivität in dieser Serie ist, und somit auch den auf der Resonanz zwischen kovalenter und ionischer Struktur aufbauenden Aktivierungsmechanismus, der in Abbildung 6 dargestellt ist. Weiterhin gibt diese Korrelation, wie schon früher angedeutet,<sup>[17]</sup> eine Erklärung für die N<sup>+</sup>-Nucleophilieskala von Ritchie, zeigt aber auch, wie kürzlich von Mayr und Patz angemerkt,<sup>[22]</sup> deren Grenzen auf.

#### 2.1.4. Die durch Metall-Ionen oder externe Ladungen katalysierte Heterolyse von polaren kovalenten Bindungen

Eine Bindungsspaltung kann auch in Gegenwart eines „externen“ positiv geladenen Metall-Ions oder einer anderen Ladungsquelle  $z+$  vonstatten gehen. Betrachten wir diesen Vorgang mit besonderem Augenmerk bezüglich elektrostatischer Effekte auf die wesentlichen Konfigurationen. Die elektrostatische Energie liegt für einfach geladene Ionen wie K<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> beim Gleichgewichtsabstand, der durch die Summe der Ionenradien gegeben ist, in einer Größenordnung von etwa 130 kcal mol<sup>-1</sup>. Für die Wechselwirkung zwischen zweifach positiv geladenen Ionen wie Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und den Anionen Cl<sup>-</sup> oder F<sup>-</sup> gelten Werte über 260 kcal mol<sup>-1</sup>. Es ist deshalb ganz offensichtlich, daß die ionischen VB-Strukturen einer polaren Bindung durch die Wechselwirkung mit einem positiv geladenen Metall-Ion oder einer externen Ladung stark beeinflusst werden. Dies wird in Abbildung 8

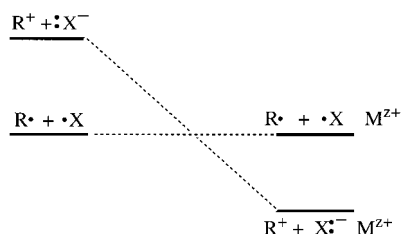


Abbildung 8. Energieabfolge der ionischen und der HL-Struktur an der Dissoziationsgrenze in der Gasphase (links) und in Gegenwart eines Metall-Kations oder einer externen Ladung (rechts).

veranschaulicht: Beim isolierten Molekül ist die HL-Struktur am günstigsten, in Gegenwart von M<sup>z+</sup> dagegen die ionische. Ein Metall-Kation fördert also ein Kreuzen der Zustands-

kurven entlang der C-X-Bindungsdehnungskordinate in ähnlicher Weise wie ein Lösungsmittel. Da elektrostatische Energien für den Fall lokalisierter Ladungen größer als Solvatationsenergien sind, kann man sogar erwarten, daß Metall-Ionen die Bindungsheterolyse effektiver katalysieren. Dies ist schematisch in Abbildung 9 gezeigt, in der deutlich

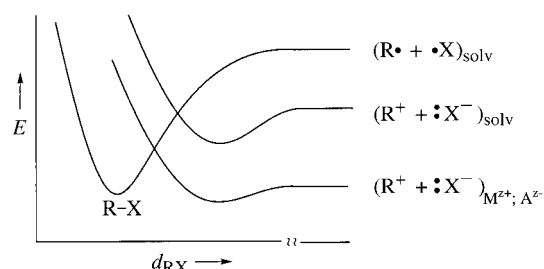


Abbildung 9. HL-Kurve und ionische Kurven für eine polare Bindung R-X in einem Lösungsmittel und im Feld zweier immobilisierter Ionen.

wird, wie stark die Wechselwirkung zwischen der ionischen VB-Struktur und einem Paar externer Ionen (Ladungen) die ionische Kurve absenkt; dadurch nimmt die Höhe des Kreuzungspunkts und entsprechend die Barriere für die Bindungsheterolyse ab. Dieser Vorgang kann als „elektrostatische Katalyse“ bezeichnet werden.

Die ideale Situation für eine elektrostatische Katalyse wäre eine Bindungsheterolyse, die durch zwei externe Ionen M<sup>z+</sup> und A<sup>z-</sup> bewirkt würde, die so in einer Bindungstasche immobilisiert sind, daß ihre Wechselwirkung miteinander während der Dissoziation konstant ist. In solch einem Fall wird die Stabilisierung der ionischen Struktur R<sup>+</sup>:X<sup>-</sup> sehr groß sein, und die elektrostatische Katalyse wird in einer geringen bis vernachlässigbaren Barriere für die Heterolyse resultieren. Die katalytischen Tetraden von Metalloenzymen (z. B. Zn<sup>2+</sup>-Proteinasen<sup>[23]</sup>) haben Ladungsanordnungen, die eine elektrostatische Katalyse bei der natürlichen Funktion bewirken könnten. Warshel<sup>[3b, 24]</sup> hat die Heterolyse der glycosidischen Bindung in Disacchariden durch Enzyme wie Lysozym untersucht und gezeigt, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den ionischen Gruppen im aktiven Zentrum des Enzyms und den ionisierten Fragmenten der glycosidischen Bindung die Erhöhung der Geschwindigkeit gegenüber der der Bindungsheterolyse in Lösung erklären kann.

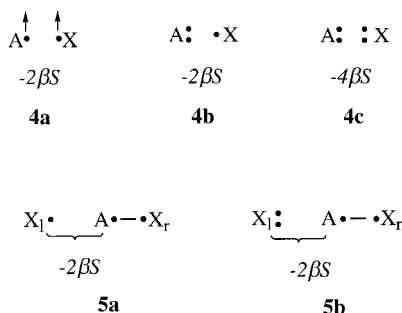
Andere Möglichkeiten, die Bedeutung der ionischen VB-Komponente einer Bindung zu erhöhen und somit die Bindungsheterolyse ebenfalls zu katalysieren, können in ähnlicher Weise analysiert werden. Beispiele hierfür sind die Protonierung oder die Wechselwirkung mit Lewis-Säuren.

#### 2.2. VB-Strukturen für Reaktionen an zwei und mehr Bindungen

Um in unserem Ansatz konsistent zu bleiben, werden wir uns zuerst auf die primären VB-Strukturen der an der Reaktion beteiligten Bindungen konzentrieren, und uns erst im zweiten Schritt dem Einfluß sekundärer zuwenden. Auf diese Weise werden wir zu einem allgemein anwendbaren VB-Korrelationsdiagramm gelangen, das auf den primären VB-Strukturen aufbaut (Abschnitt 3). Die Frage, die wir

zunächst beantworten wollen, ist: Wieviel Wahrheit liegt in einfachen VB-Bildern, d. h., wie sehen die VB-Strukturen von Mehrzentrenspezies aus?

Betrachten wir zuerst einige Eigenschaften von VB-Strukturen, die uns in späteren Abschnitten noch hilfreich sein werden. Die VB-Strukturen **4a–c** in Schema 2 stellen die archetypischen repulsiven VB-Wechselwirkungen dar, die



Schema 2. Archetypische repulsive VB-Wechselwirkungen (oben) und ihre Verwendung, um die Schlüssel-VB-Strukturen von Bindungsaustauschreaktionen mit einfachen Bildern zu beschreiben (unten).

sich aus der Überlappung von Bindungshybridorbitalen und dem Pauli-Prinzip ergeben; daher die Bezeichnungen Überlappungsabstoßung oder Pauli-Abstoßung. **4a** beschreibt die Abstoßung aufgrund eines Triplett-Elektronenpaares in zwei überlappenden Orbitalen, die proportional zum Produkt aus Resonanz- und Überlappungsintegral der beiden Orbitale ist (wegen  $\beta < 0$  gilt  $-2\beta S > 0$ ). In **4b** müssen zwei der drei Elektronen denselben Spin haben; die Überlappungsabstoßung ist deshalb ebenfalls  $-2\beta S$ . Für **4c** mit zwei Paaren von Elektronen identischen Spins muß die Überlappungsabstoßung das Zweifache des Grundbetrags sein.

Basierend auf diesen archetypischen Wechselwirkungen werden wir die Darstellung von VB-Strukturen mit Hilfe einfacher Bilder als eine Quelle von Informationen über die Wellenfunktion nutzen. Dies sei an **5a** und **5b** erläutert, die Schlüsselstrukturen in Bindungsaustauschreaktionen sind. Beide VB-Strukturen verfügen über ein HL-Bindungselektronenpaar sowie über nichtbindende Elektronen, die mit den bindenden Elektronen wechselwirken. In der VB-Theorie sind nichtbindende Wechselwirkungen, die sich durch Orbitalüberlappungen ergeben, abstoßend.<sup>[7a]</sup> In **5a** zum Beispiel besteht zwischen dem ungepaarten Elektron und jedem der Bindungselektronen im Prinzip eine Triplettbeziehung. Folglich entwickelt sich diese Triplettbeziehung bei Annäherung von  $X_1$  an A in einen Triplettzustand der  $X_1$ -A-Bindung, und die Energie der VB-Struktur wird deutlich ansteigen. In ähnlicher Weise entwickelt sich in **5b** die Drei-Elektronen-Wechselwirkung zwischen dem Elektronenpaar an  $X_1$  und jedem der beiden Bindungselektronen bei Verringerung des  $X_1$ -A-Abstandes zur Überlappungsabstoßung. Konsequenterweise wird die VB-Struktur energetisch ansteigen und sich schließlich zu einem angeregten Ladungstransfer(CT)-Zustand entwickeln (relativ zu dem Grundzustand, in dem  $X_1$  und A gebunden sind und  $X_r$  über ein nichtbindendes Elektronenpaar verfügt).

Der Triplett- und der CT-Zustand sind die beiden Zustände, die immer wieder als angeregte Zustände in VB-Dia-

grammen auftauchen werden. Die in Schema 2 dargestellte Beschreibung wird später dabei helfen, Systeme mit solchen angeregten Zuständen zu erkennen und damit VB-Korrelationsdiagramme zu konstruieren.

### 3. VB-Korrelationsdiagramme für Prozesse, an denen zwei kovalente Bindungen beteiligt sind

Die essentiellen Merkmale von VB-Korrelationsdiagrammen für den Austausch kovalenter Bindungen stammen vom Verhalten der HL-Strukturen, da diese die primären Strukturen bei der Beschreibung solcher Bindungen sind. Die folgenden Abschnitte behandeln VB-Korrelationen einiger grundlegender Prozesse.

#### 3.1. Der Angriff eines Radikals

Das VB-Korrelationsdiagramm in Abbildung 10 beschreibt einen radikalinduzierten Bindungsbruch, bei dem Reaktanten und Produkte identisch sind. Die Kurven der beiden HL-Strukturen **6** und **7** schneiden sich entlang der Reaktionskoordinate. Wenn zu Beginn der linksseitige Abstand  $d_l$

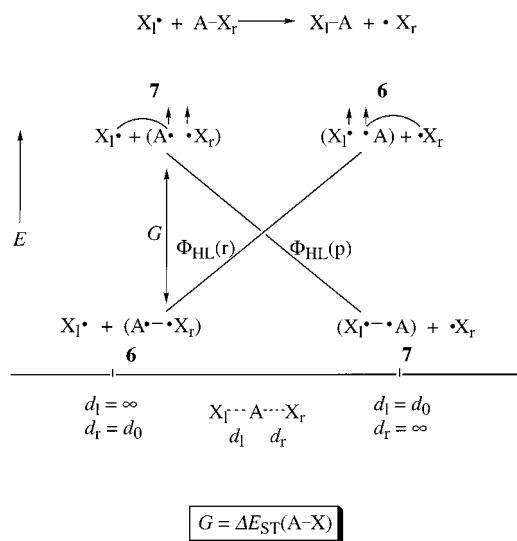


Abbildung 10. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen von Reaktanten,  $\Phi_{HL}(r)$ , und Produkten,  $\Phi_{HL}(p)$ , für den Angriff eines Radikals auf eine Bindung A-X.  $G$  = Anregungsenergie,  $\Delta E_{ST}(A-X)$  = Singulett-Triplett-Anregungsenergie der A-X-Bindung. Der Paarungsmodus einer jeden Struktur (**6** oder **7**) bleibt entlang der Kurve erhalten.

unendlich und der rechtsseitige Abstand  $d_r$  kurz ist, entspricht der Grundzustand der VB-Struktur **6**. Deren Energie steigt beim Gang entlang der Reaktionskoordinate an, da die kovalente A- $X_r$ -Bindung homolysiert wird und die  $X_1$ -A-Wechselwirkung sich in ein Triplettpaar entwickelt. Am Ende der Reaktionskoordinate ist der  $d_l$ -Abstand kurz und  $d_r$  unendlich, und **6** entspricht einem angeregten Zustand. Der elektronische Grundzustand für diese Geometrie ist die VB-Struktur **7**, die wiederum bei der „Rückreaktion“ zu einem angeregten Zustand wird. Der Energieabstand zwischen den beiden Kurven am Reaktant- und am Produktende entspricht in etwa der Singulett-Triplett-Anregungsenergie der A-X-



Bindung, die bei dieser Reaktion ausgetauscht wird. Dieser Energieabstand kann gut als die Anregungsenergie verstanden werden, die benötigt wird, damit die A-X<sub>r</sub>-Bindung gebrochen und durch eine andere Bindung, die X<sub>i</sub>-A-Bindung, ersetzt werden kann.

### 3.2. Der Angriff eines Nucleophils

Abbildung 11 zeigt das VB-Korrelationsdiagramm für die HL-Strukturen **8** und **9**, die einer Identitätsreaktion zwischen einem Nucleophil und einem Molekül entsprechen. Der

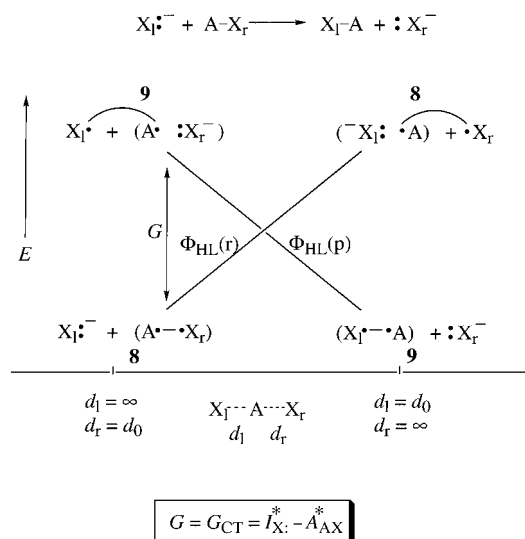


Abbildung 11. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen von Reaktanten und Produkten für den Angriff eines Nucleophils auf eine Bindung A-X.  $G_{CT}$ =Energie für den vertikalen Ladungstransfer,  $I^*$ =vertikale Ionisierungsenergie,  $A^*$ =vertikale Elektronenaffinität.

Grundzustand für die Reaktantengeometrie ist **8**. Durch fortschreitende Homolyse der A-X<sub>r</sub>-Bindung und zunehmende Drei-Elektronen-Überlappungsabstoßung in der X<sub>i</sub>-A-Wechselwirkung wird diese Struktur Stück für Stück destabilisiert. Die VB-Struktur **9** verhält sich bei der Rückreaktion ganz analog. Das hat zur Folge, daß die beiden HL-Strukturen entlang der Reaktionskoordinate die Positionen wechseln und zwei Grund- und zwei angeregte Zustände für das VB-Korrelationsdiagramm definieren. Aus Abbildung 11 ist zudem zu entnehmen, daß an beiden Enden der Reaktionskoordinate der angeregte Zustand aus dem jeweiligen Grundzustand durch Eielektronentransfer vom Anion X<sub>i</sub><sup>-</sup> auf das Molekül A-X erhalten werden kann. Die angeregten Zustände in diesem Diagramm entsprechen also CT-Zuständen, und die Anregungsenergie für diese Reaktion wird durch die vertikale Ladungstransferenergie gegeben sein.

### 3.3. Der Angriff eines Elektrophils

Abbildung 12 zeigt das Verhalten der HL-Strukturen **10** und **11**, die den Angriff eines Elektrophils beschreiben. Auch hier kreuzen sich die HL-Kurven entlang der Reaktionskoordinate und bilden so zwei Grund- und zwei angeregte

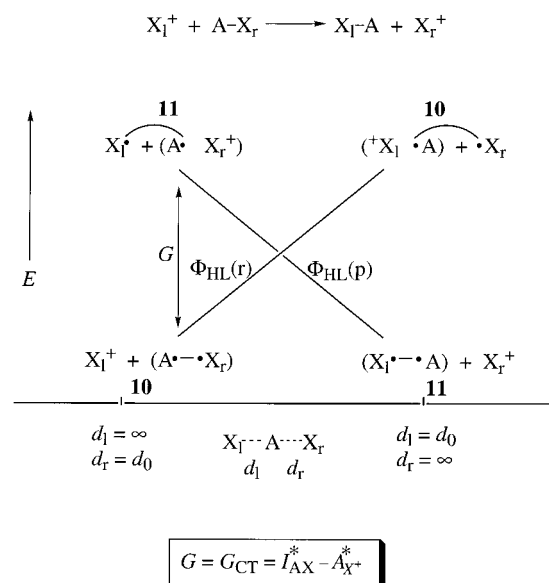


Abbildung 12. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen von Reaktanten und Produkten für den Angriff eines Elektrophils auf eine Bindung A-X.

Zustände für das VB-Korrelationsdiagramm. Die angeregten Zustände leiten sich von den Grundzuständen durch Transfer eines Elektrons von der Bindung in das leere Orbital des Elektrophils ab. Die Anregungsenergie entspricht also wieder der Energie für den vertikalen Ladungstransfer.

### 3.4. Beispiele für den radikalischen, nucleophilen und elektrophilen Angriff auf polare kovalente Bindungen

Um die Beziehung zwischen den Basis-VB-Diagrammen aufzuzeigen und ihre Anwendung etwas zu üben, werden in Abbildung 13 die drei eben besprochenen Reaktionstypen an einem Alken als Substrat diskutiert. Es handelt sich also um die Addition von Radikalen,<sup>[25]</sup> Nucleophilen<sup>[26]</sup> bzw. Carbokationen<sup>[27]</sup> an Alkene. In Einklang mit unserer obigen Diskussion ist das Kreuzen der HL-Kurven entlang der Reaktionskoordinate ein gemeinsames Merkmal aller drei Mechanismen. Die resultierenden VB-Korrelationsdiagramme sind jeweils in zwei Grund- und zwei angeregten Zuständen verankert. Die Grundzustände lassen sich mit den HL-Strukturen der Reaktanten bzw. Produkte beschreiben, und die angeregten Zustände werden jeweils durch jene elektronische Anregung aus den Grundzuständen erhalten, die die Reaktanten für die Neuorganisation der Bindungen und Elektronen vorbereitet. Bei der Radikaladdition ist dies die Singulett-Triplett-Anregung der  $\pi$ -Bindungselektronen, bei der nucleophilen und der elektrophilen Addition der vertikale Ladungstransfer.

### 4. VB-Korrelationsdiagramme für Prozesse, an denen ionische Bindungen beteiligt sind

Wann immer ionische Bindungen an Austauschprozessen beteiligt sind, werden die entsprechenden ionischen VB-

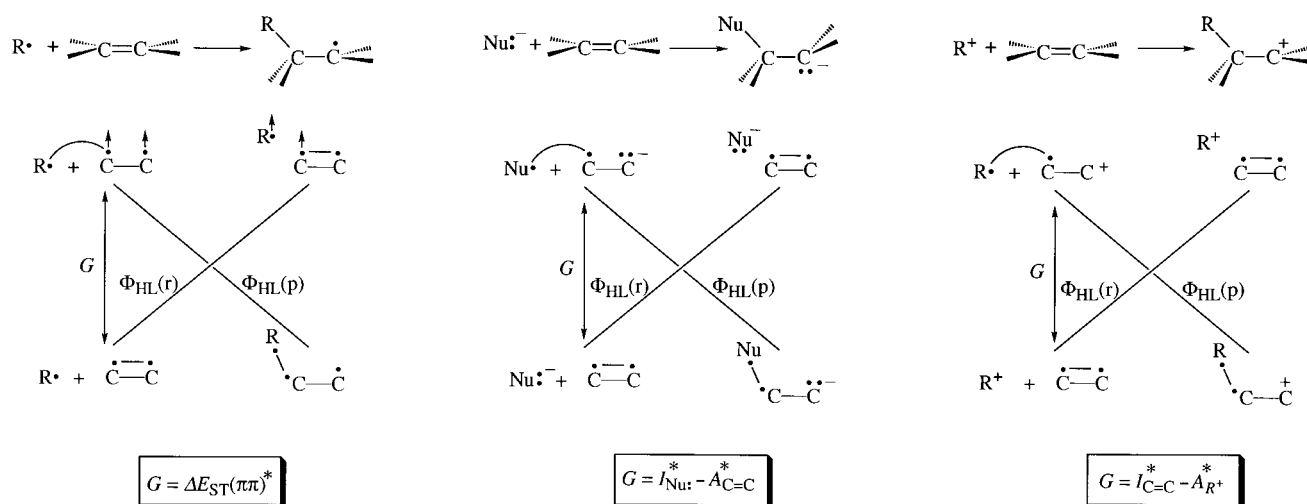


Abbildung 13. VB-Korrelationsdiagramme der drei Arten von Additionen an Alkene mit Angabe der jeweils relevanten Anregungsenergie.

Strukturen das Korrelationsdiagramm dominieren; die HL-Struktur, die bei einer ionischen Bindung durch eine geringe Bindungsenergie gekennzeichnet ist, wird das Diagramm zwar bereichern, aber nicht grundlegend ändern. Solche VB-Korrelationsdiagramme sollen zunächst an zwei Bindungsaktivierungen durch Metallspezies erläutert werden. Diese beiden Prozesse werden dann mit einem dritten verglichen, in dem der Bindungswechsel mit einer einzigen ionischen VB-Struktur beschrieben werden kann.

#### 4.1. Bindungsspaltung durch Metallspezies

Die Bindungsaktivierung, die die Wurtz-Kupplung initiieren könnte, wird durch das VB-Korrelationsdiagramm in Abbildung 14 beschrieben. Ein quantitatives Korrelationsdiagramm wurde von Sevin et al.<sup>[27]</sup> für einen analogen Prozeß

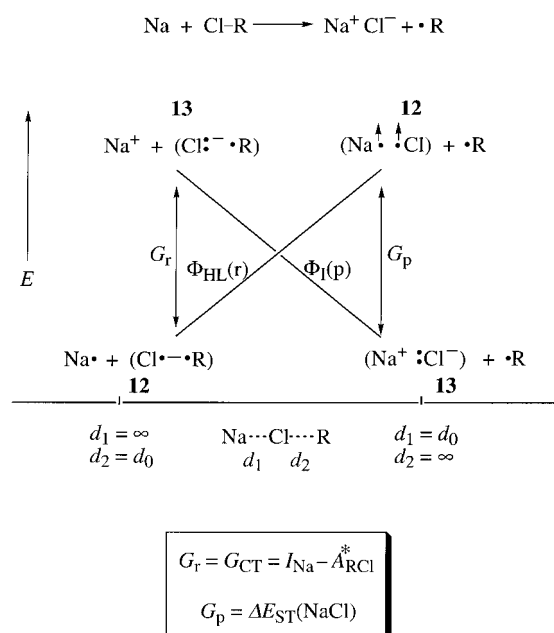
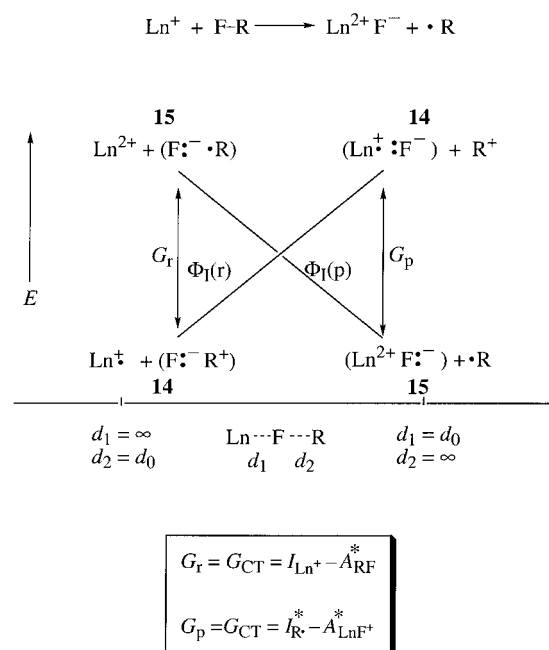


Abbildung 14. VB-Korrelationsdiagramm für die C-Cl-Aktivierung durch Na, bestehend aus einer HL- (12) und einer ionischen VB-Struktur (13).

berechnet. Die R-Cl-Bindung in **12** ist kovalent, während das Produkt NaCl in **13** ionisch aufgebaut ist. Die zu **12** und **13** gehörenden VB-Kurven kreuzen sich entlang der Reaktionskoordinate. Die Anregungsenergie ist auf der Seite der Reaktanten die für den vertikalen Ladungstransfer erforderliche Energie und auf der Seite der Produkte die Singulett-Triplett-Anregungsenergie der Na-Cl-Bindung.

In Abbildung 15 ist das Korrelationsdiagramm für die Aktivierung einer C-F-Bindung durch ein Lanthanoid-Kation ( $Ln^+$ ) gezeigt.<sup>[28]</sup> Die C-F-Bindung in einem isolierten Molekül ist zu etwa 45 % ionisch,<sup>[14b,c]</sup> und die Bindungsenergie der

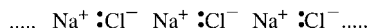
Abbildung 15. VB-Korrelationsdiagramm für die C-F-Aktivierung durch Lanthanoid-Kationen ( $Ln^+$ ), bestehend aus den ionischen VB-Strukturen **14** und **15**.

zugehörigen HL-Struktur ist gering.<sup>[13, 14]</sup> In Gegenwart des Lanthanoid-Kations wird der Beitrag der ionischen Struktur noch zunehmen, und wir können deshalb die ionische VB-Struktur **14** als die VB-Grundstruktur der Reaktanten an-

sehen. Die  $\text{LnF}^+$ -Bindung ist im wesentlichen ionischer Natur, und die VB-Grundstruktur der Produkte ist deshalb **15**. Die Kurven dieser beiden ionischen Strukturen kreuzen sich entlang der Reaktionskoordinate, und die im Korrelationsdiagramm enthaltenen angeregten Zustände sind das Ergebnis vertikaler Ladungstransfers; die zugehörigen CT-Energien sind die aufzuwendenden Anregungsenergien.

#### 4.2. Austauschreaktionen ionischer Bindungen ohne Überkreuzung von VB-Kurven

Bei den in Abschnitt 4.1 diskutierten Reaktionen handelt es sich formal um Redoxprozesse, in denen die beteiligten Metallspezies während der Reaktion ein Elektron verlieren. Die VB-Grundstrukturen von Reaktanten und Produkten unterscheiden sich deshalb in der Position eines Elektrons, und ihre Kurven schneiden sich entlang der Reaktionskoordinate. Bei Austauschreaktionen ionischer Bindungen, die nicht von einem formalen Redoxprozeß begleitet werden, tritt dagegen keine Überkreuzung der VB-Kurven auf. Schema 3 zeigt als denkbaren Prozeß einer ionischen Austauschreaktion die Reaktion zwischen einem  $\text{Na}^+$ -Ion und



**16c**

Schema 3. Beispiele für Bindungsaustauschreaktionen ohne Überkreuzung von VB-Kurven.

einem  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ -Molekül. Man erkennt, daß die VB-Grundstrukturen **16a** und **16b** identisch sind und nur einmal für die Reaktant- und einmal für die Produktgeometrie gezeichnet wurden. Der gesamte Prozeß läßt sich also mit einer einzigen VB-Struktur beschreiben. Das gleiche gilt für Reaktionen, die den Austausch mehrerer ionischer Bindungen umfassen. Ein solcher Fall ist schematisch in der VB-Struktur **16c** dargestellt. In Austauschreaktionen ionischer Bindungen, die ohne formale Redoxprozesse ablaufen, wird die Barriere also nicht von der Anregungsenergie herrühren, die die VB-Strukturen trennt, sondern von Fluktuationen der Coulomb-Energie entlang der Reaktionskoordinate.

#### 5. VB-Korrelationsdiagramme für Prozesse, an denen mehr als zwei polare kovalente Bindungen beteiligt sind

In einem derartigen „Mehrbindungsprozeß“ werden mehr als zwei Bindungen oder Elektronenpaare ausgetauscht. Für diese Prozesse sind die Anregungsenergien sowie die ange-

regten Zustände komplexer als für Zweibindungsprozesse. Trotzdem gestaltet sich die Konstruktion des Korrelationsdiagramms auch in diesen Fällen unkompliziert, wenn man sich an aus Schema 2 ableitbare Regeln hält und die VB-Strukturen verwendet, die für die Beschreibung der an der Reaktion beteiligten Bindungen und Elektronenpaare wesentlich sind. Dies wird im folgenden an vier Reaktionstypen erläutert.

In Abbildung 16 ist das Korrelationsdiagramm für die Deprotonierung eines Carbokations durch eine Base dargestellt. Schema 4 zeigt die HL-Struktur der Reaktanten, **17**, und

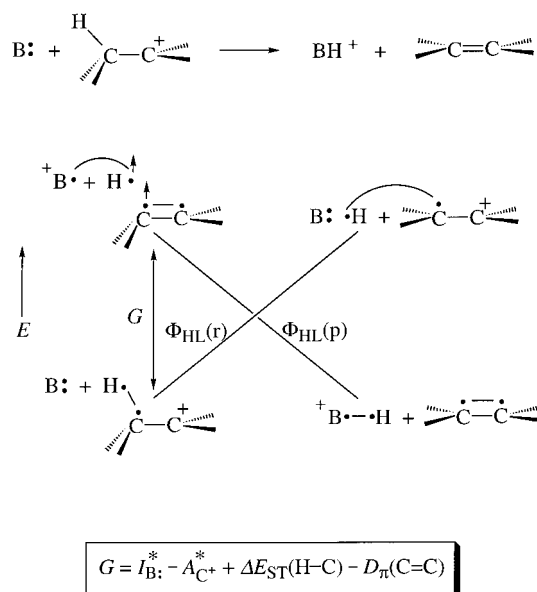
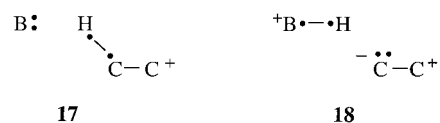


Abbildung 16. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen für die Deprotonierung eines Carbokations durch eine Base ( $\text{B}^\bullet$ ). Hingewiesen sei auf den doppelt angeregten Zustand auf der Seite der Reaktanten.  $D_{\pi}$  ist die  $\pi$ -Bindungsenergie.

die VB-Struktur **18**, die resultierte, wenn die Deprotonierung der C-H-Bindung in **17** ohne zusätzliche Reorganisation erfolgte. Da die Alkenhälfte in **18** ionischen Charakter hat, entspricht **18** einem angeregten Zustand vom  $\pi\pi^*$ -Typ und



Schema 4. VB-Strukturen der Reaktanten (**17**) und der hypothetischen Produkte (**18**) einer Deprotonierung. Die korrekte VB-Beschreibung der Produkte findet sich in Abbildung 16.

nicht dem erwünschten Produktzustand.<sup>[7a]</sup> Die Deprotonierung eines Carbokations ist also keine einfache Bindungsaustauschreaktion, was auch die sich entlang der Reaktionskoordinate kreuzenden HL-Kurven in Abbildung 16 deutlich machen. Somit ist klar, daß sich die elektronische Anregung in diesem Fall auf der Reaktantseite aus einer Singulett-Triplett-Anregung der C-H-Bindung und der Verschiebung eines Elektrons von der Base zum carbokationischen Zentrum zusammensetzt. Zu beachten ist jedoch, daß bei der Neukopplung der Elektronen im angeregten Zustand zwei Elektronen zu einer neuen  $\pi$ -Bindung im C-C-Fragment

gepaart werden. Ein Teil der Anregungsenergie wird auf diese Weise zurückgewonnen, wie dies auch dem in Abbildung 16 stehenden Ausdruck für  $G$  zu entnehmen ist.

Abbildung 17 zeigt das VB-Korrelationsdiagramm für die Diels-Alder-Reaktion. Die angeregten Zustände enthalten

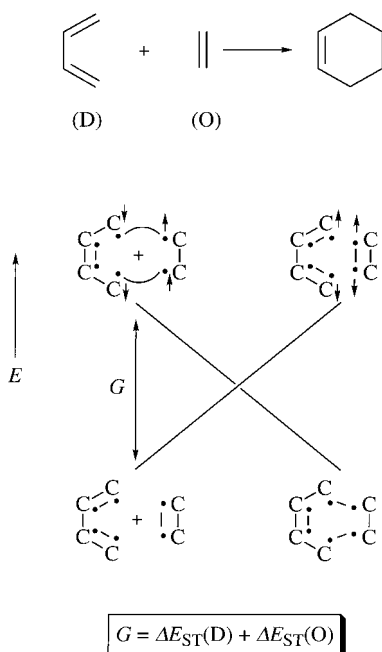


Abbildung 17. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen für die Diels-Alder-Reaktion.

alle an der Reaktion beteiligten Reaktantbindungen im Triplettzustand und gepaarte Elektronen über all diejenigen Bindungen, die während der Reaktion gebildet werden. Der angeregte Zustand auf der Reaktantseite besteht also aus einem Triplett-Dien, das über eine Doppelbindung entlang der zentralen C-C-Einheit sowie über zwei endständige ungepaarte Elektronen verfügt, und einem Triplett-Ethylenfragment, das mit den ungepaarten Dien-Elektronen zwei Singulett-Elektronenpaare bildet.

An der Cycloaddition zweier Alkene sei die allgemeine Anwendbarkeit der VB-Korrelationsdiagramme demonstriert (Abbildung 18). Die HL-Kurven kreuzen sich wieder entlang dem Reaktionspfad und definieren so zwei Grund- und zwei angeregte Zustände. Man erkennt, daß die Anregungsenergie in Übereinstimmung mit der Zahl der beteiligten Bindungen die Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergien dieser Bindungen ist. Man beachte, daß die Überkreuzung in Abbildung 18 eine Entsprechung in der MO-Theorie hat,<sup>[2]</sup> nicht dagegen die Überkreuzung in Abbildung 17, die in der MO-Theorie verdeckt ist. Dies gilt übrigens auch für die anderen Prozesse, die bisher besprochen wurden. Mit der Ausnahme „verbotener“ Reaktionen, in denen eine Orbital-Überkreuzung ganz offensichtlich ist, wird also der Ursprung von Reaktionsbarrieren in der MO-Theorie verdeckt, während die VB-Theorie das Auftreten einer Barriere transparent und vorhersagbar macht, und zwar anhand der Überkreuzung der VB-Kurven, die für die Beschreibung der in der Reaktion aktiven Bindungen und Elektronenpaare wichtig sind.

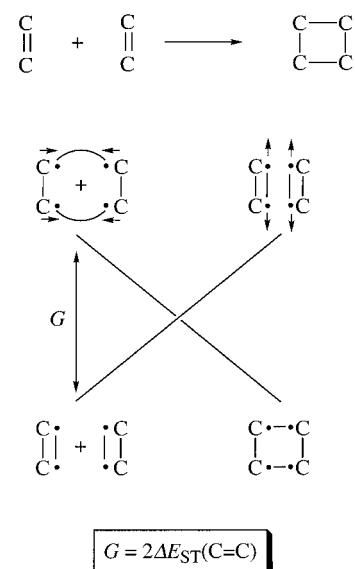


Abbildung 18. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen für die Cycloaddition zweier Alkene.

Das Beispiel in Abbildung 19 ist die oxidative Insertion einer metallorganischen Spezies,  $L_nM$ , in eine R-H-Bindung, wobei die metallorganische Spezies über ein gefülltes und ein

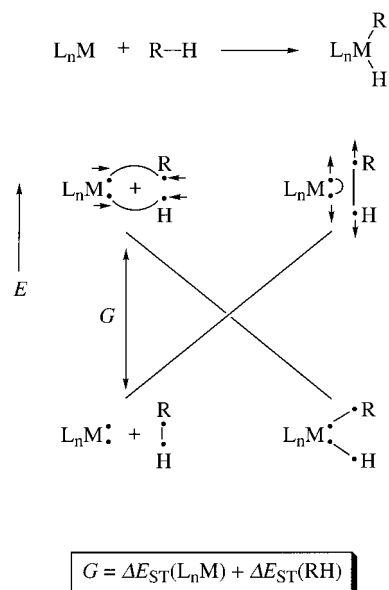


Abbildung 19. VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen für die oxidative Insertion eines koordinativ ungesättigten  $L_nM$ -Fragments in eine R-H-Bindung.

tief liegendes, leeres Orbital verfügen soll und somit isolobal<sup>[29]</sup> zu einem Singulett-Carben ist. Beispiele hierfür sind  $[Pt(PR_3)_2]$  als eine  $d^{10}$ - $L_2M$ -Verbindung sowie  $[Ru(CO)_4]$  und  $[Os(CO)_4]$  als typische  $d^8$ - $L_4M$ -Komplexe. Auch in diesem Fall bilden die HL-Strukturen ein VB-Korrelationsdiagramm, in dem die hochliegenden Zustände durch Anregung der beiden Fragmente in den Triplettzustand und Rückpaarung der ungepaarten Elektronen über die intermolekularen Bindungen gebildet werden. Selbstverständlich gilt für die Insertion eines Singulett-Carbens sowie anderer Hauptgrup-

penelement-Analoga in kovalente Bindungen exakt das gleiche VB-Korrelationsdiagramm.

Bevor wir weiter generalisieren, sei noch auf einen Aspekt aufmerksam gemacht, der sich aus den Abbildungen 16–19 ergibt und der allen anderen VB-Korrelationsdiagrammen gemeinsam ist: Überkreuzungen von VB-Kurven sind unabhängig von der Reaktionstrajektorie oder der Klassifizierung einer Reaktion als verboten (Abbildung 18) oder erlaubt (Abbildung 17). Die Rückpaarung unter Bildung der beiden neuen Bindungen kann also entweder – wie in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt – konzertiert oder schrittweise erfolgen. Welcher der Prozesse die höhere Barriere aufweist, wird von anderen Faktoren wie der Resonanzenergie des Übergangszustands abhängen, worauf wir später eingehen werden.

## 6. Regeln für das Erstellen von VB-Korrelationsdiagrammen

Die bisher besprochenen Anwendungen weisen auf eine allgemeine Form des VB-Korrelationsdiagramms hin, die in Regel 1 zusammengefaßt werden kann.

**Regel 1:** In allen Reaktionen (außer dem in Abschnitt 4.2 besprochenen Austausch ionischer Bindungen, der ohne formalen Redoxprozeß verläuft) kreuzen sich entlang der Reaktionskoordinate die Kurven der primären VB-Strukturen. Dies sind beim Austausch kovalenter Bindungen die HL-Strukturen, beim Austausch vorwiegend ionischer Bindungen dagegen die ionischen VB-Strukturen.

Eine wichtige Größe des VB-Korrelationsdiagramms ist die Anregungsenergie an den Reaktant- und Produkt-Enden. Das Konzept der Anregungsenergie resultiert auf natürliche Weise aus der VB-Behandlung, und die Abbildungen 10–19 zeigen, daß die Anregung der Weg ist, auf dem Moleküle alte Bindungen oder Elektronenpaare aufbrechen und durch neue ersetzen können. Da die angeregten Zustände durch vertikale Anregung gebildet werden, wird die Bindungsreorganisation durch die Überkreuzungen beschrieben, bei denen entlang der Reaktionskoordinate der Grund- mit seinem angeregten Zustand vertauscht wird. Letztendlich wird ein Teil der Anregungsenergie durch resonantes Mischen der VB-Strukturen in die Reaktionsbarriere eingehen.

Wie aus den Abbildungen 10–19 zu entnehmen ist, läßt sich die Anregungsenergie aus zwei elementaren Anregungen ableiten: dem vertikalen Ladungstransfer einerseits und der Singulett-Triplett-Anregung andererseits. Ein einfacher Weg, um die Anregungsenergie für eine Reaktion abzuleiten, besteht in der „Elektronenbuchhaltung“ unter Verwendung formaler Oxidationszahlen für die Reaktionszentren (Gruppen oder Atome) in den primären VB-Strukturen. Um diese Vorgehensweise zu illustrieren, kehren wir zu den Abbildungen 10 und 11 zurück. In Abbildung 10 bleibt der Oxidationszustand der Reaktionszentren in den primären VB-Strukturen erhalten; die einzige Änderung ist der Austausch der Spinpaarung der reagierenden Bindungen. Die relevante Anregung ist damit die Singulett-Triplett-Anregung der am Austausch beteiligten Bindung. In Abbildung 11 dagegen unterscheiden sich die primären VB-Strukturen im formalen

Oxidationszustand der Reaktionszentren: Ein einzelnes Elektron wird vom Anion  $X^-$  auf das Radikal  $\cdot X$  übertragen. In diesem Fall ist die Anregung der vertikale Ladungstransfer von der Donor- zur Acceptorhälfte. Aus diesen Überlegungen läßt sich Regel 2 ableiten.

**Regel 2:** Ein Austausch der Spinpaarung in den beiden primären VB-Strukturen erfordert eine Singulett-Triplett-Anregung, eine Veränderung des formalen Oxidationszustands einen Ladungstransfer. In Reaktionen, in denen an den Reaktionszentren keine formalen Redoxprozesse auftreten, werden die angeregten Zustände ausschließlich durch Singulett-Triplett-Anregungen erreicht (eine für jede Bindung, die in der Reaktion gebrochen wird). Bei Reaktionen, bei denen sich auch formale Oxidationszustände der Reaktionszentren ändern, sind zusätzlich CT-Energien für jedes solche Paar von Reaktionszentren erforderlich. In jedem Fall werden die ungepaarten Elektronen über die neu entstehenden Bindungen neu gepaart.

## 7. Zustandskorrelationsdiagramme – der Ursprung von Reaktionsbarrieren und Reaktivitätsmustern in chemischen Reaktionen

Wie bereits zu Beginn von Abschnitt 2.2 angemerkt wurde, existieren neben den primären VB-Strukturen auch solche sekundärer Art, die mit den primären Strukturen mischen. Es gibt nun zwei alternative Ansätze, Reaktivitätsmuster zu erklären: das VB-Konfigurationsmischungsdiagramm und das VB-Zustandskorrelationsdiagramm (anstelle der früher verwendeten Abkürzungen VBCM bzw. SCD<sup>[1, 4, 7]</sup> werden wir hier VBCMD bzw. VBSCD verwenden). Die VBCMD-Alternative, auf die wir später eingehen werden, berücksichtigt die zusätzlichen VB-Strukturen explizit. Dieser Weg hat einige Vorteile, z.B. die direkte Einbeziehung des ionischen Charakters einer Bindung in Bindungsaustauschreaktionen, aber die Einfachheit des Zweikurvendendiagramms geht verloren. Die VBSCD-Alternative, die wir nun diskutieren wollen, behält das Zweikurvenformat des VB-Korrelationsdiagramms bei, indem teilweise delokalisierte Zustände verwendet werden, die durch Mischen der sekundären mit den primären VB-Strukturen entstehen; diese Zustände ähneln spektroskopischen Zuständen. Daraus ergibt sich auch der Begriff Zustandskorrelationsdiagramm (VBSCD).<sup>[1, 4a,b, 7]</sup> Attraktiv am VBSCD-Ansatz sind die Erhaltung der Einfachheit des Zweikurven-Korrelationsdiagramms sowie daß damit ein einheitliches Verfahren zur Erklärung von Barrierenbildungen vorliegt.

Das Verhältnis zwischen dem VBSCD und seinem Vorläufer, dem VB-Korrelationsdiagramm, sei am Angriff eines Nucleophils illustriert. Abbildung 20a zeigt nochmal das auf den HL-Strukturen basierende VB-Korrelationsdiagramm (vgl. Abbildung 11), Abbildung 20b die VB-Zustandskurven, in denen die Grundzustände den Lewis-Strukturen der Reaktanten und Produkte entsprechen und die angeregten Zustände den zugehörigen CT-Zuständen. In Schema 5 sind die sekundären VB-Strukturen **19** und **20** wiedergegeben, die zusätzlich an der Bildung der VB-Zustände von Abbildung 20b beteiligt sind. **21** und **22** sind ein konkretes Beispiel

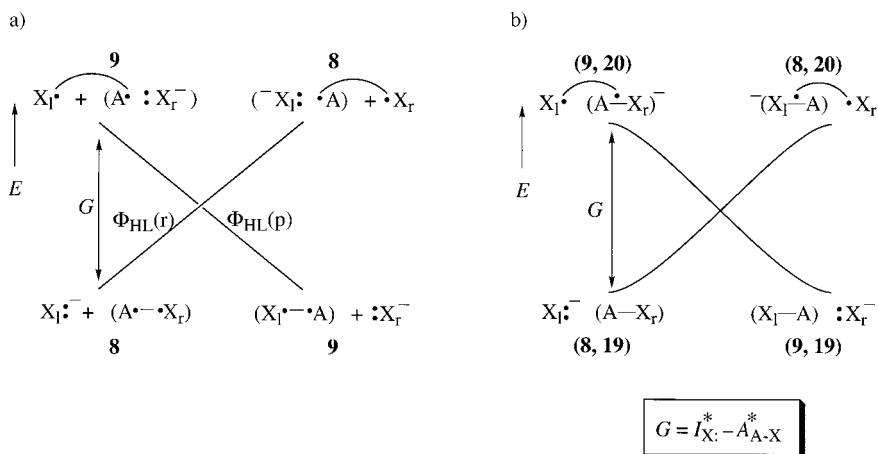
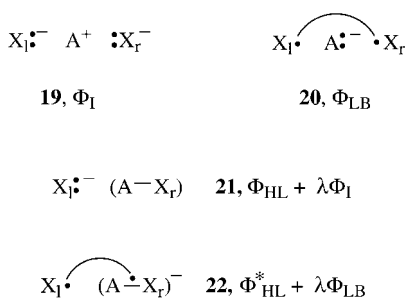


Abbildung 20. a) VB-Korrelationsdiagramm der HL-Strukturen für den Angriff eines Nucleophils, b) entsprechendes VBSCD. Für Einzelheiten siehe Text.



Schema 5. Sekundäre VB-Strukturen und konkrete Beispiele für VB-Zustände, die beim Angriff eines Nucleophils eine Rolle spielen.

für ein Paar aus Grund- und angeregtem Zustand. Die VB-Struktur **19** ist eine ionische Struktur, die durch Mischen mit der HL-Struktur **8** des Startsystems die Lewis-Grundzustandsstruktur **21** erzeugt ( $\lambda$  ist der Mischungskoeffizient). Die Lewis-Struktur des Produkts wird entsprechend durch Mischen von **19** mit der HL-Struktur **9** des Produkts erhalten. **20** wiederum beschreibt ein System mit langer Bindung, das in beiden A-X-Bindungen drei Elektronen enthält. Dessen Mischen mit der angeregten HL-Struktur **9** ergibt den CT-Zustand **22**, in dem im Radikalanion-Teil drei Elektronen über A und X verteilt sind. Der andere CT-Zustand erwächst aus dem Mischen von **20** mit der angeregten HL-Struktur **8**. Diese Mischungsmuster erklären die in Abbildung 20b gezeigten VB-Zustände.

Beim Vergleich von Abbildung 20a und 20b wird deutlich, daß das VBSCD in den Zuständen verankert ist, die aus den primären VB-Strukturen erwachsen. Dies erlaubt es, das VBSCD für jede beliebige Reaktion in der allgemeinen Form von Abbildung 21a mit zwei Grund- und zwei angeregten Zuständen zu zeichnen, die sich (mit den Regeln 1 und 2 in Abschnitt 6) jeweils von den primären VB-Strukturen ableiten lassen. Die angeregten Zustände werden mit zwei Indices bezeichnet, von denen der erste die Geometrie und der zweite das Elektronenpaarungsmuster bezeichnet. So steht  $\Psi_{rp}^*$  für einen vertikal angeregten Zustand mit der Geometrie der Reaktanten (r) und dem Elektronenpaarungsmuster der Produkte (p).

Mischen der beiden VBSCD-Kurven (Abbildung 21b) führt zu einer vermiedenen Kreuzung und damit zu einem

resonanten Übergangszustand auf der energieärmeren Kurve. Die Barriere der vorwärts gerichteten Reaktion ist das Resultat einer Balance zwischen zwei Faktoren: der Destabilisierungsenergie  $\Delta E_c$ , die benötigt wird, um den Kreuzungspunkt zu erreichen, und der Resonanzenergie  $B$ . Die Destabilisierungsenergie  $\Delta E_c$  entspricht dabei nur einem Teil  $f$  der gesamten Anregungsenergie  $G_r$ . Damit ergibt sich für die Höhe der Barriere Gleichung (6), die einen einfachen Aktivierungsmechanis-

$$\Delta E^* = f G_r - B \quad (6)$$

mus beschreibt, der in Einklang mit der elektronischen Reorganisation ist, die

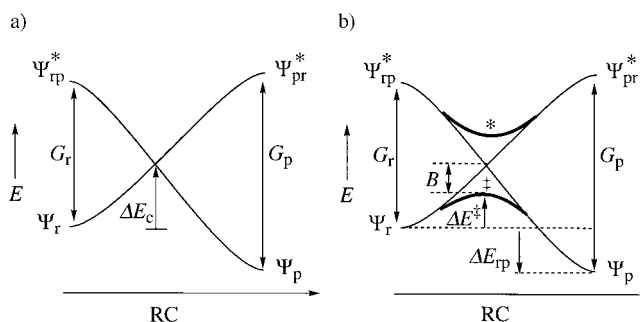


Abbildung 21. a) Typisches VBSCD mit zwei Grund- und zwei angeregten Zuständen, b) die nach resonantem Mischen (vermiedener Kreuzung) gebildeten Zustände.  $G$  = Anregungsenergien,  $\Delta E_c$  = Energie des Kreuzungspunkts relativ zum Reaktanzustand,  $\Delta E_{rp}$  = thermodynamische Triebkraft der Reaktion,  $\Delta E^*$  = Aktivierungsenergie,  $B$  = Resonanzenergie des Übergangszustands,  $\Phi_r$  = Reaktanzustand,  $\Phi_p$  = Produktzustand,  $\Phi_{rp}^*$  und  $\Phi_{pr}^*$  = angeregte Zustände.

erforderlich ist, um alte Bindungen oder Elektronenpaare zu trennen und durch neue zu ersetzen.

Der Übergangszustand ist der Punkt, an dem sich der Grundzustand und der zugehörige angeregte Zustand in Resonanz befinden. Da die beiden Zustände zu Beginn der Reaktion durch die Anregungsenergie voneinander getrennt sind, muß im Zuge der Reaktion der Grundzustand durch strukturelle Änderungen destabilisiert (z. B. durch Bindungsdeformationen und nichtbindende abstoßende Wechselwirkungen) und der angeregte Zustand stabilisiert werden (durch Bindungsbildung und durch den Wegfall nichtbindender abstoßender Wechselwirkungen). An einem Punkt entlang der Reaktionskoordinate wird auf diese Art die Energielücke zwischen den beiden Zuständen geschlossen und eine resonante Übergangssituation erreicht, was den Übergang von einem Reaktant- zu einem Produkt-ähnlichen Bindungsmuster ermöglicht.

## 7.1. Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die durch die Anregungsenergie dominiert werden

Sowohl Abbildung 21b als auch Gleichung (6) implizieren, daß Barrierenhöhen durch das Zusammenwirken mehrerer

Faktoren bestimmt werden. Dennoch ist klar, daß die Anregungsenergie der wesentlichste dieser Faktoren ist. Wir dürfen deshalb erwarten, daß eine größere Zahl von Reaktivitätsmustern von der Anregungsenergie dominiert wird. Diese Bemerkungen sind in didaktischer Hinsicht notwendig, um die Bedeutung der Anregungsenergie für die Reaktivität richtig einschätzen zu lernen. Mit diesem Sachverhalt im Gedächtnis wenden wir uns nun Reaktivitätsrätseln und deren Ursprung in der Variation der Anregungsenergie zu. In Anlehnung an Abbildung 21, Regel 2 (exakt gültig für Zustandskurven) und Gleichung (6) werden die meisten Fälle nur anhand des Grund- und des angeregten Zustands ( $\Psi_{\text{tp}}^*$ ) besprochen, ohne ein vollständiges VBSCD zu konstruieren.

### 7.1.1. Barrieren von Identitätsreaktionen bei der Wasserstoffabstraktion aus Alkanen

Identitätsreaktionen laufen gänzlich ohne thermodynamische Triebkraft ab und zeigen deshalb die Rolle der Anregungsenergie in der Barrierenbildung auf. Betrachten wir die in Gleichung (7) dargestellte Identitätsreaktion der Was-



serstoffabstraktion durch ein Alkylradikal. Die Barriere dieser Reaktion wurde von Yamataka und Nagase für eine Serie von Radikalen berechnet.<sup>[30]</sup> Es zeigte sich, daß die Barrierenhöhe mit der C-H-Bindungsenergie  $D$  zunimmt. So betragen die relativen Barrieren für  $\text{R}=\text{CH}_3$  und  $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$  22.4 bzw. 15.4 kcal mol<sup>-1</sup>, und die relativen C-H-Bindungsenergien in den beiden Alkanen sind 104 bzw. 94 kcal mol<sup>-1</sup>. Da im symmetrischen Übergangszustand einer Identitätsreaktion eine Balance zwischen Bindungsbruch und Bindungsbildung erreicht ist, könnte man sich allerdings fragen, warum die Reaktionsbarriere nur von der Stärke der Bindung abhängen sollte, die in der Reaktion gebrochen wird.

Eine Erklärung dafür lieferten Pross et al.<sup>[31a]</sup> unter Verwendung eines VBSCD-Modells. In Abbildung 22 sind der

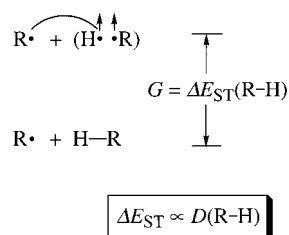


Abbildung 22. Grundzustand, angeregter Zustand und Anregungsenergie für einen Identitäts-Wasserstoffatomtransfer.

Grundzustand und der angeregte Zustand des VBSCD (mit Abbildung 10 und Regel 2 erhalten) dargestellt. Bei der für die Barriere verantwortlichen Anregung handelt es sich um die Singulett-Triplett-Anregung der C-H-Bindung. Unter Verwendung der VB-Theorie<sup>[7a]</sup> kann gezeigt werden, daß die Energie für diese Anregung proportional zur Bindungsenergie der C-H-Bindung ist. Die Korrelation zwischen Barrierenhöhe und Bindungsenergie ist deshalb eigentlich

eine Korrelation mit der Anregungsenergie, die die während der Reaktion notwendige elektronische Reorganisation widerspiegelt.

Ein verblüffender Zusammenhang zwischen Anregungsenergie und Reaktionsbarriere kann auch bei  $\text{X}_3$ -Clustern festgestellt werden, wie sie im Verlauf der in Abbildung 23

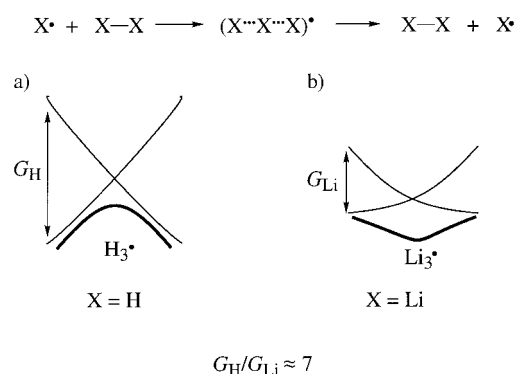


Abbildung 23. Schematische Darstellung von mit ab-initio-VB-Methoden berechneten<sup>[5a]</sup> VBSCDs a) für die Reaktion von H mit  $\text{H}_2$ , bei der die vermiedene Kreuzung zu einer Barriere führt, und b) für die Reaktion von Li mit  $\text{Li}_2$ , bei der die vermiedene Kreuzung ein Clusterintermediat zur Folge hat.

dargestellten Radikalaustauschreaktion gebildet werden: Die sehr große Singulett-Triplett-Anregungsenergie für  $\text{X}=\text{H}$  (250 kcal mol<sup>-1</sup>) führt dazu, daß  $\text{H}_3$  ein Übergangszustand ist, während die kleine Anregungsenergie für  $\text{X}=\text{Li}$  (32 kcal mol<sup>-1</sup>) einen stabilen  $\text{Li}_3$ -Cluster ergibt. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von VB-Berechnungen durch Maitre et al.<sup>[5a]</sup> nach denen die vermiedene Kreuzung bei sehr kleinen Anregungsenergien zu stabilen Clustern führt.

Natürlich existieren auch in Radikalreaktionen Effekte der Bindungsionizität, und diese können durch Einmischen der ionischen VB-Strukturen berücksichtigt werden.<sup>[31b]</sup>

### 7.1.2. Ein Elektron weniger, ein Elektron mehr: Warum sind Cycloadditionen von Radikationen so schnell?

Es ist wohlbekannt, daß die Cyclodimerisierung von Alkenen ein langsamer Prozeß mit einer Barriere von > 40 kcal mol<sup>-1</sup> ist. Im Gegensatz hierzu verläuft die Reaktion zwischen einem Alken und seinem Radikalkation ausgesprochen einfach, wie Bauld et al.<sup>[32]</sup> in grundlegenden Arbeiten zeigen konnten. In Abbildung 24 sind die Anregungsenergien für diese beiden Prozesse dargestellt und die von Bernardi et al.<sup>[33]</sup> bzw. Jungwirth und Bally<sup>[34]</sup> berechneten Barrierenhöhen angegeben. Gemäß Abbildung 18 und Regel 2 erfordert die Cyclodimerisierung von Ethylen, bei der die Elektronen zweier Bindungen entkoppelt werden müssen, eine Anregungsenergie, die der doppelten Singulett-Triplett-Anregungsenergie der beteiligten  $\pi$ -Bindungen entspricht. Der Angriff des Radikalkations auf das neutrale Alken benötigt hingegen nur die Hälfte dieser Anregungsenergie, da nur die Elektronen des neutralen Alkens entkoppelt werden müssen.<sup>[35]</sup> Auch wenn andere Faktoren sicherlich zusätzlich zu berücksichtigen sind (z.B. die Triebkraft der Reaktion und elektrostatische Wechselwirkungen), darf die signifikante Erniedrigung der Anregungsenergie (um ca. 100 kcal mol<sup>-1</sup>)

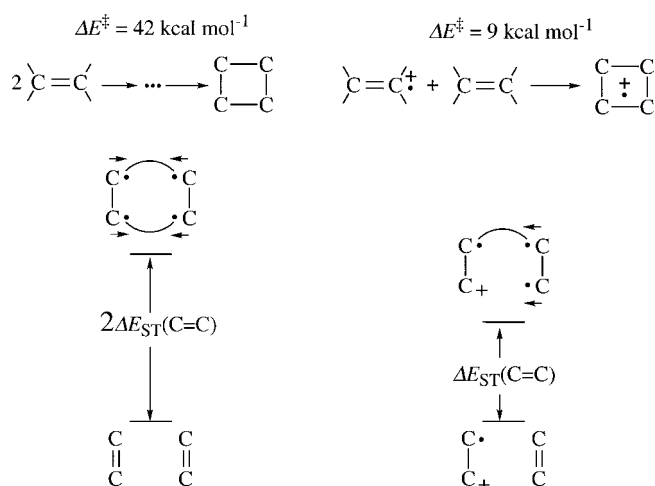


Abbildung 24. Grundzustände, angeregte Zustände, Barrierenhöhen und benötigte Anregungsenergien für die Cyclodimerisierung von zwei neutralen Ethylenmolekülen und für die Kombination eines Ethylen-Radikalkations mit einem neutralen Ethylenmolekül.

als Hauptgrund für die starke Beschleunigung der Reaktion gesehen werden.

Auch bei der DNA-Reparatur in der Natur spielt die Erniedrigung der Anregungsenergie durch Radikalbeteiligung eine Rolle:<sup>[36]</sup> Eine der durch Sonnenlicht hervorgerufenen DNA-Schädigungen ist die Dimerisierung von DNA-Basen unter Bildung eines Cyclobutan-Photodimers wie dem Thymin-Photodimer in Abbildung 25 oben links. Ein Schritt

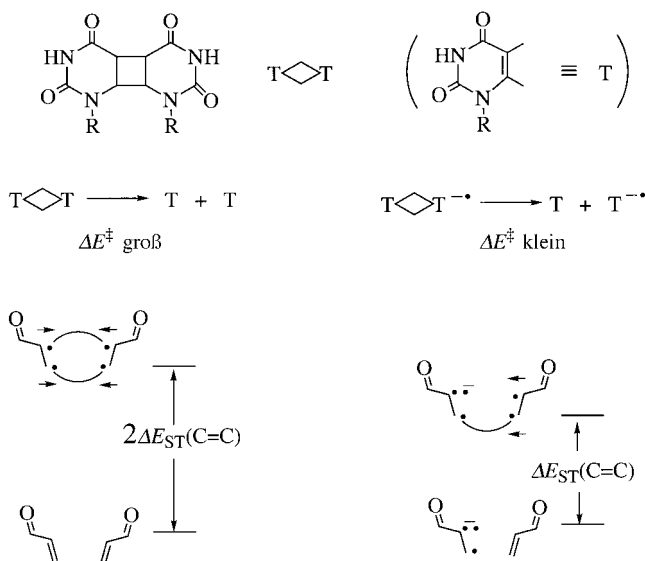


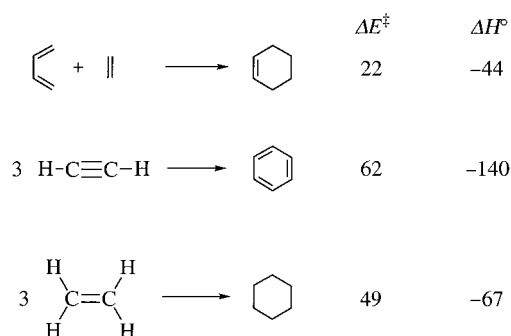
Abbildung 25. Vergleich der Spaltungen des Thymin-Photodimers (links) und des entsprechenden Radikalanions, das bei der In-situ-DNA-Reparatur auftritt (rechts). Grundzustände, angeregte Zustände und Anregungsenergien sind für die Dimerbildung unter Verwendung der Enontteile von Thymin angegeben.

der In-situ-Reparatur ist ein photoinduzierter Elektronentransfer von reduziertem Flavin und Folat, die als Cofaktoren der Photolyase-Enzyme dienen. Dabei entsteht das Radikal-anion des Dimers, das einfach in die Komponenten gespalten wird (Abbildung 25 Mitte rechts). Dies kontrastiert mit dem Verhalten des neutralen Photodimers, das dem Zerfall in die

Komponenten (Abbildung 25 Mitte links) selbst bei Temperaturen von über 200 °C widersteht, obwohl die Reaktion exotherm ist ( $-27 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[36a]</sup> Auch hier ergibt das Studium der VB-Zustände (Abbildung 25 unten), daß für die Dimerisierung der neutralen Basen eine Singulett-Triplett-Anregung beider beteiligten  $\pi$ -Bindungen erforderlich ist, während für die Cycloaddition des Radikalanions mit dem Neutralmolekül nur die Hälfte dieses Aufwandes nötig ist. Im VBSCD-Bild gesprochen wird die DNA-Reparatur also durch die Reduktion der Anregungsenergie katalysiert.

### 7.1.3. Warum haben einige „erlaubte“ und stark exotherme Reaktionen hohe Barrieren?

In Schema 6 sind drei formal erlaubte Cycloadditionen aus einer Studie von Ioffe und Shaik<sup>[37]</sup> dargestellt, von denen zwei sehr hohe Barrieren haben. Diese beiden Reaktionen



Schema 6. „Erlaubte“ Cycloadditionen mit sehr unterschiedlich hohen Barrieren. Die Energien sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.

sind aber zugleich erheblich exothermer als die Reaktion mit der niedrigsten Barriere. In Abbildung 26 sind die Anregungsenergien der Diels-Alder-Reaktion (rechts) und der Trimerisierung von Ethylen (links) gezeigt, wie sie sich aus

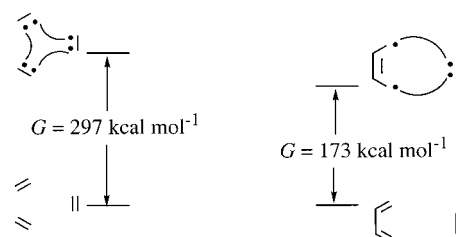


Abbildung 26. Vergleich der Grundzustände, angeregten Zustände und Anregungsenergien für die Trimerisierung von Ethylen (links) und die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen (rechts).

Abbildung 18 und Regel 2 ergeben. In der Trimerisierungsreaktion erfordert der angeregte Zustand eine Entkopplung der drei  $\pi$ -Elektronenpaare in Triplettpaare, und die Neupaarung der Elektronen über die noch unendlich langen neuen Bindungen ist von keinerlei energetischer Bedeutung. Die resultierende Anregungsenergie von  $297 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist viel größer als die für die Diels-Alder-Reaktion mit  $173 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Zurückzuführen ist die kleine Anregungsenergie für die Diels-Alder-Reaktion auf das Dien, dessen Singulett-Triplett-Anregungsenergie weniger als halb so groß ist wie die für zwei isolierte  $\pi$ -Bindungen. Der Grund dafür ist, daß die bei der

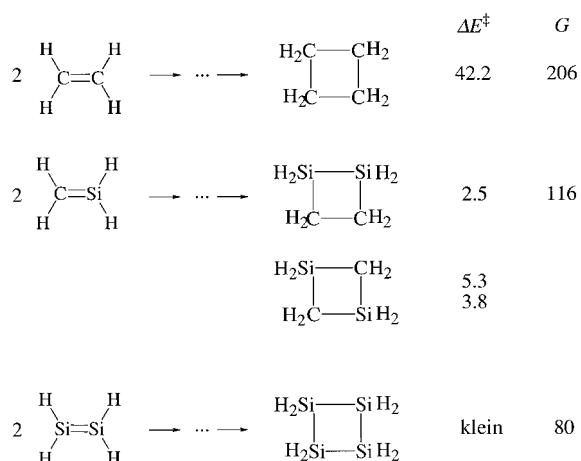


Entkopplung der Doppelbindungselektronen des Grundzustandsdiens entstehenden Triplett-Elektronen bei der Neupaarung eine  $\pi$ -Bindung in der zentralen C-C-Einheit ergeben, wodurch die Triplett-Elektronen an den Termini lokalisiert werden und die Triplett-Abstoßungsenergie minimiert wird. Diese beiden Effekte zusammen verringern die Anregungsenergie von fast 200 kcal mol<sup>-1</sup> für zwei isolierte Doppelbindungen auf 79 kcal mol<sup>-1</sup> für das Dien. Die Konjugation, die nur im intramolekularen Fall möglich ist, ist also der Grund dafür, daß die Barriere hier viel niedriger ist als im intermolekularen Fall.

Die sehr hohe Barriere für die Trimerisierung von Acetylen (Schema 6) kann nun einfach damit erklärt werden, daß für die Singulett-Triplett-Anregung von drei Acetylenmolekülen eine Energiemenge von 375 kcal mol<sup>-1</sup> erforderlich ist.

#### 7.1.4. Wann laufen „verbotene“ Reaktionen einfach ab?

Schema 7 zeigt, daß die berechnete Barriere für die Dimerisierung von Ethylen<sup>[33]</sup> erwartungsgemäß sehr hoch ist. Die entsprechenden Dimerisierungen von Silaethylen



Schema 7. Vergleich der Barrierenhöhen und Anregungsenergien (in kcal mol<sup>-1</sup>) für einige „verbotene“ Cycloadditionen.

oder Disilen dagegen haben vernachlässigbare Barrieren, obwohl diese Reaktionen ebenfalls „verboten“ sind. Auch wenn sich die Computerstudien in ihren mechanistischen Schlußfolgerungen darin unterscheiden, ob die Kopf-Schwanz-Dimerisierung von Silaethylen konzertiert oder nichtkonzertiert abläuft,<sup>[38]</sup> so stimmen doch alle Rechnungen darin überein, daß die Barrieren unabhängig von mechanistischen Feinheiten geradezu winzig sind.<sup>[33, 38]</sup> Diese theoretischen Befunde stimmen sehr gut mit den experimentellen überein.<sup>[39]</sup>

Es ist wahr, daß die Dimerisierung der Siliciumverbindungen exothermer verläuft als die von Ethylen. Wie jedoch schon den in Schema 6 aufgeführten Beispielen zu entnehmen war, ist selbst eine extrem große Exothermie nicht ausreichend, um eine kleine Barriere zu erzielen, wenn die Anregungsenergie groß ist. Die Anregungsenergien  $G$  wurden von uns auf dem CASSCF/6-311G\*\*//CASSCF/6-311G\*\*-Niveau als Summe der Singulett-Triplett-Anregungsenergien der Reaktanten berechnet<sup>[40]</sup> und sind in Schema 7 mit angegeben. Man erkennt, daß der Ersatz von Kohlenstoff- durch

Siliciumatome diese Energien um 100 kcal mol<sup>-1</sup> und mehr herabsetzt, was die deutlich niedrigeren Barrieren erklärt.

Diese Reduktion der Anregungsenergie ist in Einklang mit den Trends der elektronischen Anregungsenergien im Periodensystem. So kommen niedrige Singulett-Triplett-Anregungsenergien vor allem bei schwereren Hauptgruppenelementen und unter den Metallen vor, und genau bei der Beteiligung solcher Elemente werden formal verbotene Reaktionen auch niedrige Barrieren haben. So sind Vierzentrencluster von Alkalimetallen stabiler als die getrennten zweiatomigen Moleküle.<sup>[41]</sup>

#### 7.1.5. Reißverschlußreaktionen: Wann laufen sie einfach ab?

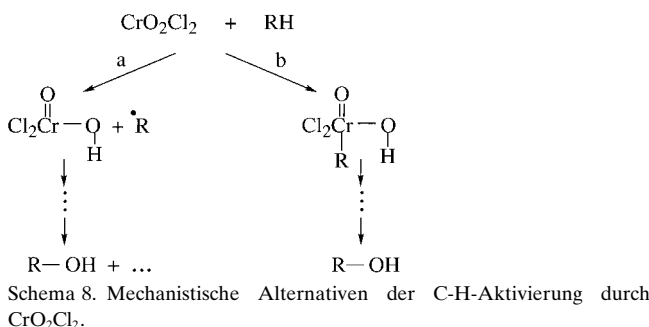
Wie die Anregungsenergie die Reaktivität beeinflusst, läßt sich auch an Reißverschlußreaktionen untersuchen – Reaktionen, in denen viele Bindungen an einem Austausch- oder Cycloadditionsprozeß beteiligt sind. Mit einer ähnlichen Frage hat sich vor einigen Jahren auch Dewar befaßt.<sup>[42]</sup> Die Art des Einflusses hängt davon ab, ob die an der Reaktion beteiligten Bindungen kovalenter oder ionischer Natur sind.

Bei kovalenten oder polaren kovalenten Bindungen erfordert die Isomerisierung und strukturelle Reorganisation eine Anregungsenergie, die mit der Zahl der beteiligten Bindungen ansteigt. Daher ist die Reaktivität üblicherweise auf nur einige wenige Bindungen beschränkt, und eine kollektive Reißverschlußreaktivität ist normalerweise viel zu aufwendig. Ausnahmen können Fälle sein, in denen die Moleküle über konjugierte Bindungen verfügen oder in denen Bindungen nahe zueinander fixiert sind. In beiden Fällen wird die Reaktion von der Erniedrigung der Anregungsenergie durch den „intramolekularen Vorteil“ (vgl. Abbildung 26)<sup>[37]</sup> profitieren. Eine solche Reduktion der Anregungsenergie wird die Barriere in der Regel erniedrigen und somit Reißverschlußreaktionen kovalenter Bindungen ermöglichen.

Für den Fall ionischer Bindungen wie in Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> erfordert die Isomerisierung und strukturelle Reorganisation keine Anregungsenergie, da die ganze Energiehyperfläche einer solchen Reaktion durch eine einzige VB-Struktur ionischer Natur beschrieben wird (**16c** in Schema 3). Entsprechend sollten Reißverschlußreaktionen ionischer Bindungen einfach ablaufen. Ionische Austauschreaktionen wurden von King und Herschbach<sup>[43]</sup> untersucht, die diese Reaktionen als „Reaktionen ohne Elektronen“ bezeichneten, um ihren ausschließlich ionischen Charakter entlang der Reaktionskoordinate hervorzuheben.

#### 7.1.6. Warum ist die Selektivität der C-H-Aktivierung durch CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> radikalartig, obwohl das Reagens diamagnetisch ist?

Der Spinpaarungsmodus im angeregten Zustand einer Reaktion kann auch als Indikator für mechanistische Möglichkeiten dienen. Dies wollen wir an dem faszinierenden Mechanismus der C-H-Aktivierung durch CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> demonstrieren, der kürzlich von Mayer et al.<sup>[44]</sup> vorgeschlagen wurde (Schema 8a). Der einleitende Schritt ist eine Wasserstoffatomabstraktion; an diese schließt sich das Abfangen des Alkylradikals unter Bildung eines Alkohols als eines der Produkte an. Mayer et al.<sup>[44]</sup> haben mehrfach darauf hin-



gewiesen, daß  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  eine diamagnetische Spezies ist, daß aber der Prozeß trotzdem als schrittweise Radikalreaktion mit dem entsprechenden Struktur-Reaktivitäts-Muster abläuft. Ergänzend ist in Schema 8b der Mechanismus gezeigt, der von Rappé und Goddard<sup>[45]</sup> aufgrund der von ihnen durchgeführten GVB-Berechnungen diskutiert wurde. Danach sollte zusätzlich zum radikalartigen Mechanismus auch eine konzertierte Addition der C-H- an die Cr=O-Bindung berücksichtigt werden. Dieser letztgenannte Mechanismus scheint der häufigste Mechanismus der C-H-Aktivierung durch Metalloxid-Kationen in der Gasphase zu sein.<sup>[8, 46]</sup>

Die elektronische Struktur der Cr=O-Bindung wurde von Rappé und Goddard<sup>[45]</sup> untersucht, und die wichtigsten Merkmale sind in Abbildung 27a zusammengefaßt. Ähnlich

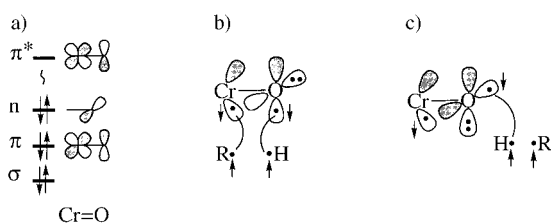


Abbildung 27. a) Schematisches Orbitaldiagramm für die Cr-O-Doppelbindung in  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . b, c) Alternative angeregte Zustände für die Reaktion von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  mit R-H.

wie die C=O-Einheit in Ketonen und Aldehyden verfügt die Cr=O-Einheit über eine Doppelbindung und ein freies Elektronenpaar am Sauerstoff, dessen Orbital senkrecht zur Ebene der  $\pi$ -Bindung steht. Wiederum in Analogie zur C=O-Bindung kann man von zwei angeregten Zuständen der Cr=O-Bindung erwarten, den Bindungsaktivierungsschritt zu beeinflussen. Im ersten dieser angeregten Zustände (Abbildung 27b) ist ein  $\pi\pi^*$ -Triplett-Cr=O über Singulettkopplung mit der Triplett-angeregten C-H-Einheit verbunden. Dieser Kopplungsmodus könnte dem konzertierten Mechanismus zugeordnet werden (Schema 8b), der so häufig bei Metalloxid-Kationen vorkommt. Im zweiten angeregten Zustand (Abbildung 27c) ist ein  $n\pi^*$ -angeregtes Cr=O mit der Triplett-angeregten C-H-Einheit gekoppelt. Diese Situation korreliert sehr schön mit dem Produktzustand der Wasserstoffatomabstraktion (Schema 8a). Nach spektroskopischen und berechneten Daten<sup>[47]</sup> kann man erwarten, daß die beiden Zustände energetisch sehr ähnlich sind und so die beiden konkurrierenden Mechanismen ermöglichen. Die Elektronenpaarungsmoden in den angeregten Zuständen sind also mechanistisch signifikant.

### 7.1.7. Welche Rolle spielt der Ladungstransfer bei Reaktionen zwischen Elektrophilen und Nucleophilen?

Abbildung 28 zeigt eine Struktur-Reaktivitäts-Korrelation für die nucleophile Spaltung eines Esters, basierend auf einer VBSCD-Analyse der Reaktion durch Buncl et al.<sup>[48]</sup> Danach

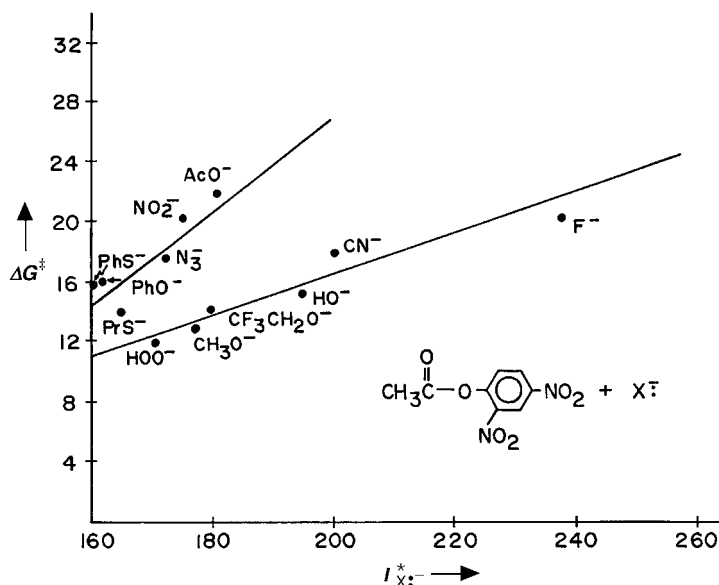


Abbildung 28. Korrelation der Gibbs-Aktivierungsenergie mit der vertikalen Ionisierungsenergie von Nucleophilen für die nucleophile Spaltung eines Esters (aus Lit. [48]). Energien in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

korreliert die Gibbs-Aktivierungsenergie mit der vertikalen Ionisierungsenergie der Nucleophile im verwendeten Reaktionsmedium. Weiterhin scheinen Nucleophile mit lokalisierten und solche mit delokalisierten Elektronen zu Korrelationsgeraden unterschiedlicher Steigung zu führen. Ähnliche Korrelationen wurden für drei weitere Ester gefunden.<sup>[48]</sup> Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Mechanismus ist nach Schowen et al.<sup>[49]</sup> und Gold et al.<sup>[50]</sup> die Bildung eines tetraedrischen Intermediats, wie dies in Abbildung 29 dargestellt ist.

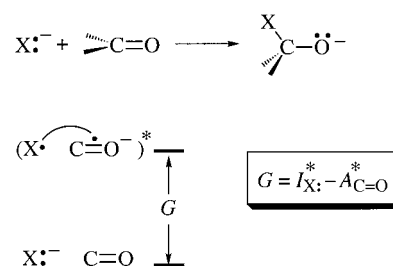


Abbildung 29. Grundzustand, angeregter Zustand und Anregungsenergie für die Addition eines Nucleophils an eine Carbonylgruppe unter Bildung eines tetraedrischen Intermediats.

Aus dem allgemeinen VBSCD in Abbildung 21b und Regel 2 folgt, daß der angeregte Zustand, der zur Bildung des tetraedrischen Intermediats führt, der nach einem vertikalen Ladungstransfer ist (Abbildung 29). Die Anregungsenergie ergibt sich entsprechend aus der Differenz zwischen der vertikalen Ionisierungsenergie des Nucleophils und der vertikalen Elektronenaffinität der Carbonylgruppe. Letztere

ist für einen gegebenen Ester konstant, und somit wird aus der Korrelation der Barrierenhöhe mit der Anregungsenergie eine Korrelation dieser Höhe mit der vertikalen Ionisierungsenergie der Nucleophile.

Die beiden unterschiedlichen experimentellen Korrelationsgeraden in Abbildung 28 können einfach nach Gleichung (6) als Konsequenz unterschiedlicher  $f$ -Werte verstanden werden, wobei die  $f$ -Werte der Nucleophile mit lokalisierten Elektronen die kleineren sind. Bei den Nucleophilen mit delokalisierten Elektronen geht ein größerer Anteil  $f$  der Anregungsenergie in den Kreuzungspunkt ein, was einfach die Notwendigkeit widerspiegelt, das übertragene Elektron im Zuge der Bildung der X-C-Bindung zu lokalisieren, und beeinflusst daher den Übergang vom CT-Zustand zum tetraedrischen Intermediat. Dies unterstreicht, daß sich in der Korrelation der Reaktivität mit der vertikalen CT-Energie der Aktivierungsmechanismus der Reaktion manifestiert, der darin besteht, die beiden in Abbildung 29 gezeigten Zustände resonant zu mischen. Daraus folgt, daß eine signifikante Erniedrigung der CT-Energie eine Erleichterung der Ester-spaltung erwarten läßt. Eine solche Erniedrigung könnte auch teilweise die katalytische Wirkung von proteolytischen  $Zn^{2+}$ -Metalloenzymen (z. B. Carboxypeptidase A<sup>[23a]</sup>) bei der Esterhydrolyse erklären, da die Koordination des Metall-Ions an die Carbonylgruppe deren vertikale Elektronenaffinität erhöht.

Korrelationen zwischen Gibbs-Aktivierungsenergien und vertikalen CT-Energien sind von Kochi und Mitarbeitern in deren grundlegenden Arbeiten zur „Ladungstransferaktivierung“ häufig für klassische polare Reaktionen zwischen Elektrophilen und Nucleophilen beobachtet worden (siehe Lit. [51]). Für eine Vielzahl an Reaktionen von Elektrophilen wie Brom, Chlor und Quecksilber(II)-acetat mit  $\pi$ -Nucleophilen wie Alkenen und Arenen wurden die gleichen Korrelationen mit der CT-Energie gefunden. Diese Studien wurden von Fukuzumi et al.<sup>[52]</sup> auf andere Prozesse wie Hydridtransfers erweitert. Die Interpretation dieses Korrelationstyps wird kontrovers diskutiert. So leugnen Baciocchi und Mandolini<sup>[53]</sup> die Anwendbarkeit des Konzepts auf die elektrophile aromatische Substitution; sie nennen es „nicht stichhaltig“, da die experimentellen Daten keine Elektronentransferkomponente erkennen ließen.

Aus unserer Sicht rührt diese Kontroverse vor allem von dem Mißverständnis her, daß die Korrelation notwendigerweise auch irgendeine Art von Elektronentransfermechanismus anzeigt.<sup>[51]</sup> Wegen der Allgegenwart der Korrelation ist es wichtig, die Beziehung zwischen einer polaren und einer Elektronentransfer(ET)-Reaktion zu umreißen, die sich in einem Paar aus geschlossenschaligen<sup>[4c, 54]</sup> Nucleophilen und Elektrophilen abspielen können. Abbildung 30 zeigt die VBSCDs der beiden Prozesse, die von dem gleichen Paar von VB-Strukturen im Zentrum des Diagramms ausgehen und dann entlang zweier verschiedener Reaktionskoordinaten verlaufen, die durch die Bindungsordnung  $n$  zwischen den Reaktanten dargestellt sind. Im polaren Prozeß erfolgt die Überkreuzung der Kurven von Grund- und angeregtem Zustand entlang einer Reaktionskoordinate, die durch eine kontinuierliche Zunahme der Nu-El-Bindungsordnung charakterisiert ist. In diesem Fall führt das resonante Mischen der

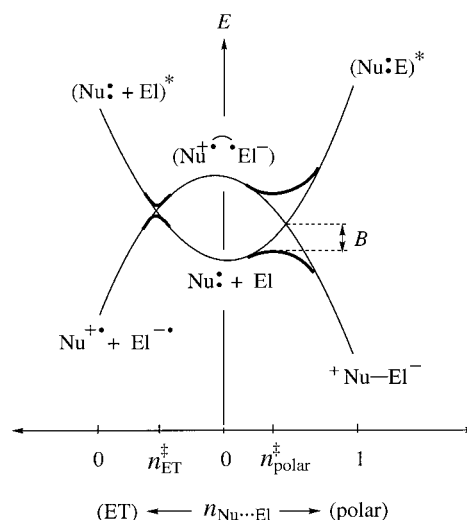


Abbildung 30. VBSCDs für die konkurrierenden polaren und ET-Reaktionspfade, die einem Paar aus geschlossenschaligem Nucleophil und Elektrophil ( $Nu^+ + El^-$ ) zur Verfügung stehen. Der Grundzustand und der angeregte Zustand der Reaktanten sind beiden Mechanismen gemeinsam, die vermiedene Kreuzung ereignet sich jedoch entlang unterschiedlicher Reaktionskoordinaten, die unter Verwendung der Bindungsordnung  $n$  zwischen den Reaktanten definiert sind.

beiden VB-Strukturen zu einem Übergangszustand mit starker Bindung, also großer Resonanzenergie. Nach links kreuzen sich die Kurven entlang einer Reaktionskoordinate, die entweder durchgehend eine Bindungsordnung von null beibehält, was einem Outer-Sphere-ET-Mechanismus mit schwacher Bindung im Übergangszustand entspricht, oder auf der sich die beiden Reaktanten anfänglich nähern, um eine signifikante Bindung aufzubauen, und dann wieder voneinander trennen, um die getrennten Radikale zu ergeben. Letzteres entspricht einem gebundenen ET-Mechanismus.<sup>[54]</sup>

Polarer und ET-Mechanismus sind also hinsichtlich des Ursprungs der Barriere als der vermiedenen Kreuzung zweier Zustände verwandt und können deshalb ähnliche Korrelationen der Gibbs-Aktivierungsenergie mit der vertikalen CT-Energie ergeben. Unter allen anderen Gesichtspunkten sind es jedoch unterschiedliche Mechanismen. Wir haben deshalb vorgeschlagen, polare Reaktionen als Eielektronenverschiebungs-Prozesse zu bezeichnen, um sie an Eielektronentransfer-Prozesse anzulehnen und zugleich von diesen zu unterscheiden.<sup>[4a,e]</sup>

Aspekte dieser mechanistischen Dichotomie können in mehreren Übersichtsartikeln und Monographien gefunden werden.<sup>[4, 55]</sup> Verhoeven et al.<sup>[56a]</sup> haben das VBSCD-Modell verwendet, um die Korrelation zwischen Hydridtransferreaktionen und ET-Energien zu erklären. Ähnlich behandelten später Apeloig et al.<sup>[56b]</sup> den Hydridtransfer zwischen Carbokationen und Silanen. Von Eberson,<sup>[55]</sup> Verhoeven et al.<sup>[56a]</sup> und Mayr, Fukuzumi et al.<sup>[57]</sup> wurde gezeigt, daß in jedem Fall ein einfacher Test angewendet werden kann, um sicherzustellen, daß eine polare Reaktion keine ET-Reaktion ist. Die Kontroverse kann also vermieden und durch das Bemühen ersetzt werden, aus Korrelationen<sup>[48]</sup> wie der in Abbildung 28 oder in den Arbeiten von Kochi<sup>[51]</sup> nützliche Informationen

über den Ursprung einer Barriere und die Struktur eines Übergangszustands zu erhalten.

### 7.1.8. Ursprung der Korrelation zwischen der Fähigkeit von Metall-Kationen zur C-F-Aktivierung und ihrer Ionisierungsenergie

Neuere Studien von Cornehl et al.<sup>[28a]</sup> zeigten, daß Lanthanoid-Kationen ( $\text{Ln}^+$ ) in der Lage sind, C-F-Bindungen in Aryl- und Alkylfluoriden sehr selektiv zu aktivieren, obwohl in den Verbindungen schwächere C-H- und C-C-Bindungen ebenfalls vorhanden sind. Weiterhin war das Reaktivitätsmuster der  $\text{Ln}^+$ -Spezies nicht das gleiche wie bei der C-H-/C-C-Aktivierung,<sup>[58]</sup> die mit einer Bindungsinsertion beginnt und deren Effizienz mit der Anregungsenergie von  $\text{Ln}^+$  in einen Zustand korreliert, in dem zwei Nicht-f-Elektronen vorliegen, die zur Bildung kovalenter Bindungen in der Lage sind. Bei der C-F-Aktivierungseffizienz dagegen konnte ein Zusammenhang mit der Ionisierungsenergie des entsprechenden Lanthanoid-Kations gefunden werden (Abbildung 31).

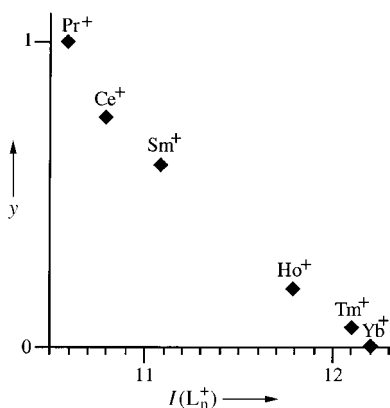
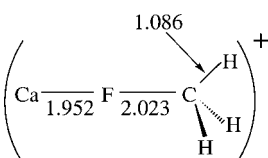


Abbildung 31. Korrelation der relativen Effizienz  $y$  der C-F-Aktivierung durch Lanthanoid-Kationen ( $\text{Ln}^+$ ) mit deren Ionisierungsenergie (aus Lit. [28a]).

Ähnliche Trends wurden von Harvey et al.<sup>[28b]</sup> für positive Übergangsmetall-Ionen ( $\text{M}^+ = \text{Y}^+, \text{Sc}^+, \text{Ti}^+, \text{V}^+$ ) beobachtet.

Obwohl diese Trends einen ET- oder „Harpunier“-Mechanismus nahelegen, ist doch klar, daß ein Elektronentransfer über eine längere Strecke aufgrund der ungünstigen Thermodynamik nicht auftreten kann. Zudem liegen klare Hinweise darauf vor, daß ein Teil der C-F-Aktivierung eine Bindungsbildung zwischen den Reaktionspartnern ist und es sich nicht nur um einen einfachen Elektronentransfer handelt. Zuerst berechneten Harvey et al.<sup>[28b]</sup> den Übergangszustand für die C-F-Aktivierung durch  $\text{Ca}^+$  und erhielten die in Schema 9 dargestellte Struktur. Danach bestimmten sie die Aktivierungsfähigkeit bei gleicher  $\text{M}^+$ -Ionisierungsenergie und fanden, daß sie für Übergangsmetall-Ionen am größten, für  $\text{Ca}^+$  mittelgroß und für  $\text{Ln}^+$ -Ionen am niedrigsten ist. Dieser Trend spiegelt den unter-



Schema 9. Berechneter Übergangszustand der C-F-Aktivierung durch  $\text{Ca}^+$ .

schiedlichen kovalenten Anteil der im wesentlichen ionischen  $\text{M}^{2+}\text{F}^-$ -Bindungen wider. Diese Befunde sprechen auch dafür, daß die Korrelation von Abbildung 31 generell für verwandte Ionen existiert, die Steigung aber unterschiedlich sein wird, worin sich der relative kovalente Bindungsgrad in den jeweiligen Übergangszuständen ausdrückt.

Abbildung 32 zeigt ein schematisches VBSCD für die C-F-Aktivierung durch Metall-Ionen, bei der eine vermiedene Kreuzung zwischen Grundzustand und CT-Zustand durchlaufen wird. Der entsprechende Übergangszustand ergibt sich

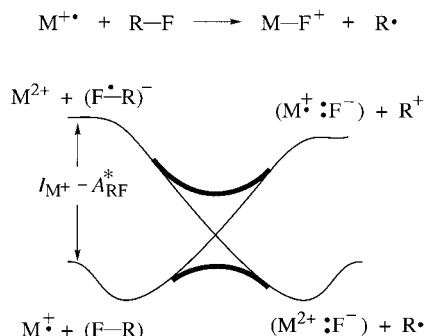


Abbildung 32. VBSCD für die C-F-Aktivierung durch ein Metall-Kation  $\text{M}^+$  (basierend auf der VB-Korrelation in Abbildung 15).

durch resonantes Mischen der VB-Strukturen und wird somit über erhebliche Bindung verfügen. In die Anregungsenergie für die C-F-Aktivierung geht die Ionisierungsenergie des Metall-Ions ein, und man darf deshalb erwarten, daß letztere in einer Familie verwandter Ionen wie  $\text{Ln}^+$  die Reaktivitätstrends dominiert. Die experimentell gefundene Korrelation in Abbildung 31 zeigt also nicht einen ET-Mechanismus an, sondern spiegelt die Natur des Aktivierungsprozesses wider, der die CT-Energie überwindet, um den resonanten Übergangszustand zu bilden. Ähnliches ergab sich (siehe Abschnitt 7.1.7) für die Elektrophil-Nucleophil-Reaktivität.

### 7.1.9. Andere Reaktivitätstrends, die auf die Größe der Anregungsenergie zurückzuführen sind

Es gibt eine größere Zahl weiterer Anwendungen des VBSCD, die auf die Rolle der Anregungsenergie hinweisen: Von Su<sup>[59]</sup> wurde die Reaktivität von Carbenen und deren isolobalen metallorganischen Analoga diskutiert, und eine Arbeit von Pross und Moss<sup>[60]</sup> hat die Rolle der Anregungsenergie in Carben-Additionen an Alkene aufgezeigt. Diese Arbeiten sowie unsere eigene Behandlung der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktivität,<sup>[4a-c]</sup> der  $\beta$ -Eliminierung in Organometallkomplexen,<sup>[61]</sup> der nucleophilen Spaltung von  $\sigma$ -Radikalkationen,<sup>[62]</sup> der nucleophilen vinylichen Substitution,<sup>[63]</sup> der Stabilität von Clustern mit  $4n/(4n+2)$ -Elektronen,<sup>[64]</sup> von hyperkoordinierten Radikalen<sup>[65]</sup> usw.<sup>[4, 7]</sup> – sie alle spiegeln den Einfluß der Anregungsenergie wider.

## 8. Allgemeine Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die auf dem VBSCD-Modell basieren

Die Rolle der Anregungsenergie als Ursprung einer Reaktionsbarriere sollte inzwischen offensichtlich sein, doch dar-

über hinaus enthält das in Abbildung 21 b gezeigte VBSCD weitere Faktoren, die die Barriere bei gegebener Anregungsenergie beeinflussen können. Die grundlegende Tatsache, daß die Höhe des Kreuzungspunkts nur ein Anteil  $f$  der Anregungsenergie ist, wie es Gleichung (6) widerspiegelt, kann auf mehreren Wegen durch eine Approximation der VBSCD-Kurve explizit ausgedrückt werden. Gleichung (8) ist ein vom VBSCD abgeleiteter Ausdruck für die Barrierenhöhe,<sup>[66]</sup> der die explizite Abhängigkeit von beiden Anregungsenergien, von der thermodynamischen Triebkraft der Reaktion, von der Resonanzenergie des Übergangszustands und von den beiden  $f$ -Faktoren der individuellen Kurven aufzeigt. Diese  $f$ -Fakto-

$$\Delta E^* = [(f_r + f_p)G_r + (1 - f_r - f_p)\Delta E_{rp}] \frac{(G_p + \Delta E_{rp})}{(G_r + G_p)} - B \quad (8)$$

$$\Delta E^* = f_{av}G_r + (0.5 - f_{av})\Delta E_{rp} - B; f_{av} = 0.5(f_r + f_p) \quad (9)$$

$$f = f_{av} + \frac{\Delta E_{rp}}{G_r}(0.5 - f_{av}) \quad (10)$$

ren bestimmen den Anteil der Anregungsenergie, der in einer thermoneutralen Referenzsituation in die Höhe des Kreuzungspunkts eingeht. Nach Vereinfachung<sup>[62, 67]</sup> erhalten wir den etwas anschaulicheren Ausdruck in Gleichung (9), der wiederum mit Hilfe von Gleichung (10) in Beziehung zu Gleichung (6) gesetzt werden kann. Hierbei wird deutlich, daß das in Gleichung (6) verwendete  $f$  ein effektiver Parameter ist, der die verschiedenen Effekte aufsummiert, die den Anteil der Anregungsenergie bestimmen, der in die Höhe des Kreuzungspunkts im VBSCD von Abbildung 21 b eingeht.

Die Gleichungen (8) und (9) sind geprüft und für tauglich befunden worden, vernünftige Barrierenabschätzungen zu liefern.<sup>[4a, 62, 67, 68]</sup> Auf einen detaillierten Vergleich dieser und möglicher anderer Ausdrücke für die Barrierenhöhe wollen wir hier jedoch verzichten, da alle VBSCD-Ausdrücke die qualitativ gleichen Struktur-Reaktivitäts-Muster enthalten, die in Abbildung 33 zusammengefaßt sind.

Der erste Barrierenfaktor ist eine intrinsische Größe, die die elektronische Reorganisation widerspiegelt, die notwendig ist, um durch das resonante Mischen (die vermiedene Kreuzung) alte Bindungen zu brechen und neue zu bilden. Er wird von der mit dem gemittelten Index  $f_{av}$  skalierten Anregungsenergie bestimmt. Abbildung 33a zeigt, daß sich der Effekt von  $f_{av}$  in der Variation der Höhe des Kreuzungspunkts über die Krümmung der kreuzenden Kurven manifestiert (vgl. 1 mit 2). Somit ist  $f_{av}$  ein Selektivitätsfaktor, der die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Anregungsenergie bestimmt. Umgekehrt bestimmen Variationen in  $f_{av}$  die Höhe des Kreuzungspunkts und somit auch das Ausmaß der Bindungsdeformationen in den Übergangszuständen des untersuchten Reaktionstyps.

Der zweite Barrierenfaktor bringt den Einfluß der thermodynamischen Triebkraft ein. Wie Abbildung 33b zu entnehmen ist, modulieren Änderungen in der thermodynamischen Triebkraft die Höhe des Kreuzungspunkts (vgl. 1 mit 2) und skalieren die Barriere so herauf oder herunter. Diese Abhängigkeit ist der Ursprung der häufig beobachteten Geschwindigkeits-Gleichgewichts-Beziehungen.

Schließlich senkt die Resonanzenergie  $B$  des Übergangszustands dessen Energie unter die des Kreuzungspunkts in einem Maß, das die elektronische Struktur des Übergangszu-

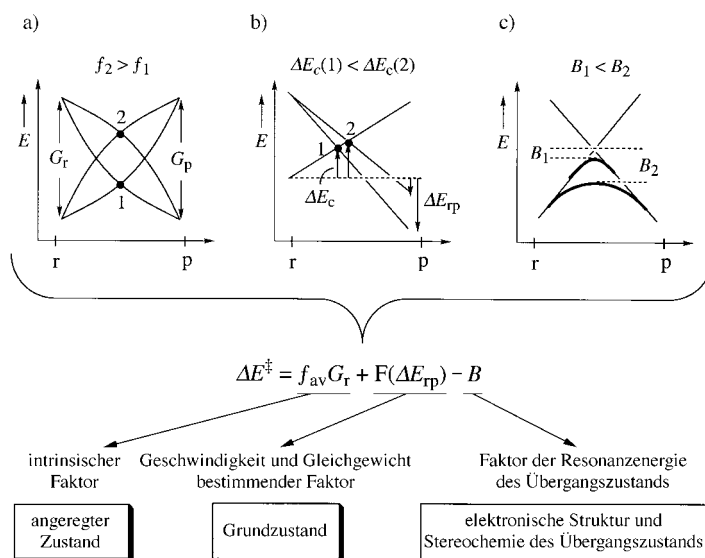


Abbildung 33. Allgemeine Reaktivitätsmuster, die durch das VBSCD-Modell vorhergesagt werden. Im Kasten steht jeweils das Strukturmerkmal, dessen Einfluß durch den entsprechenden Gleichungsterm beschrieben wird. a) Der Einfluß von  $f$  auf die Höhe des Kreuzungspunkts. Der  $fG$ -Term sorgt für die Berücksichtigung von Einflüssen angeregter Zustände.  $f$  ist ein intrinsischer Selektivitätsfaktor. b) Der Einfluß der Triebkraft der Reaktion ( $\Delta E_{rp}$ ) auf die Höhe des Kreuzungspunkts.  $F(\Delta E_{rp})$  steht für irgendeine Funktion der Variable  $\Delta E_{rp}$ . Der  $\Delta E_{rp}$ -Term ist für Geschwindigkeits-Gleichgewichts-Beziehungen verantwortlich. c) Der Einfluß der Übergangszustands-Resonanzenergie  $B$ .  $B$  steht für die elektronischen und strukturellen Merkmale des Übergangszustands.

stands und dessen stereochemischen Eigenschaften reflektiert (Abbildung 33c). Es ist dieser Faktor, in dem Eigenschaften wie die Orbitalsymmetrie und die Knotenstruktur kodiert sind.<sup>[7]</sup>

Somit umfaßt das VBSCD-Modell sowohl traditionelle Faktoren der Physikalisch-organischen Chemie als auch neuartige Faktoren, die mit der Anregungsenergie und Einflüssen der angeregten Zustände zusammenhängen. Es sagt voraus, daß Reaktivitätsmuster eine Kollage bilden, die das Zusammenwirken der unterschiedlichen Effekte in Abbildung 33 widerspiegelt. Die einfachen Muster werden mit nur einer organisierenden Größe korrelieren, die oft die Anregungsenergie und manchmal die thermodynamische Triebkraft der Reaktion sein wird. Diese Einparameter-Korrelationen können auftreten, wenn die anderen Faktoren in die gleiche Richtung variieren wie die organisierende Größe oder quasi-konstant sind. Komplexe Reaktivitätsmuster, z. B. ein Zickzackverhalten der Reaktivität, werden sich dann ergeben, wenn einige Reaktivitätsfaktoren in entgegengesetzter Richtung variieren.<sup>[4a, 69]</sup>

## 8.1. Qualitative Anwendungen der Barrierenfaktoren im VBSCD-Modell

Die folgenden Beispiele für die Identifizierung und Interpretation der für die Barrierenhöhe eines Reaktionstyps wichtigen Faktoren sollen helfen, ein qualitatives Verständnis zu erreichen, und Leitlinien zur Verfügung stellen. Da der Einfluß der thermodynamischen Triebkraft bereits ausführlich behandelt wurde, werden wir uns im folgenden vorwie-

gend mit den Faktoren  $f$  und  $B$  und deren Zusammenwirken mit anderen Faktoren ( $G$  und  $\Delta E_{rp}$ ) beschäftigen. Detailliertere Anwendungen der Barrierengleichungen können an anderer Stelle gefunden werden.<sup>[4a,b, 62]</sup>

### 8.1.1. Der intrinsische Selektivitätsfaktor: chemische Aspekte von $f$

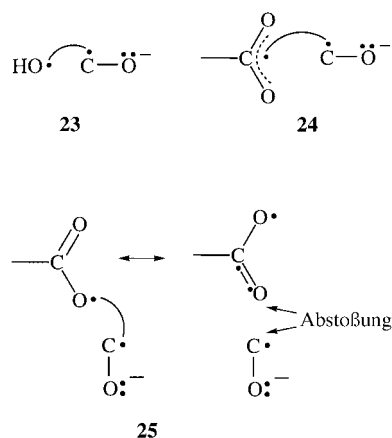
Der Einfachheit halber verwenden wir das Symbol  $f$  für gemittelte und für individuelle Indices. Wie bereits erwähnt, bestimmt  $f$ , wie stark eine Barriere auf Änderungen der Anregungsenergie reagiert. Somit ist  $f$  ein intrinsisches Selektivitätsmaß einer Reaktionsserie.<sup>[70]</sup> Wir können daher die mechanistische Signifikanz von  $f$  in Regel 3 formulieren.

**Regel 3:** Der  $f$ -Faktor ist ein intrinsisches Selektivitätsmaß einer Reaktionsserie. Je größer  $f$ , um so selektiver ist die Reaktion.

Gemäß Abbildung 33 a wird  $f$  sowohl durch den Abfall der Kurve des angeregten Zustands als auch durch den Anstieg der Kurve des Grundzustands zum Kreuzungspunkt hin bestimmt. Ein flacher Abfall wie ein steiler Anstieg erhöhen den  $f$ -Wert. Es ist daher klar, daß  $f$  ein kollektiver Index ist, der eine ganze Reihe von Wechselwirkungen entlang der Reaktionskoordinate reflektiert, z. B. Wechselwirkungen aufgrund der Bindungsionizität und die Delokalisierung/Lokalisierung aktiver Elektronen. Diese Effekte manifestieren sich in der Struktur des Übergangszustands als Deformationen (relativ zu den Reaktanten), die bei gleichbleibender Anregungsenergie mit zunehmendem  $f$  ebenfalls zunehmen.

#### 8.1.1.1. Beziehung zwischen $f$ und der elektronischen Struktur des angeregten Zustands

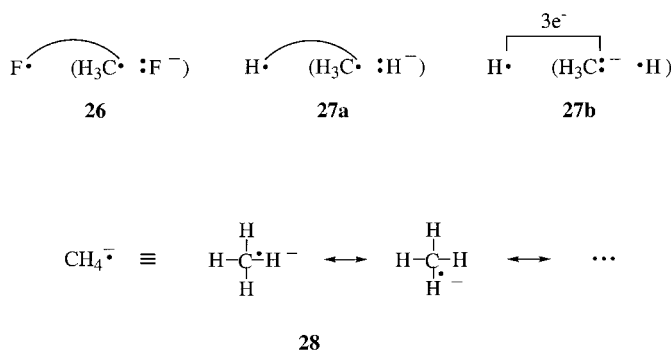
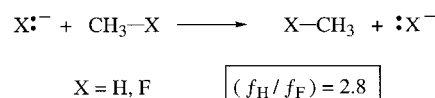
Eine Schlüsselgröße, die den Abfall der Kurve des angeregten Zustands bestimmt, ist die Delokalisierung der Elektronen, die zur Bildung der neuen Bindungen neu gepaart werden müssen. In Abbildung 28 hatten wir Korrelationen zwischen Barrierenhöhe und Ionisierungsenergie für den Angriff von Nucleophilen auf Ester angegeben, wobei sich zeigte, daß die Nucleophile in zwei Gruppen zerfallen: solche mit lokalisierter (z. B. Hydroxid) und solche mit delokalierter negativer Ladung (z. B. Acetat). Die angeregten Zustände



Schema 10. VB-Strukturen zur Erklärung der unterschiedlichen Struktur-Reaktivitäts-Korrelationsgeraden in Abbildung 28.

sind CT-Zustände, die in Schema 10 für beide Klassen von Nucleophilen unter Verwendung von Hydroxid- (**23**) und Acetat-Ionen (**24**) als konkreten Beispielen dargestellt sind. Im ersten Fall ist das ungepaarte Elektron offensichtlich am Sauerstoffzentrum lokalisiert, so daß sich die Wechselwirkung mit dem Carbonyl-Radikalanion ohne weitere elektronische Reorganisation zu einer neuen O-C-Bindung entwickeln kann. Im zweiten Fall dagegen ist das ungepaarte Elektron über die beiden Acetyl-Sauerstoffzentren delocalisiert. Wie in der linken Resonanzstruktur von **25** dargestellt, bringt die O-C-Bindungsbildung wegen der Delokalisierung einen geringeren Energiegewinn, und zusätzlich nachteilig ist die Austauschabstoßung als Folge der nichtbindenden Wechselwirkungen, die bei gleicher Anordnung der Carbonylgruppe in der rechten Resonanzstruktur auftreten. Diese Wechselwirkungen werden den Abfall der CT-Zustandskurve für Acetat als Nucleophil beeinträchtigen und zu einem größeren  $f$ -Wert führen. Daraus folgt, daß die unterschiedlichen Geradensteigungen in Abbildung 28 von den Delokalisierungseigenschaften der angeregten Spezies herrühren,<sup>[48]</sup> und zwar in der Form, daß – gleiche Anregungsenergie vorausgesetzt – bei delocalisierter Ladung im Nucleophil ein stärker deformierter Übergangszustand resultiert als bei lokalisierter Ladung.

Eine weitere Illustration dieses Effekts ist das in Schema 11 angegebene Verhältnis der mit VB-Methoden berechneten  $f$ -Werte für zwei  $S_N2$ -Reaktionen.<sup>[5b,c]</sup> Der in **26** dargestellte



Schema 11. Einfluß der elektronischen Struktur des angeregten Zustands auf  $f$  am Beispiel der nucleophilen Substitution.

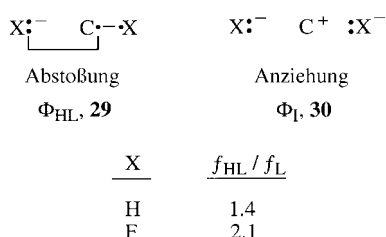
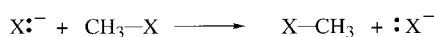
angeregte CT-Zustand des F<sup>-</sup>-Austauschs verfügt über eine nahezu lokalisierte Ladung und ist so für die neue Bindungsbildung vorbereitet. Diese Situation führt zu einem kleinen  $f$ -Wert. Im Gegensatz hierzu ist die Ladung im angeregten Zustand des H<sup>-</sup>-Austauschs, wie in **27** und **28** angedeutet, delocalisiert. In **27a** und **27b** zeigen wir das Radikalanion-Elektron in einer einzelnen C-H-Bindung lokalisiert. Beide VB-Strukturen sind nötig, um das System richtig zu beschreiben, da H und C sehr ähnliche Elektronegativitäten haben. **27a** ist dabei diejenige Struktur, die die neue C-H-Bindung bildet, während **27b** durch eine Drei-Elektronen-Überlappungsabstoßung charakterisiert ist, die die Bindungsbildung

behindert. Zusätzlich gilt gemäß **28**, daß das Radikalanion-Elektron wegen der vier identischen Bindungen in  $\text{CH}_4$  über all diese delokalisiert ist. Diese ausgedehnte Delokalisierung führt erwartungsgemäß zu einem großen  $f$ -Wert. Der Einfluß der Delokalisierung wird mit Regel 4 ausgedrückt.

**Regel 4:** Elektronische Delokalisierung in den angeregten Zuständen eines VBSCD wird mit größeren  $f$ -Werten und einer höheren intrinsischen Selektivität verbunden sein.

#### 8.1.1.2. Beziehung zwischen $f$ und der Elektronenstruktur des Grundzustands

Ein wichtiger elektronischer Faktor, der den Anstieg der VBSCD-Kurven beeinflusst, ist die Bindungsionizität. In Schema 12 ist dies anhand der  $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion illustriert. Die



Schema 12. Einfluß der elektronischen Struktur des Grundzustands auf  $f$  am Beispiel der nucleophilen Substitution.

C-X-Bindung kann im Grundzustand als Mischung einer HL- und einer ionischen Struktur beschrieben werden. Es ist offensichtlich, daß zwischen der HL-Struktur und dem ungebundenen  $\text{X}^{\cdot-}$  eine repulsive Wechselwirkung besteht (**29**), während die ionische Struktur eine anziehende elektrostatische Wechselwirkung unterhält (**30**). Erhöhte Bindungsionizität sollte deshalb zu einem kleineren  $f$ -Wert führen. Dies wurde von Sini et al.<sup>[5b,c, 71]</sup> durch ab-initio-VB-Berechnungen der HL- und Lewis(L)-Kurven mehrerer Systeme überprüft. In Schema 12 ist das Ergebnis für die Identitätsreaktionen mit  $\text{X} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{F}$  gezeigt: Die HL-Kurven haben jeweils den größeren  $f$ -Wert, und das Verhältnis  $f_{\text{HL}}/f_{\text{L}}$  nimmt mit der Elektronegativität von  $\text{X}$  zu. Dieser Trend kann in Regel 5 zusammengefaßt werden.

**Regel 5:** Erhöhte Bindungsionizität in den Grundzuständen eines VBSCD wird mit kleineren  $f$ -Werten und damit einer geringeren intrinsischen Selektivität verbunden sein.

#### 8.1.1.3. Variation von $f$ im Block der Hauptgruppenelemente

Der dritte wichtige Einfluß auf  $f$  ist die Position der beteiligten Atome im Periodensystem: homologe Verbindungen, Nichtmetall/Metallverbindungen. So hängt der Anstieg der Grundzustandsenergie bei gegebener Bindungsionizität von der Überlappungsabstoßung zwischen den nichtgebundenen Elektronen an den reagierenden Atomen ab, und die Stärke der Bindungskopplung der ungepaarten Elektronen in den angeregten Zuständen beeinflusst den Abfall der Kurven dieser Zustände hin zum Kreuzungspunkt. Somit wird der Atom-Beitrag zum  $f$ -Faktor durch das Verhältnis zwischen

der Triplettabstoßungsenergie und der Singulettpaarungsenergie bestimmt sein. Dieses Verhältnis ist groß für stark bindende und klein für schwach bindende Atome sowie besonders klein für Metallatome. Diese Trends in  $f$  sind in Regel 6 zusammengefaßt.

**Regel 6:** Der Übergang zu höheren Homologen in einer Gruppe des Periodensystems oder zu Metallen wird mit kleineren  $f$ -Werten und damit einer geringeren intrinsischen Selektivität verbunden sein.

Erfahrungen aus VB-Berechnungen von VBSCDs rechtfertigen diese Regel. So fanden Maitre et al.<sup>[5a]</sup> für Austauschreaktionen zwischen monovalenten Atomen und den entsprechenden zweiatomigen Molekülen beim Wechsel von  $\text{H}$  zu  $\text{Li}$  eine Abnahme der  $f$ -Werte auf ein Drittel.

#### 8.1.2. Das Zusammenwirken von $f$ und $G$ : Einflüsse auf die Barrierenhöhe und Reaktivitätsumkehrungen

Wenn die Anregungsenergie  $G$  und der Faktor  $f$  in einer Reaktionsserie gegenläufig variieren, kann die relative Reaktivität entweder abnehmen oder ein Zickzackverhalten zeigen.<sup>[69]</sup> Einige Beispiele sollen diese Verhaltensmuster illustrieren.

##### 8.1.2.1. Warum sind einige Gasphasen- $\text{S}_\text{N}2$ -Barrierenhöhen konstant?

Wladkowski et al.<sup>[72]</sup> haben die Gasphasenreaktivität der  $\text{S}_\text{N}2$ -Identitätsreaktionen von Gleichung (11),  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{NC-CH}_2$ ,  $\text{ArCH}_2$ , untersucht und dabei unabhängig von den



Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom eine annähernd konstante Höhe der zentralen Barriere von 12–14 kcal mol<sup>-1</sup> gefunden. Zusätzlich durchgeführte AM1-Rechnungen<sup>[72a]</sup> belegten die Invarianz der zentralen Barriere für eine Reihe von Ar-Substituenten.

Dieser experimentell nachgewiesene Trend wurde bereits 1983<sup>[69b]</sup> anhand des entsprechenden VBSCD (Abbildung 34) vorhergesagt. Die Kohlenstoffsubstituenten in den Reaktionen (11) sind alle bessere Elektronenacceptoren als  $\text{H}$ , d. h.,

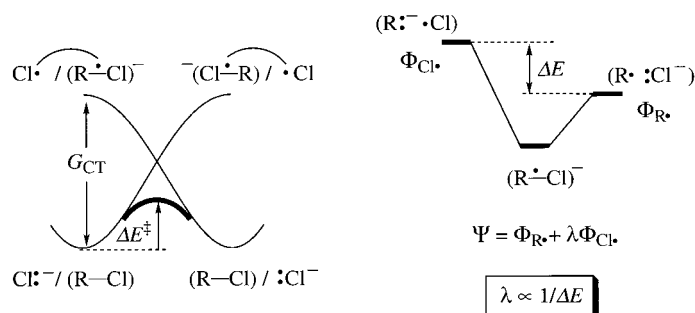


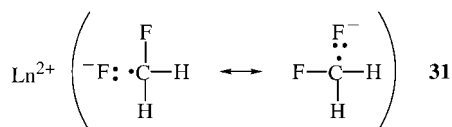
Abbildung 34. Links: VBSCD (basierend auf Abbildung 20b) für die Gasphasenreaktion des Chlorid-Ions mit substituierten Alkylchloriden. Rechts: VB-Wechselwirkungsdiagramm für die Bildung des angeregten Radikalanionenzustands aus den VB-Konfigurationen sowie die Abhängigkeit des Delokalisierungsgrades (skaliert mit dem Mischungsfaktor  $\lambda$ ) vom Substituenten des zentralen Kohlenstoffatoms. Der Faktor  $f$  wird mit dem Delokalisierungsgrad des Radikalanions zunehmen ( $\lambda$  wird größer).

ihre Cl-Verbindungen werden auch bessere Elektronenacceptoren sein. Somit wird die CT-Energie durch Austausch der Methylgruppe gegen eine Ar- oder CN-Gruppe erniedrigt. Wie im VB-Wechselwirkungsdiagramm auf der rechten Seite von Abbildung 34 gezeigt ist, beeinflusst der Substituent zudem den Delokalisierungsgrad des Radikalanions im CT-Zustand. Somit läßt sich die Radikalanionen-Spezies als Mischung zweier VB-Strukturen beschreiben: einer, in der sich das ungepaarte Elektron an R befindet ( $\Phi_R$ ), und einer mit diesem Elektron an Cl ( $\Phi_{Cl}$ ). Der Anteil der  $\Phi_{Cl}$ -Form ist um so größer, je höher die vertikale Elektronenaffinität der Gruppe R ist. Dies bedeutet eine stärkere Delokalisierung im Radikalanion und somit entsprechend Regel 4 einen höheren  $f$ -Wert. Zusammengefaßt heißt das, daß die Einflüsse der elektronenziehenden Kohlenstoffsubstituenten auf die Anregungsenergie und auf den  $f$ -Wert gegenläufig sind. Das hat entsprechend Gleichung (6) oder (9) zur Folge, daß die Bandbreite der Variation der Barrierenhöhe reduziert ist. Daß Wladkowski und Braumann diesen Effekt festgestellt haben<sup>[72]</sup> sowie gleichartige Beobachtungen bei experimentellen Studien<sup>[4a, 69]</sup> belegen die Vorhersagekraft des VBSCD-Modells.

#### 8.1.2.2. Warum sind $S_N2$ - oder Halogenabstraktionsreaktionen in polyhalogenierten Alkanen langsam?

Schon in den fünfziger Jahren haben Hine et al.<sup>[73]</sup> gezeigt, daß polyhalogenierte Alkane  $S_N2$ -Reaktionen nur sehr langsam eingehen – so kann beispielsweise Dichlormethan als Lösungsmittel für Umsetzungen mit einfachen Alkylhalogeniden genutzt werden. Um diesen Trend zu verstehen, betrachten wir die  $S_N2$ -Reaktivität in der Reihe  $Cl^-/CH_3Cl$ ,  $Cl^-/CH_2Cl_2$ ,  $Cl^-/CHCl_3$ ,  $Cl^-/CCl_4$ . In dieser Reihe nimmt mit dem Chlorierungsgrad bekanntermaßen auch die Acceptorfähigkeit der Substrate geringfügig zu.<sup>[69b]</sup> Zugleich nimmt jedoch die Delokalisierung im Radikalanionzustand zu, wie dies schon für die Hydridaustauschreaktion anhand von **28** (Schema 11) illustriert wurde. Aus den experimentellen Beobachtungen läßt sich folgern, daß die Zunahme des  $f$ -Faktors die Erniedrigung der Anregungsenergie übertrifft, was zur Erhöhung der Barriere führt.<sup>[4a, 69]</sup>

Ein verwandter Trend wurde von Cornehl et al.<sup>[28a]</sup> und Harvey et al.<sup>[28b]</sup> für die C-F-Aktivierung durch Metall-Ionen beobachtet, bei der polyfluorierte Substrate deutlich langsamer reagieren als  $CH_3F$ , selbst wenn die Reaktionen, z. B. für die frühen Lanthanoid-Kationen, stark exotherm sind.<sup>[28b]</sup> Das Beispiel in Schema 13 soll zur Erklärung dienen. Delokali-



Schema 13. Erklärung für die schlechte C-F-Aktivierung durch Metall-Ionen bei Polyfluorverbindungen anhand des angeregten CT-Zustands **31** für Difluormethan.

sierung der negativen Ladung weg von der F-Spezies, die abstrahiert wird, verringert die ionische Stabilisierung durch deren Wechselwirkung mit dem  $M^{2+}$ -Ion. Der daher zu erwartende Anstieg von  $f$  wird die Barriere erhöhen und somit zur geringen Reaktivität polyfluorierter Substrate beitragen.<sup>[28b]</sup>

#### 8.1.2.3. Was ist die Ursache für Reaktivitätsüberkreuzungen bei Reaktionen zwischen Elektrophilen und Nucleophilen?

Reaktivitätsüberkreuzungen und Zickzackverhalten hatten wir als Manifestierungen gegenläufigen Verhaltens von  $f$  und  $G$  vorausgesagt. Abbildung 35 ist eine schematische Illustration der Situation für zwei

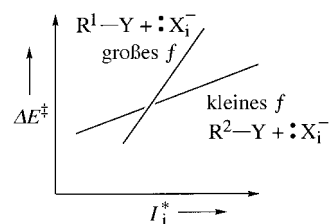


Abbildung 35. Das Phänomen der Reaktivitätsüberkreuzung aufgrund gegenläufigen Verhaltens von  $f$  und  $G$  am Beispiel von zwei Reihen von  $S_N2$ -Reaktionen, bei denen sich die Substrate in der intrinsischen Selektivität (den  $f$ -Faktoren) unterscheiden.

Nach Regel 3 sollte das Substrat mit dem größeren  $f$ -Faktor selektiver reagieren. Da die vertikale Ionisierungsenergie des Nucleophils in den Serien variiert, kann es zu einer Umkehrung der relativen Reaktivität kommen. Ähnliches ist auch bei anderen Reaktionen zwischen Nucleophilen und Elektrophilen möglich, denn ganz allgemein wird Elektronendelokalisierung im Elektrophil oder Nucleophil deren intrinsische Selektivität erhöhen und so eine Überkreuzung der Reaktivitäten zweier Reaktionsserien bewirken können.

Über Reaktivitätsüberkreuzungen, die dem Diktum gegenläufigen Verhaltens von  $f$  und  $G$  zu folgen scheinen, ist für die  $S_N2$ -Reaktionen von  $NO_2C_6H_4CH_2Br/C_6H_5CH_2Br$ ,<sup>[74a]</sup>  $PhCOCH_2Br/CH_3I$ <sup>[74b]</sup> und  $Me_3SiCH_2Cl/CH_3CH_2CH_2I$ <sup>[74c]</sup> mit einer Reihe von Nucleophilen berichtet worden.<sup>[4a]</sup> Mayr et al.<sup>[22, 75]</sup> haben eine Reaktivitätsüberkreuzung in Reaktionen von Carbokationen mit Alkenen beobachtet. Hier scheinen Alkene, die bessere Elektronendonoren sind und stärker delokalisierte Radikalkationen bilden, selektiver zu reagieren als Alkene, die schlechtere Donoren sind und stärker lokalisierte Radikalkationen bilden. Diese Situation entspricht dem Diktum entgegengesetzten Verhaltens von  $f$  und  $G$ , und die beobachteten Überkreuzungen könnten sehr wohl die VBSCD-Vorhersagen reflektieren.

Gegenläufiges Verhalten von  $f$  und  $G$  könnte ein weit verbreitetes Phänomen sein und bei unterschiedlichsten Reaktionen eine Rolle spielen. Die vorangegangene Diskussion sollte eine Basis dafür bieten, Reaktivitätsüberkreuzungen und Trends in Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehungen vorherzusagen.

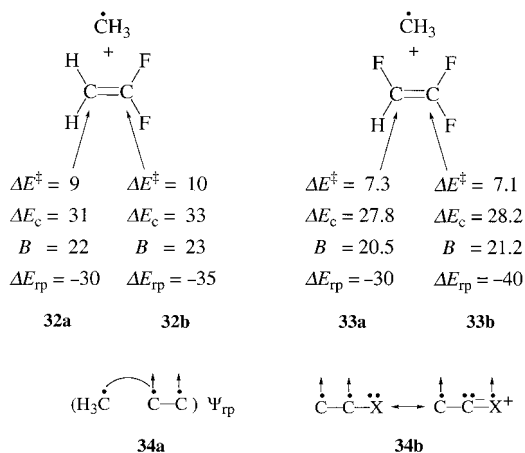
#### 8.1.2.4. Zickzackverhalten der Regioselektivität in Radikaladditionen an Alkene

Eine weitere mögliche Folge des Zusammenwirkens von  $f$  mit anderen Reaktivitätsfaktoren kann ein Zickzackverhalten der Reaktivität sein, wie es sich in Radikaladditionen an substituierte Alkene manifestiert. Die Reaktion läuft normalerweise bevorzugt an der weniger substituierten Seite ab,



obwohl dies nicht immer dem thermodynamisch bevorzugten Pfad entspricht.<sup>[25]</sup> Bei bestimmten Substitutionsmustern wird dieses normale Verhalten durchbrochen und die stärker substituierte Stelle angegriffen. Austausch des Radikals stellt die normale Regioselektivität wieder her, und das insgesamt erhaltene Bild entspricht somit einem Zickzackverhalten der Regioselektivität.<sup>[76, 77]</sup>

Dieses Problem wurde von Shaik und Canadell<sup>[76]</sup> behandelt, wobei die VBSCD-Größen aus einer Morokuma-Analyse erhalten wurden. Schema 14 zeigt als **32a** und **32b** die



Schema 14. Erklärung für das Zickzackverhalten der Regioselektivität in Radikaladditionen an Alkene.

VBSCD-Größen (in kcalmol<sup>-1</sup>) für die beiden denkbaren Reaktionen des Methylradikals mit 1,1-Difluorethylen. Der Angriff an der höher substituierten Seite ist durch einen höheren Kreuzungspunkt ( $\Delta E_c$ ) charakterisiert, woraus eine höhere Barriere folgt, die die größere thermodynamische Triebkraft überkompensiert. Da die Anregungsenergie für beide regiochemischen Reaktionspfade identisch ist, folgt zwangsläufig, daß der  $f$ -Faktor für den Angriff an der substituierten Stelle (**32b**) größer ist. Der Grund hierfür wird an Struktur **34b** deutlich, in der der X-substituierte Triplett-Alkenteil des angeregten Zustands **34a** explizit dargestellt ist. Der Substituent X induziert im Triplett-Alken eine Elektrenedelokalisierung und vermindert somit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an „seinem“ Kohlenstoffatom. Die bindende Wechselwirkung der substituierten Seite mit dem Radikal wird deshalb schwächer sein und einen größeren  $f$ -Faktor aufweisen.

Bei 1,1-Difluorethylen überkompensiert der  $f$ -Faktor also die größere thermodynamische Triebkraft. Im Fall des beidseitig substituierten Trifluorethylens, **33**, ist der Unterschied in der thermodynamischen Triebkraft für die beiden möglichen Angriffe jedoch größer und der Einfluß des  $f$ -Faktors geringer. Deshalb ist hier der Angriff an der höher substituierten Seite bevorzugt. Diese Regioselektivität wird sich aber wieder umkehren, wenn andere Radikale wie H und CF<sub>3</sub> verwendet werden, bei denen die thermodynamische Triebkraft für beide Reaktionspfade ähnlicher ist.<sup>[76]</sup> Ein Zickzackverhalten der Regioselektivität kann also als Manifestierung eines gegenläufigen Verhaltens des intrinsischen Selektivitätsfaktors  $f$  und der thermodynamischen Triebkraft verstanden werden.

### 8.1.3. Die Resonanzenergie des Übergangszustands: chemische Aspekte von $B$

Nachdem wir den Einfluß der Faktoren  $f$ ,  $G$  und  $\Delta E_{rp}$  sowie deren Zusammenwirken besprochen haben, wenden wir uns nun der verbleibenden VBSCD-Größe  $B$  zu. Der Kreuzungspunkt in einem VBSCD (Abbildung 21 a) ist der Ort, an dem die Bindungsmotive von Reaktanten und Produkten gleiche Energien haben, und  $B$  ist die Resonanzenergie, die beim VB-Mischen der Zustände gewonnen wird (Abbildung 21 b).<sup>[10]</sup> In Abbildung 36 ist nochmals die Erzeugung des Übergangszustands und des zugehörigen angeregten Zustands durch VB-Mischen gezeigt; zudem ist der Zusammenhang zwischen der

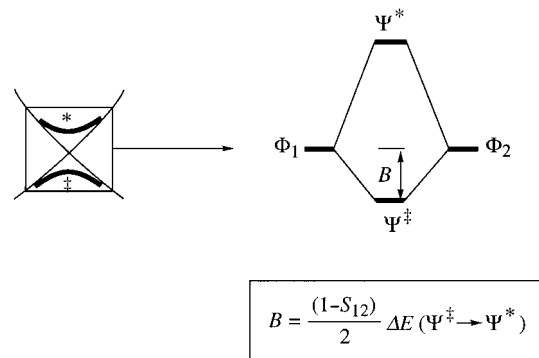


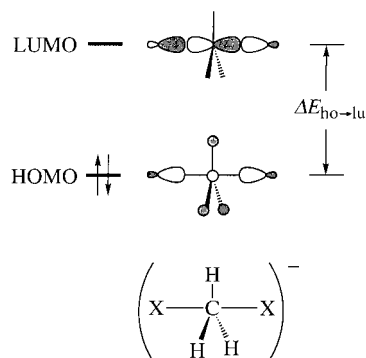
Abbildung 36. Links: schematisches VBSCD; rechts: durch resonantes Mischen erhaltener Übergangszustand und zugehöriger angeregter Zustand sowie Beziehung zwischen der Übergangszustands-Resonanzenergie, der Energielücke zwischen den Zuständen und der Überlappung zwischen den VB-Konfigurationen am Kreuzungspunkt.

Resonanzenergie und der Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen angegeben.<sup>[7a,c, 10, 78]</sup> Die einfachste Näherung für diese Energiedifferenz ist die Orbitalanregungsenergie des Übergangszustands. In vielen Fällen wären die dabei zu betrachtenden Orbitale das HOMO (ho) und das LUMO (lu) des Übergangszustands. Damit ergibt sich für  $B$  Gleichung (12), wobei  $S_{12}$  das Überlappungsintegral der beiden VB-Konfigurationen am Kreuzungspunkt ist.

$$B = [0.5(1 - S_{12})] \Delta E_{ho \rightarrow lu} \quad (12)$$

Die Abhängigkeit von  $B$  von der Orbitalanregungsenergie weist darauf hin, daß diese Größe strukturelle und stereochemische Aspekte des Übergangszustands beschreibt. Beispielsweise läßt sich damit erklären, warum der Übergangszustand einer S<sub>N</sub>2-Identitätsreaktion eine trigonal-bipyramidale Struktur bevorzugt. In dieser ist der HOMO-LUMO-Abstand (Schema 15) am größten, d. h. gemäß Gleichung (12) die Resonanzenergie maximiert. Sobald der Winkel der XCX-Achse von 180° abweicht, nimmt die LUMO-Energie drastisch ab, der Orbitalabstand wird vermindert, und die Resonanzenergie sinkt ab.<sup>[10]</sup> Bei einem bestimmten Grenzwert des Bindungswinkels kollabieren die Orbitale, und die Resonanzenergie des Übergangszustands sinkt auf null.

Der andere wichtige Term in Gleichung (12) ist das Überlappungsintegral  $S_{12}$ . Vernachlässigt man alle Überlappungsintegrale zwischen verschiedenen VB-Strukturen, so ist  $S_{12}$  nur dann ungleich null, wenn die Bindungsmotive am Kreuzungspunkt gemeinsame VB-Strukturen enthalten. Erinnerung



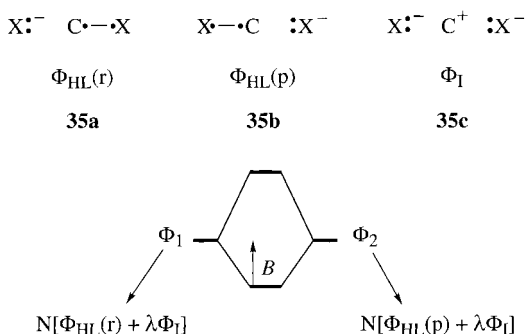
Schema 15. HOMO und LUMO des Übergangszustands einer  $S_N2$ -Identitätsreaktion.

sei daran, daß Elektronendelokalisierung und Resonanzstabilisierung im VB-Modell aus dem Mischen verschiedener VB-Strukturen resultiert, während gemeinsame Strukturen dazu keinen Beitrag leisten. Somit wird, wann immer die bindenden Motive gemeinsame Strukturen enthalten, die Resonanzenergie proportional dem durch  $S_{12}$  gemessenen Anteil gemeinsamer Strukturen reduziert. Für den Grenzwert  $S_{12} = 1$  wird der Übergangszustand durch eine einzige VB-Struktur beschrieben und demnach keine Resonanzenergie aufweisen. Im folgenden seien einige illustrative Anwendungen besprochen.

#### 8.1.3.1. Abschätzung der Übergangszustands-Resonanzenergie

VB-Argumente<sup>[7a,c, 10, 78]</sup> ergeben, daß  $B$  mit der Bindungsstärke oder den Singulett-Triplett-Anregungsenergien der aktiven Bindungen im Übergangszustand, z.B. den C-X-Bindungen im  $S_N2$ -Übergangszustand in Schema 15, zusammenhängt. Kalibrierung eines Extended-Hückel-Orbitalschemas unter Verwendung dieser Beziehungen macht Gleichung (12) sehr nützlich.

Ein gutes Beispiel ist der Übergangszustand einer  $S_N2$ -Identitätsreaktion, der aus zwei Lewis-Strukturen konstruiert werden kann, die sich aus der Mischung jeweils einer der beiden HL-Strukturen (**35a, b**) mit der ionischen VB-Struktur (**35c**) ergeben (Schema 16). Die Überlappung zwischen



Schema 16. Lewis-Strukturen, VB-Strukturen und Resonanzenergie für den Übergangszustand einer  $S_N2$ -Identitätsreaktion.

den Bindungsmotiven der Reaktanten und Produkte ist dann dem Anteil  $\lambda$  der ionischen Struktur an den Lewis-Strukturen proportional, der wiederum die positive Ladung  $Q_R$  der zentralen Alkylgruppe bestimmt. Mit dieser Beziehung und

angemessenen Vereinfachungen wird aus Gleichung (12) Gleichung (13), die die Resonanzenergie des Übergangszustands

$$B(S_N2) \approx [(1 - Q_R)/(2 - Q_R)] \Delta E_{ho \rightarrow lu} \quad (13)$$

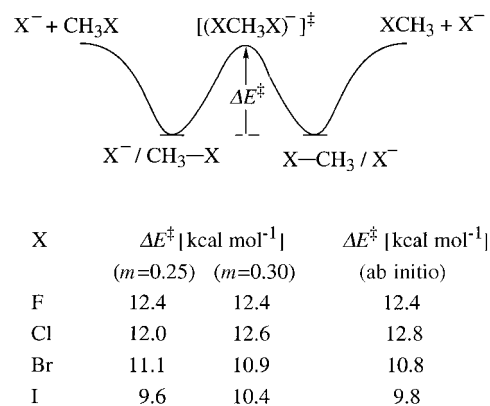
in Beziehung zu dessen HOMO-LUMO-Lücke und Ladungsverteilung setzt. Eine Zunahme der Ladung im Übergangszustand führt also zu einer Abnahme der Resonanzenergie, bis sie bei einer ganzen positiven Ladung null wird, wobei die zugehörige Wellenfunktion des Übergangszustands dann vollständig durch die ionische Struktur beschrieben wird. Gleichung (13) deckt somit alle Möglichkeiten der elektronischen Struktur ab, die von rein kovalenten  $S_N2$ -Übergangszuständen bis zu rein ionischen reichen können.

Mit Gleichung (13) kann  $B$  für eine Vielzahl von Übergangszuständen abgeschätzt werden. Unter Verwendung vernünftiger Ladungen für die Übergangszustände der Halogenaustauschreaktionen ( $X = F, Cl, Br, I$  in Schema 16) ergeben sich  $B$ -Werte, die proportional zu den entsprechenden C-X-Bindungsenergien  $D_{CX}$  der Reaktanten sind.<sup>[78]</sup> Die Bandbreite der  $B$ -Werte wird durch Gleichung (14a) ausgedrückt. Einsetzen dieser Werte und von CT-Energien aus der

$$B(XCH_3X^-) = m D_{CX}; m = 0.25, 0.30; X = \text{Halogen} \quad (14a)$$

$$\Delta E^* = f(I_{X^-}^* - A_{RX}^*) - B \quad (14b)$$

Literatur<sup>[14a,b]</sup> in Gleichung (14b) ergab Abschätzungen der zentralen Barrieren für die Halogenaustauschreaktionen, die in Schema 17 zusammengestellt sind. Sie liegen nahe an den kürzlich von Glukhovtsev et al.<sup>[79]</sup> publizierten Resultaten, die auf dem ab-initio-G2-Niveau erhalten wurden.



Schema 17. Barrierenhöhen von Halogenaustauschreaktionen aus Gleichung (14a) und (14b) und nach Glukhovtsev et al.<sup>[79]</sup>.

Anwendung von Gleichung (12) auf Übergangszustände von Hydridaustauschreaktionen zwischen Alkyl- oder Silylgruppen ( $R \cdots H \cdots R$ )<sup>+</sup> ergab  $B$ -Werte von 20–30 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[56b]</sup> Zudem zeigte sich, daß die Resonanzenergie mit zunehmender Abweichung des R-H-R-Winkels von 180° zunimmt, was mit der größer werdenden HOMO-LUMO-Lücke erklärt werden kann. Zusätzlich wird der  $B$ -Wert mit zunehmendem Beitrag der Hydridkonfiguration  $[R^+ H^- R]^+$  zum Übergangszustand geringer. Die Hydridkonfiguration ist beiden Bindungsmotiven gemeinsam, sollte also zu einer Reduktion der Resonanzenergie über den  $S^{12}$ -Term führen.

Der Wert von  $B$  für Drei-Elektronen-Spezies variiert proportional zur Bindungsstärke: Er liegt bei  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $\text{Li} \cdots \text{Li} \cdots \text{Li}$  und bei  $40\text{--}43 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $\text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$  und  $\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$ .<sup>[5a,f, 10]</sup> Anders als bei den Drei-Elektronen-Übergangszuständen im vorhergehenden Absatz haben die Bindungsmotive hier keine gemeinsamen VB-Strukturen. Die Ionizität der Drei-Elektronen-Übergangszustände wird deshalb zu zusätzlichen resonanten VB-Strukturen und somit zu einem Anstieg der Resonanzenergie führen.<sup>[7c]</sup> Dies unterstreicht die Bedeutung der Bindungsisonizität für Atomabstraktionsreaktionen.

Resonanzenergien wurden außerdem für eine Reihe von Sechs-Elektronen/Sechs-Zentren- und Vier-Elektronen/Vier-Zentren-Übergangszuständen berechnet.<sup>[41, 64, 80]</sup> Bei den Sechs-Elektronen-Fällen ist die Resonanzenergie signifikant höher als bei den Vier-Elektronen-Fällen, was anhand von Gleichung (12) auch verstanden werden kann: HOMO und LUMO in den Übergangszuständen „verbotener“ Vier-Elektronen-Reaktionen sind entartet und tragen deshalb nicht zur Resonanzstabilisierung bei. Die Resonanzenergie ( $15\text{--}25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) rührt ausschließlich von der Elektronenkorrelation her, die die Elektronenabstoßung vermindert.<sup>[81]</sup> Dagegen ist die HOMO-LUMO-Lücke in den „erlaubten“ Geometrien der Sechs-Elektronen-Fälle sehr groß, was eine entsprechend große Resonanzenergie zur Folge hat ( $40\text{--}60 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Im allgemeinen ist also zu erwarten, daß „erlaubte“ Übergangszustände größere Resonanzenergien aufweisen als ihre „verbotenen“ Analoga. Dieser Trend wurde vor Jahrzehnten von Evans et al.<sup>[82]</sup> aufgrund von empirischen VB-Berechnungen entdeckt. Neuere anspruchsvolle Berechnungen von Bernardi, Robb et al.<sup>[83]</sup> ergaben die gleiche Schlußfolgerung.

Es ist somit offensichtlich, daß der Klassifizierung pericyclischer Reaktivität anhand der Orbitalsymmetrie ausschließlich die Resonanzenergie des Übergangszustands zugrunde liegt.<sup>[7a,c]</sup> Dies bedeutet, daß Vorhersagen von Reaktionsgeschwindigkeiten, die auf der Orbitalsymmetrie basieren, dann versagen werden, wenn andere Barrierenfaktoren in gegenläufiger Weise wirken. Diese Schlußfolgerung führt uns zu den Betrachtungen in den folgenden Abschnitten.

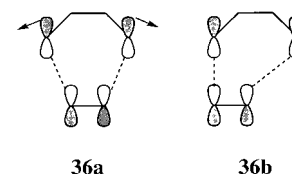
### 8.1.3.2. Warum haben einige „erlaubte“ Reaktionen hohe Barrieren und einige „verbotene“ Reaktionen niedrige?

Hier sei auf die Schemata 6 und 7 verwiesen, in denen sehr hohe Barrieren für einige „erlaubte“ bzw. sehr kleine Barrieren für einige „verbotene“ Reaktionen angegeben sind. Da die Resonanzenergie des Übergangszustands nur einer der Barrierenfaktoren ist, kann eine formal erlaubte Reaktion wie die Trimerisierung von Ethylen aufgrund der hohen Anregungsenergie eine hohe Barriere aufweisen.<sup>[37]</sup> Analoge Überlegungen führen für die formal „verbotene“ Dimerisierung von Disilen zu einer winzigen Barriere, da nicht nur die Resonanzenergie, sondern auch die Anregungsenergie sehr klein ist. Es ist das Zusammenwirken der Anregungsenergie und der Resonanzenergie, das berücksichtigt werden muß, um allgemeinere Reaktivitätstrends bei diesen Reaktionstypen zu verstehen.

### 8.1.3.3. Erlaubte Reaktionen und Synchronismus von Bindungsumlagerungen

Ebenfalls mit Orbitalsymmetrieffekten erklärt wird der konzertierte oder nichtkonzertierte Verlauf „erlaubter“ Reaktionen, ein heißes Thema,<sup>[84]</sup> dessen Diskussion erst kürzlich wieder aufgeflammt ist, als Zewail et al.<sup>[85]</sup> in einer Femtosekundendynamik-Untersuchung zeigen konnten, daß die Retro-Diels-Alder-Reaktion von Norbornen parallel über konzertierte und schrittweise Reaktionspfade abläuft. Ihre Untersuchung ergab, daß die Stereochemie selbst in einem schrittweisen Prozeß erhalten bliebe, da das Diradikal-Intermediat zwar lange genug für einige Streckenschwingungen lebt, jedoch nicht lange genug für eine innere Rotation.

Der Wettbewerb zwischen den Mechanismen kann anhand der Faktoren diskutiert werden, die die Resonanzenergien der Übergangszustände beeinflussen. Nach Gleichung (12) führt eine große Orbitallücke im Übergangszustand zu einer großen Resonanzenergie. Die



Schema 18. Übergangszustände für die konzertierte symmetrische und die nichtsynchrone  $[4+2]$ -Cycloaddition.

Größe der Orbitallücke wiederum wird bestimmt durch die Mischung der Reaktantenorbitale. Wie **36a** in Schema 18 illustriert, ist der Abstand zwischen den terminalen Dien-Zentren signifikant größer als die C-C-Bindungslänge des Dienophils, und die Orbitale sind somit nicht für eine optimale AO-Überlappung ausgerichtet. Während der Übergangszustand der konzertierten Reaktion also die passende Orbitalsymmetrie aufweist, ist die Überlappung der Atomorbitale durch den „lockeren Biß“ des Diens vermindert. Eine Verbesserung der AO-Überlappung könnte durch Rotation der Dien-Termini oder durch Verringerung der C-C-C-Winkel erreicht werden, allerdings nur in begrenztem Umfang, da dies eine Erhöhung der Spannungsenergie bedeutet. Der alternative Übergangszustand einer nichtkonzertierten Reaktion, z. B. **36b**, wird die Orbitalsymmetrie-Anpassung gefährden, aber zumindest in einer der Bindungen eine perfekte Ausrichtung der AOs aufweisen. Der Nettoeffekt dieser Balance zwischen Symmetrie- und AO-Überlappungs-Anforderungen könnte den symmetrischen Übergangszustand sehr empfindlich für eine Deformation zu einer unsymmetrischen Struktur machen. Das legt wiederum nahe, daß ein Übergangszustand für den schrittweisen Prozeß möglicherweise energetisch nicht viel höher liegt als der für den konzertierten Prozeß. Nach Rechnungen ist die Barriere für den schrittweisen Prozeß in der Tat nur ca.  $7\text{--}12 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als die für den konzertierten.<sup>[84]</sup> Damit könnte in dem Fall, daß wie im Experiment von Zewail genügend Überschußenergie vorhanden ist, die Diradikal-Zwischenstufe thermisch zugänglich werden. Wir möchten nochmals betonen, daß der konzertierte und der nichtkonzertierte Prozeß durch die gleichen vermiedenen Kreuzungen im VBSCD beschrieben werden (siehe Abbildung 44), weil die VB-Zustandskorrelation durch die Art der Produkte und Reaktanten bestimmt wird, daß aber unterschiedliche Reaktionskoordinaten beschritten werden, die sich in der zeitlichen Abfolge der Bindungsbildungen unterscheiden.

### 8.1.4. Orbitalauswahlregeln für die Reaktivität

Trends in der Resonanzenergie des Übergangszustands können auch direkt aus der Art des VB-Mischens zwischen Grund- und angeregtem Zustand am Kreuzungspunkt von VBSCDs abgeleitet werden. Auf diese Weise ist es möglich, Orbitalauswahlregeln abzuleiten<sup>[4a, 7]</sup> und somit a priori Voraussagen hinsichtlich bevorzugter stereochemischer Reaktionspfade und Übergangszustände zu machen. Die Auswahlregeln legen die Bindungsanforderungen des Übergangszustands anhand der Überlappingsbedingungen fest, die zum Erzielen einer optimalen Resonanzenergie erfüllt sein müssen.

Die Prinzipien des Mischens von VB-Konfigurationen sind an anderer Stelle<sup>[7a,c]</sup> im Detail behandelt worden. Die wesentlichen Merkmale starker Überlappungsmischung lassen sich in den Regeln 7 und 8 zusammenfassen, die in Abbildung 37 für typische Situationen schematisch dargestellt sind.

**Regel 7:** Zwei VB-Konfigurationen, die sich nur in der Position eines einzelnen Elektrons unterscheiden, mischen sich proportional zur Überlappung der Orbitale, in denen sich dieses Elektron in den beiden Konfigurationen befindet (Abbildung 37a).

**Regel 8:** Zwei Konfigurationen, die sich in der Position zweier Elektronen unterscheiden, mischen sich proportional zum Produkt der Überlappungen der Orbitale, die an dem Elektronenaustausch beteiligt sind (Abbildung 37b).

Um die Regeln korrekt anzuwenden, müssen die Elektronen so verschoben werden, daß sich ihr Spin nicht ändert. Der Regel 7 entsprechende Fall in Abbildung 37a tritt sehr

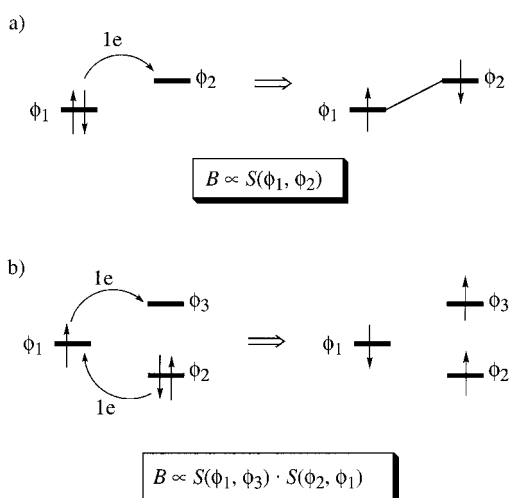


Abbildung 37. Bildhafte Darstellung der VB-Mischungsregeln 7 (a) und 8 (b). Anzumerken ist, daß die Elektronen unter Erhaltung ihrer individuellen Spins verschoben werden. Die Regel ist als Abhängigkeit der Resonanzenergie  $B$  von der spezifischen Orbitalüberlappung  $S$  gezeigt.

häufig bei Reaktionen zwischen Elektrophilen und Nucleophilen oder Acceptoren und Donoren auf, in denen der angeregte Zustand einem CT-Zustand entspricht, der vom Grundzustand durch eine Einelektronenverschiebung erzeugt worden ist. Das Beispiel für Regel 8 in Abbildung 37b ist typisch für Radikalaustauschreaktionen, in denen der angeregte Zustand eine Triplet-Entkopplung derjenigen Bindung erfordert, die während der Reaktion gebrochen wird.

Eine einfache Möglichkeit, die Resonanzwechselwirkungen zu analysieren, ist die Verwendung von Fragmentorbitalen für die VB-Konfigurationen. Diese Art von Konfigurationen wurde schon von Mulliken<sup>[86]</sup> in seiner Theorie der Ladungstransferkomplexe und später auch von Epiotis<sup>[87]</sup> und Shaik<sup>[1, 4a, 7]</sup> verwendet. Da die Fragmentorbitale Informationen zur lokalen Symmetrie enthalten, führen die resultierenden Orbitalauswahlregeln zu klaren stereochemischen Vorhersagen. Nachfolgend zeigen wir die Ableitung von Auswahlregeln für einige Reaktionen, an denen eine ungerade Zahl von Elektronen beteiligt ist und bei denen die normalen MO-Argumente nicht in einer anschaulichen Weise angewendet werden können.

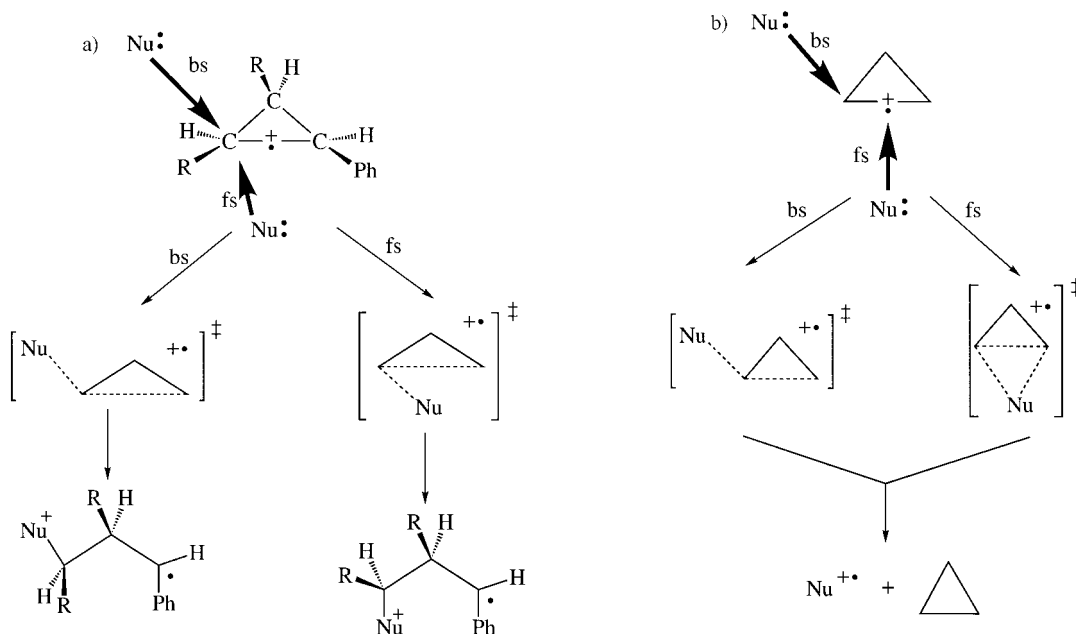
#### 8.1.4.1. Stereochemische Auswahlregeln für die nucleophile Spaltung von $\sigma$ -Radikalkationen und für den konkurrierenden Elektronentransferpfad

Shaik und Dinnocenzo untersuchten das System Nucleophil und Cyclopropan-Radikalkation,<sup>[88]</sup> das eine nucleophile Bindungsspaltung (SUB) oder eine ET-Reaktion eingehen kann (Schema 19). In beiden Fällen kann sich das Nucleophil dem Radikalkation von der Rückseite (backside, bs) oder von der Vorderseite (frontside, fs) der Einelektronenbindung nähern. Beim Bindungsbruch läßt sich die Stereochemie des Übergangszustands aus den Produkten ablesen, beim ET-Mechanismus anhand kinetischer Isotopeneffekte bestimmen.<sup>[62]</sup> Wie wir sehen werden, führt das VBSCD-Modell zu verschiedenen Orbitalauswahlregeln für die beiden Mechanismen.

Der Grundzustand der Reaktanten und die angeregten Zustände der beiden Mechanismen sind in Abbildung 38 gezeigt. Zusätzlich ist an den Pfeilen, die vom Grundzustand zum jeweiligen angeregten Zustand führen, angegeben, welche Orbitale über  $S$  die Größe der Resonanzenergie  $B$  beeinflussen (Auswahlregel). In beiden Fällen werden die angeregten Zustände durch Einelektronenverschiebung aus dem Grundzustand erzeugt; in der SUB-Reaktion wird das Elektron in das  $\sigma^*$ -Orbital und in der konkurrierenden ET-Reaktion in das  $\sigma$ -Orbital verschoben.<sup>[62, 88]</sup> Es wird deshalb vorhergesagt, daß der stereochemische Verlauf der nucleophilen Spaltung durch das  $\sigma^*$ -Orbital der Radikalkationen-Hälfte bestimmt wird, die ET-Reaktion durch das  $\sigma$ -Orbital. Eine Analyse dieser Orbitale, die in Abbildung 38 ebenfalls dargestellt sind, spricht eindeutig dafür, daß die Bindungsspaltung über einen Rückseitenangriff erfolgen und zu Stereoinversion führen wird, während der ET-Prozeß als Vorderseitenangriff verlaufen sollte. Neuere Untersuchungen zur Regiochemie von Ebersson et al.<sup>[67, 89]</sup> stützen die hier vorgestellten Orbitalauswahlregeln.

Experimentelle Studien von Dinnocenzo et al.<sup>[90]</sup> haben gezeigt, daß der Bindungsbruch zu nahezu 100 % unter Stereoinversion verläuft. Diesen Befunden folgte eine umfassende theoretische Studie von Shaik et al.,<sup>[62]</sup> die ergab, daß der Übergangszustand für den Rückseitenangriff 10–20 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als der Übergangszustand für den Vorderseitenangriff, der zu Stereoretention führt.

Noch gibt es keine experimentellen Resultate, die die Vorhersagen über den ET-Mechanismus stützen. Eine erste Berechnung der ET-Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$  und dem Cyclo-



Schema 19. Nucleophile Spaltung eines  $\sigma$ -Radikalkations (a) und der konkurrierende ET-Weg (b).

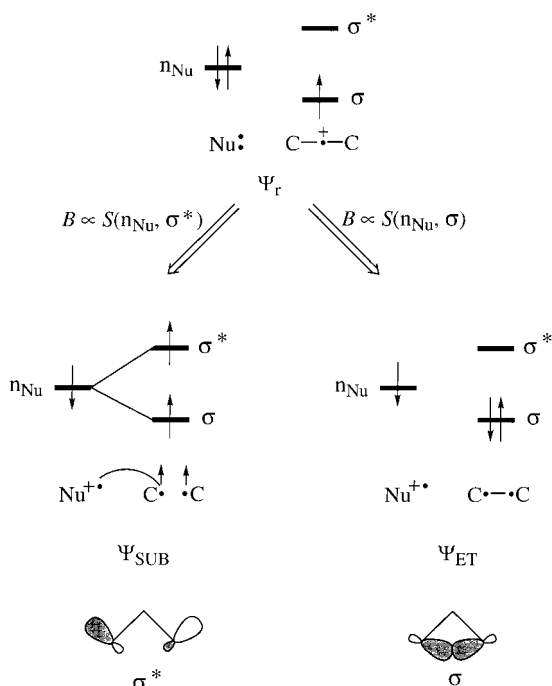


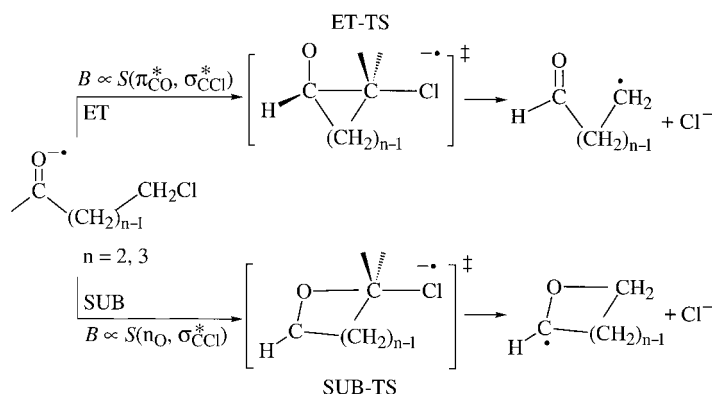
Abbildung 38. Orbitalauswahlregeln für die nucleophile Spaltung des Cyclopropan- $\sigma$ -Radikalkations durch ein Nucleophil (SUB) und die konkurrierende ET-Reaktion. Für Einzelheiten siehe Text.

propan-Radikalkation ergab, daß der Übergangszustand dem Vorderseitentyp entsprechen sollte.<sup>[91]</sup> Diese stereochemische Dichotomie der beiden Mechanismen sollte eine weitere Verfolgung wert zu sein.

#### 8.1.4.2. Stereochemische Auswahlregeln für die nucleophile und die ET-Reaktivität von Ketyl-Radikalanionen gegenüber Alkylhalogeniden

Ebersson und Shaik<sup>[54]</sup> haben für die Reaktion von Radikalanionen mit Alkylhalogeniden Orbitalauswahlregeln abge-

leitet, die auf Regel 7 basieren. Sastry, Shaik et al.<sup>[92]</sup> haben diese Regeln verwendet, um die konkurrierenden SUB- und ET-Mechanismen in Reaktionen zwischen Ketyl-Radikalanionen und Alkylhalogeniden zu analysieren. In Schema 20

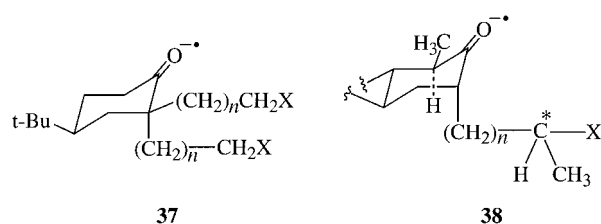


Schema 20. Zur Stereoselektivität bei der Reaktion von Ketyl-Radikalanionen mit Alkylhalogeniden.

sind die theoretischen Zuordnungen für 1-Formyl- $\omega$ -chloral-kan-Radikalanionen zusammengestellt,<sup>[92b]</sup> einfache Analoga der von Kimura et al.<sup>[93]</sup> experimentell untersuchten 1-Benzoyl- $\omega$ -halogenalkansysteme. Für die ET-Reaktion, für die die Optimierung der  $\pi_{\text{CO}}^*-\sigma_{\text{CCl}}^*$ -Überlappung als wichtig vorhergesagt<sup>[92b]</sup> wurde, ergab sich ein Übergangszustand (TS), der eine  $\text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{Cl}$ -Bindung in einer Ebene enthält, die senkrecht zur Ebene der Formylgruppe ist. Beim SUB-Mechanismus dagegen, für den die Auswahlregeln die Optimierung der Überlappung der nichtbindenden Sauerstofforbitale ( $n_{\text{O}}$ ) mit  $\sigma_{\text{CCl}}^*$  voraussagen, enthält der Übergangzustand eine  $\text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{Cl}$ -Bindung in der Ebene der Formylgruppe. Nach den Berechnungen werden diese Regeln auch dann befolgt, wenn ungünstige sterische Bedingungen, z. B. bei  $n=3$  mit einem gespannten viergliedrigen Ring für den

ET-Übergangszustand, vorliegen. Da die negative Ladung im Ketyl-Radikalanion im wesentlichen am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe lokalisiert ist, hätte die ET-Reaktion statt über den viergliedrigen Ring auch über die alternative  $O \cdots C \cdots Cl$ -Struktur, einen spannungsfreien fünfgliedrigen Übergangszustand, ablaufen können. Daraus, daß dies nicht eintritt, folgt, daß die Orbitalauswahlregeln den Bindungsmodus festlegen, der im Übergangszustand einer gegebenen Reaktion vorliegen muß.

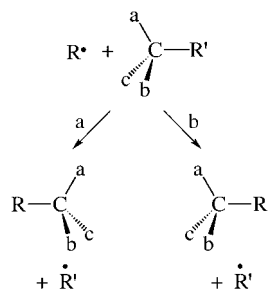
Schema 21 zeigt zwei Systeme, die sich für die Überprüfung der Auswahlregeln eignen sollten. Der axiale Halogenalkylsubstituent in **37** sollte für eine  $\pi_{CO}^* - \sigma_{CX}^*$ -Überlappung in



Schema 21. Zwei Verbindungen, an denen die Gültigkeit der Voraussagen zur Stereoselektivität bei der Reaktion von Ketyl-Radikalanionen mit Alkylhalogeniden geprüft werden könnte.

einem Übergangszustand des  $C \cdots C \cdots X$ -Typs optimal angeordnet sein und daher nur eine ET-Reaktion eingehen, während der äquatoriale sich zur Optimierung der  $n_O - \sigma_{CX}^*$ -Überlappung in einem  $O \cdots C \cdots X$ -Übergangszustand eignen und somit über einen SUB-Mechanismus (O-Alkylierung) reagieren sollte.<sup>[94]</sup> Bei **38** wird ein  $C \cdots C \cdots X$ -Übergangszustand begünstigt, und es sollte deshalb ET-Reaktivität überwiegen. Da das Kohlenstoffatom des C-X-Teils in **38** ein Chiralitätszentrum ist, sind zwei diastereomere ET-Übergangszustände möglich; einer dieser Übergangszustände wird energetisch günstiger liegen und deshalb zu einem schnelleren Verschwinden eines der Diastereomere von **38** führen.<sup>[95]</sup> Diese Vorhersagen warten noch auf ihre experimentelle Bestätigung.

#### 8.1.4.3. Stereochemische Auswahlregeln für die radikalische Spaltung von $\sigma$ -Bindungen



Schema 22. Angriff eines Radikals auf ein Alkan unter Inversion (a) oder Retention der Konfiguration (b).

Betrachten wir die Reaktion eines Radikals mit einem Alkan (Schema 22). Wird diese Reaktion unter Stereoinversion (a) oder unter Stereoretention (b) ablaufen? Oder sollten die beiden Reaktionspfade konkurrieren und zu stereochemischer Äquilibrierung führen? In Abbildung 39 sind die Konfigurationen dargestellt, die entsprechend dem VBSCD-Modell am VB-Mischen zur Erzeugung der Übergangszustände beteiligt

sind. Sie entsprechen der Situation von Abbildung 37b, für die Regel 8 gilt. Folglich wird die Resonanzenergie des Übergangszustands vom Produkt der Orbitalüberlappungen ( $\phi_R, \sigma_{CC}$ ) und  $\phi_R, \sigma_{CC}^*$ ) abhängen. Da das  $\sigma^*$ -Orbital eine

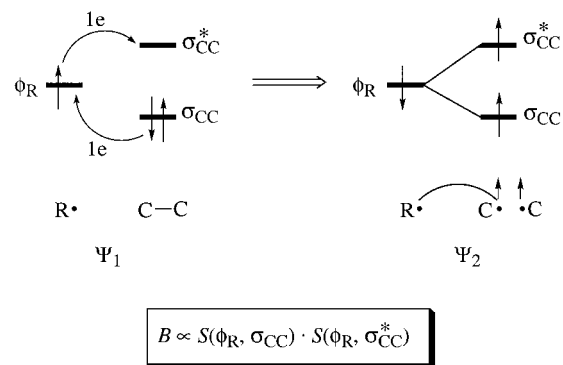


Abbildung 39. Orbitalauswahlregel für die Spaltung einer  $\sigma$ -Bindung durch ein Radikal  $R^\bullet$ , ausgedrückt als Abhängigkeit der Resonanzenergie  $B$  von spezifischen Orbitalüberlappungen.

Knotenebene aufweist, ist dieses Produkt beim Vorderseitenangriff null, und deshalb wird der Rückseitenangriff, der zur Stereoinversion führt, bevorzugt sein. Die verfügbaren experimentellen Daten stimmen mit dieser Vorhersage überein.<sup>[96]</sup> Unseres Wissens ist kein anderes qualitatives Modell in der Lage, stereochemische Auswahlregeln für radikalische Spaltungen in einer so eindeutigen Weise zu liefern wie das VBSCD-Modell.<sup>[97a]</sup>

Es gibt einige weitere Vorhersagen, die mit Hilfe der Regeln 7 und 8 gemacht werden können, z. B. ein zu erwartender Mangel an Synchronismus der Bindungsbildung in den Übergangszuständen von Cycloadditionen, an denen Radikalkationen beteiligt sind.<sup>[97b]</sup>

## 8.2. Eine Kollage von Reaktivitätsmustern: Zusammenfassung und ein Mini-Führer für die Anwendung des VBSCD-Modells

In den vorangehenden Abschnitten haben wir einige Beispiele für die Anwendbarkeit des VBSCD-Modells gegeben. In ihm wird Reaktivität als eine Kollage mehrerer Trends verstanden, die von einer nur kleinen Zahl an Reaktivitätsfaktoren bestimmt werden, die den Zustandswechselwirkungsdiagrammen in den Abbildungen 21 b und 33 zugrunde liegen. Ein effektiver Weg, das Modell auf eine neue Reaktion anzuwenden, beginnt mit der Konstruktion des VBSCD, basierend auf den primären VB-Strukturen der Reaktanten und Produkte und auf den Regeln 1 und 2. Sobald das VBSCD erstellt und die Anregungsenergie der Reaktion charakterisiert ist, ist es möglich, den Ursprung der Barriere zu definieren und die Barrierenvariation in einer Reaktionsserie im großen und ganzen abzusehen. Was dann folgt, hängt im wesentlichen von der Art der Frage ab, die man beantworten möchte.

Reaktionen an polaren kovalenten Bindungen: Fragen zur Stereoselektivität sind am einfachsten zu beantworten, da es dazu genügt, die Resonanzenergie  $B$  des Übergangszustands zu betrachten. Fragen zur Regioselektivität kommen als nächste in der Rangfolge der Komplexität, denn die Regioselektivität wird oft vom Zusammenwirken zweier Reaktivitätsfaktoren bestimmt.<sup>[67, 76]</sup> Dies können  $\Delta E_{TP}$  und  $f$  sein, wie wir in Abschnitt 8.1.2.2 für die radikalische Addition an

Alkene<sup>[76]</sup> besprochen haben, oder  $B$  und  $f$ , wie kürzlich<sup>[67]</sup> für die nucleophile Addition an Radikalkationen von ungeradzahligem nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen gezeigt wurde. Die Regeln 3–6 beschreiben die Abhängigkeit des  $f$ -Wertes von Basiseigenschaften des Grund- und des angeregten Zustands sowie von deren atomarer Zusammensetzung. Diese Regeln sollten zusammen mit den in Abschnitt 8.1 analysierten Beispielen eine ausreichende Basis für weitere Anwendungen bilden.

Reaktionen an weitgehend ionischen Bindungen: Bei diesen in Abschnitt 7.1.8 beschriebenen Reaktionen werden Stereo- und Regioselektivität durch elektrostatische Wechselwirkungen dominiert, während die Resonanzenergie des Übergangszustands (wenn auch nicht mehr im Sinne einer Auswahlregel) weiterhin durch die VB-Mischung der HL-Strukturen, die in diesem Fall allerdings nur die sekundären sind, festgelegt wird<sup>[28b]</sup> und aus den Regeln 7 und 8 abgeleitet werden kann.

Fragen zur relativen Reaktivität in einer Reaktionsserie sind die inhärent komplexesten, da sich alle Reaktivitätsfaktoren im Prinzip gleichzeitig ändern können. Eine logische Anwendungshierarchie beginnt mit der Suche nach einer allgemeinen Korrelation der Barrierenhöhe mit der charakteristischen Anregungsenergie der Reaktion; daran schließt sich eine Faktorenabschätzung höherer Komplexität an. Abweichungen von dem Trend, der sich aus der Anregungsenergie ergab, sind dann zu erwarten, wenn sich einer oder mehrere der anderen Faktoren in der Serie in einer dominierenden Weise ändern (z.B. Änderungen in  $f$  aufgrund von Bindungsionizitätseffekten). Eine sinnvolle Vorgehensweise besteht in solchen Fällen in der Suche nach Reaktivitätsmustern, die durch das Zusammenwirken zweier Faktoren festgelegt werden (vgl. Abschnitt 8.1.2). Komplexere Situationen, das sind solche, bei denen sich alle Reaktivitätsfaktoren ändern, erfordern eine quantitative Betrachtung.<sup>[4a,b, 10, 20, 37, 62]</sup> Heute gibt es quantenmechanische Methoden, um  $G$ ,  $B$  und die Höhe des Kreuzungspunkts der VB-Kurven zu berechnen.<sup>[5, 7a,c, 10, 37, 56b, 76, 98]</sup>

Ein alternativer kompakter Ansatz zur Analyse eines Satzes von Kinetikdaten verwendet die verschiedenen Barrierausdrücke [Gl. (6), (8) und (9)] als Grundlage für die Festlegung eines Aktivierungsmechanismus.<sup>[4a, 7a, 10, 17, 48]</sup> So liefert die Auftragung von  $\Delta E^\ddagger$  gegen  $G$  gemäß Gleichung (6) ein für Reaktionsserien typisches Muster (z.B. Abbildung 28), in dem die Korrelationsgeraden unterschiedliche Steigungen aufweisen, wie dies in Abbildung 40 allgemein dargestellt ist. Wann immer diese Auftragungen physikalisch sinnvoll sind, entspricht jede dieser Geraden einer „Familie von Reaktionen“, deren Übergangszustände gemeinsame  $f$ - und  $B$ -Werte haben.<sup>[10]</sup>  $f$  ist die Geradensteigung und  $B$  der Achsenabschnitt. Da  $B$  die Differenz

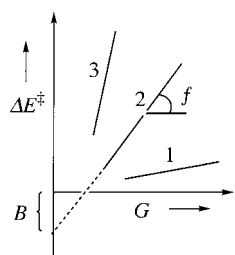


Abbildung 40. Charakteristisches Reaktivitätsmuster, das das Vorliegen von drei „Reaktionsfamilien“ (1–3) belegt und mit Gleichung (6) erhalten wurde. Eine Reaktionsfamilie ist durch eine Linie mit der Steigung  $f$  und dem Achsenabschnitt  $B$  gekennzeichnet.

zwischen der Höhe des Kreuzungspunkts und der Energie des Übergangszustands mit definierter Struktur ist, kann es eindeutig definiert werden,<sup>[7c, 78]</sup> und die Größen, die experimentell ermittelt wurden, können dabei helfen, die Struktur des Übergangszustands der „Familie“ abzuleiten.<sup>[10]</sup>

## 9. VB-Konfigurationsmischungsdiagramme (VBCMDs): Zwischenstufen und ihre Bedeutung für die Reaktivität

Das VBCMD ist ein zum VBSCD alternatives, komplementäres Diagramm,<sup>[4a,b,d,e-g, 7]</sup> das durch mehr als zwei Kurven, die individuellen VB-Strukturen oder VB-Zuständen entsprechen können, gekennzeichnet ist. Jedes aus zwei Zuständen bestehende VBSCD kann in eine VBCMD transformiert werden, in dem Kurven für die HL- und die ionischen VB-Strukturen explizit als unabhängige Kurven anstatt in kombinierten Zustandskurven aufgetragen sind.<sup>[4d, 5b,d, 7, 62]</sup> Ein anderer VBCMD-Typ wird erhalten, wenn die Beschreibung einer Reaktion neben den beiden primären Zustandskurven, die die Nettotransformation von Reaktanten in Produkte beschreiben, eine dritte Zustandskurve benötigt, die eine Zwischenstufe beschreibt. In den folgenden Abschnitten werden VBCMDs erzeugt und auf chemische Fragestellungen angewendet.

### 9.1. Eigenschaften des VBCMD

Abbildung 41 zeigt den Grundtyp des VBCMD, das neben den beiden Grundzustandskurven  $\Phi_r$  und  $\Phi_p$  eine Zwischenzustandskurve  $\Phi_{int}$  aufweist. Abbildung 41a beschreibt die

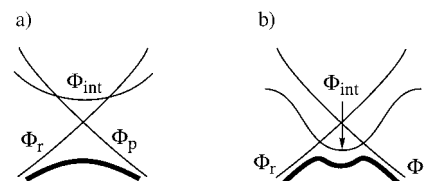
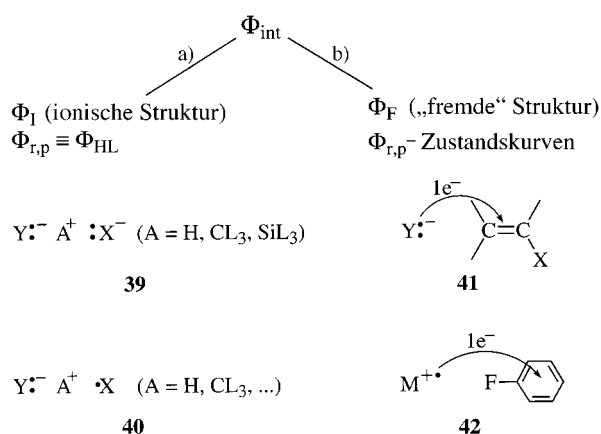


Abbildung 41. Typische VBCMDs mit den Reaktant- und Produktzustandskurven ( $\Phi_r$  bzw.  $\Phi_p$ ), die horizontal von der Kurve eines Zwischenzustands ( $\Phi_{int}$ ) durchschnitten werden, für a) eine wahrscheinlich einstufige, b) eine wahrscheinlich schrittweise Reaktion.

Situation, in der diese Kurve höher als der Kreuzungspunkt der beiden Grundzustandskurven liegt. Sie führt gewöhnlich zur Bildung eines einzigen Übergangszustands, der eine Mischung der Grund- und Zwischenzustände ist. Der Fall von Abbildung 41b, bei dem die Zwischenzustandskurve tiefer liegt als der Kreuzungspunkt der Grundzustandskurven, führt oft (aber nicht immer<sup>[5b]</sup>) zu einem schrittweisen Mechanismus mit Zwischenstufe. Die Zwischenstufe eröffnet somit einen energetisch günstigeren Reaktionspfad für die Transformation  $\Phi_r \rightarrow \Phi_p$ .

In Schema 23 sind in VBCMDs häufig anzutreffende Arten von Zwischenzuständen klassifiziert. Im Fall (a) beschreiben die primären Kurven die HL-Strukturen der in der Reaktion aktiven Bindungen, und die Zwischenzustandskurve wird im



Schema 23. Klassifizierung typischer VB-Zwischenzustände. a) Ionische VB-Strukturen, b) fremde Zustände.

allgemeinen die der ionischen VB-Struktur sein. Beispiele hierfür sind **39**, eine Drei-Ionen-Struktur, die z.B. in Protonentransferreaktionen auftritt, und **40**, die ionische Struktur, die zu einer Atomtransferreaktion gehört.<sup>[31, 99]</sup> Als allgemeine Regel gilt, daß bei polaren kovalenten Bindungen die ionischen Strukturen bei den Reaktant- und Produktgeometrien energiereicher als die HL-Strukturen sind. Daher überkreuzen sich die HL-Kurven entlang der Reaktionskoordinate, und die Kurve der ionischen Struktur korreliert horizontal; sie wird deshalb die beiden HL-Kurven entweder unter- oder oberhalb ihres Kreuzungspunkts schneiden, wie dies schematisch in den Abbildungen 41 a bzw. 41 b dargestellt ist. Im Fall (b) von Schema 23 sind die primären Kurven die Zustandskurven, die die Umlagerung der aktiven Bindungen beschreiben. Somit entspricht die Zwischenzustandskurve einem „fremden“ Zustand, der Bindungen und Orbitale umfaßt, die nicht an der Nettoreaktion beteiligt sind. So ist **41** der  $\pi$ -CT-Zustand, der als Ursprung der carbanionischen Zwischenstufe im  $\text{S}_{\text{N}}\text{V}$ -Mechanismus nachgewiesen werden konnte<sup>[63]</sup> und der in der Summe den nucleophilen Austausch einer C-X- gegen eine Y-C-Bindung ergibt. Ähnlich ist **42** der  $\pi$ -CT-Zustand, der in der Aktivierung von F-C- $\sigma$ -Bindungen durch Metallkationen auftritt.<sup>[28b]</sup> Dieser Zustand wurde kürzlich für die sehr effiziente Reaktion von Arylfluoriden mit Lanthanoidkationen und  $\text{Ca}^{2+}$  verantwortlich gemacht,<sup>[28b]</sup> die mit der nur geringen Reaktivität einfacher Alkylfluoride kontrastiert.<sup>[28]</sup>

Lassen wir eine Dehnung der Definition des „fremden“ Zustands zu, so können wir zu Fall (b) auch Situationen hinzuzählen, in denen die Zwischenzustandskurve einen anderen Spinzustand als die primären Kurven beschreibt. Solch ein Mechanismus ist kürzlich als Zwei-Zustands-Reaktivität bei der C-H-Aktivierung durch Metalloxid-Kationen wie  $\text{FeO}^+$  oder durch die aktive Form des P-450-Enzyms beschrieben worden.<sup>[46, 100]</sup> In diesen Fällen entsprechen die primären Kurven (siehe Abbildung 41 b) dem High-spin- und die Zwischenzustandskurve dem Low-spin-Zustand, wobei letztere die primären Kurven kreuzt und so für einen energetisch günstigen Pfad für die Bindungsaktivierung sorgt. Ohne die Beteiligung dieser Struktur wäre die C-H-Aktivierung nicht möglich.<sup>[100]</sup>

Wegen der allgemeinen Bedeutung von VB-Zwischenzustandsstrukturen in den meisten, wenn nicht allen chemischen

Reaktionen wird jegliche Anwendung des VBCMD-Modells hier nur die Spitze des Eisbergs darstellen können. Wir möchten auf neuere Anwendungen hinweisen, die sich dem Einfluß von VB-Zwischenzustandsstrukturen auf Reaktionsgeschwindigkeiten und -mechanismen gewidmet haben, und begnügen uns deshalb im folgenden mit einigen sorgfältig ausgewählten Beispielen.

## 9.2. VBCMDs mit ionischen Zwischenzuständen

Ionische Strukturen, die die sekundären VB-Konfigurationen bei polaren kovalenten Bindungen sind, können bei Hyperkoordination aufgrund akkumulierter elektrostatischer Wechselwirkungen zur dominanten Konfiguration werden. Alternativ können diese VB-Strukturen auch durch Lösungsmittel-unterstützte Überkreuzungen oder durch Metallionenkatalyse energieärmer als die kovalenten Strukturen werden (Abschnitte 2.1.3 bzw. 2.1.4). Die folgenden Beispiele illustrieren die Bedeutung ionischer VB-Strukturen für die Reaktivität kovalenter Bindungen.

### 9.2.1. Protonentransferprozesse und das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen mit niedriger Barriere

Da  $\text{H}^+$  keine Elektronen enthält, ist sein Ionenradius klein und wird allein durch die Kern-Kern-Abstoßung mit dem Gegenion bestimmt. Dies erlaubt die Bildung sehr kompakter Ionenpaargeometrien mit großen elektrostatischen Energien. Somit wird die Drei-Ionen-Konfiguration  $\text{X}^{\bullet-} \text{H}^+ \text{:X}^-$  in einer Protonentransferreaktion ein tiefes Energieminimum aufweisen und in manchen Fällen sogar zur dominanten VB-Struktur der Reaktion werden, was Wasserstoffbrückenbindungen mit niedriger Barriere ermöglicht. Da in letzter Zeit hitzige Debatten über die Relevanz derartiger Wasserstoffbrückenbindungen in der enzymatischen Katalyse geführt wurden,<sup>[101]</sup> wollen wir den Fall des (FHF)<sup>-</sup>-Ions analysieren, das über eine stabile, symmetrische Wasserstoffbrücke verfügt. Von Interesse sind hierbei die Bindungseigenschaften, besonders die Resonanzenergie, die aus dem Mischen ionischer und kovalenter Strukturen resultiert. Es sei darauf hingewiesen, daß alle anderen (XHX)<sup>-</sup>-Ionen (X = Cl, Br, I) nur fast symmetrisch sind und zwei Minima aufweisen, die durch eine winzige Barriere für den Protonentransfer getrennt sind.<sup>[102]</sup> Ein weiterer Aspekt dieses Problems ist das Verhalten der entsprechenden neutralen Spezies, z.B. (FHF)<sup>\*</sup>, die alle sehr energiereichen Übergangszuständen des Wasserstoffatomtransfers entsprechen.<sup>[59]</sup>

In Abbildung 42a sind die ionischen und die HL-Kurven für einen Protonentransfer zwischen Basen  $\text{X}^{\bullet-}$  dargestellt, die als Anionen eine moderate oder geringe Stabilität aufweisen (z.B. Carbanionen mit signifikantem  $\text{pK}_{\text{a}}$ ). In solch einem Fall ist die ionische Struktur ungünstiger als die HL-Strukturen, und die vermiedene Kreuzung führt zu einem einzigen Übergangszustand, der die wasserstoffverbrückten Cluster trennt. Allerdings weist die Kurve der ionischen Struktur nahe dem Kreuzungspunkt der HL-Kurven ein tiefes Minimum auf, was zu einem Übergangszustand mit deutlichem Drei-Ionen-Charakter führen wird.



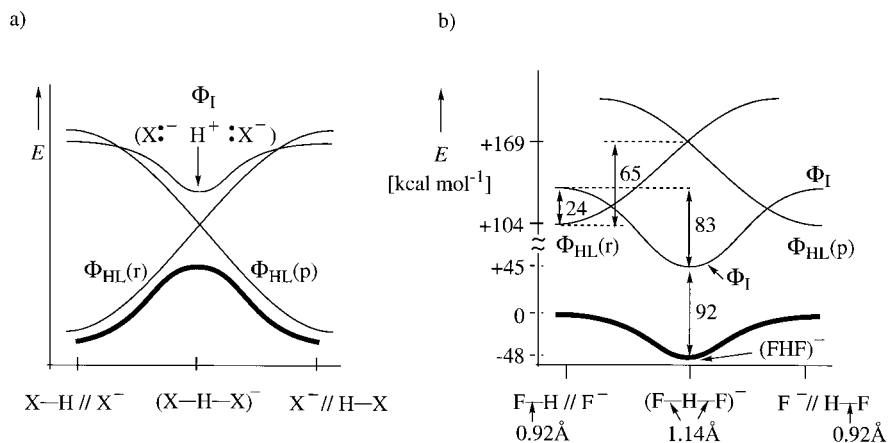


Abbildung 42. VBCMDs für den Protonentransfer auf  $X^-$ -Basen. a) Die Base verfügt über eine moderate bis geringe Stabilität. b) Die mit VB-Methoden berechnete Situation für  $X^- = F^-$ , eine stabile Base.

Mit zunehmender Stabilität des Anions  $X^-$  wird die ionische Struktur energetisch immer günstiger und schließlich die Region nahe dem Übergangszustand dominieren. Dies ist in Abbildung 42b zu sehen, in der die berechneten<sup>[71, 103]</sup> VB-Konfigurationen für den  $F^-$ -Austausch entlang der Reaktionskoordinate dargestellt sind. Auf der Reaktantseite liegt die ionische Struktur um nur ca. 24  $\text{kcal mol}^{-1}$  über der HL-Struktur, und an der symmetrischen Struktur angelangt, ist sie dann die günstigere, die relativ zu ihrem Startpunkt um 83  $\text{kcal mol}^{-1}$  stabilisiert wurde. Die Ursache dieser bemerkenswerten Stabilisierung liegt, wie bereits angemerkt, in der geringen Größe des  $H^+$ -Ions begründet, die zu kurzen  $F^-H^+$ -Abständen im  $(FHF)^-$ -Cluster und damit zu einer sehr großen elektrostatischen Stabilisierung führt. Diese elektrostatische Stabilisierung macht zusammen mit dem energetisch günstigen Ausgangspunkt die ionische Struktur zur dominanten Konfiguration im  $(FHF)^-$ -Cluster.

Der kurze H-F-Abstand ist weiterhin mit dem Gewinn einer sehr großen Resonanzenergie verbunden, die durch das Mischen der HL-Struktur (die selbst durch Resonanz stabilisiert ist) mit der ionischen Struktur zustande kommt. Aus Abbildung 42b kann entnommen werden, daß diese Resonanzenergie etwa 90  $\text{kcal mol}^{-1}$  beträgt und somit einen wesentlichen Beitrag zur Bindungsenergie in  $(FHF)^-$  leistet. Eine symmetrisch H-verbrückte Spezies ist also weder vollständig ionisch noch vollständig kovalent aufgebaut, sondern entspricht einer resonanten Mischung der beiden Strukturen.<sup>[104]</sup>

Ob die symmetrische  $(FHF)^-$ -Spezies einem Minimum auf der adiabatischen (fett gezeichneten) Kurve entspricht oder nicht, hängt von den relativen Differenzen der elektrostatischen Stabilisierungen und ionisch-kovalenten Resonanzenergien bei der Cluster- und den Reaktant- und Produktgeometrien ab. Abbildung 42b ist zu entnehmen, daß die ionisch-kovalente Resonanzenergie bei den Reaktant- und Produktgeometrien am größten ist. Daraus folgt, daß der ausschlaggebende Faktor für die Stabilität der symmetrischen  $(FHF)^-$ -Spezies die elektrostatische Stabilisierung ist, die die Kurve der ionischen Struktur deutlich unter den Startpunkt der HL-Kurve sinken läßt. Es ist diese Differenz, die dafür verantwortlich ist, daß das tatsächliche Zustandsprofil (fett gezeichnet in Abbildung 42b) die Form der ionischen Kurve mit dem

Auftreten eines Minimums beibehält. Die relativ geringe Größe des  $F^-$ -Ions ist für die elektrostatische Stabilisierung ebenfalls wesentlich, und wir dürfen deshalb erwarten, daß ein größeres Anion (z.B.  $I^-$ ) oder ein Anion mit delokalisierte Ladung (z.B. Benzoat) zu einer Verringerung der intrinsischen Stabilisierung der ionischen Struktur bei der Clustergeometrie und somit auch zu einem Verschwinden der symmetrischen Struktur als Minimum auf dem Energieprofil führen wird.<sup>[102]</sup>

Schließlich wird der Einfluß der ionischen Struktur auch durch den Vergleich von  $(FHF)^-$  mit dem Radikal  $(FHF)^\bullet$  deutlich, für das wegen des

einen Elektrons weniger keine Drei-Ionen-Struktur mehr formuliert werden kann. Die statt dessen mögliche ionische Struktur  $F^-H^+F$  verfügt nur über die Hälfte der elektrostatischen Stabilisierung, und ihre Kurve bleibt deshalb auch über den HL-Kurven. Dieser Verlust hat drastische Auswirkungen auf das Reaktionsprofil: Das mehr als 40  $\text{kcal mol}^{-1}$  tiefe Energieminimum wird durch einen Übergangszustand ersetzt, der etwa 18  $\text{kcal mol}^{-1}$  über den Reaktanten liegt.<sup>[5f]</sup> Analoge Überlegungen sprechen dafür, daß alle  $(XHX)^\bullet$ -Spezies die Übergangszustände<sup>[30, 31]</sup> der entsprechenden Wasserstoffatomtransfers beschreiben, wobei die Barriere immer deutlich größer sein wird als die für den entsprechenden Protonentransfer über die  $(XHX)^-$ -Spezies.

### 9.2.2. Nucleophile Substitution an Silicium – stabile hyperkoordinierte Spezies existieren wegen der Analogie zwischen Silyl-Kationen und $H^+$

Eine weitere Demonstration der Rolle ionischer Strukturen ist die nucleophile Substitution an Silicium, die über pentakoordinierte Intermediate verläuft<sup>[39b, 105]</sup> und sich somit deutlich von der Substitution an Kohlenstoff unterscheidet, in der die pentakoordinierte Spezies dem Übergangszustand entspricht. Lauvergnat et al.<sup>[14a]</sup> und Sini et al.<sup>[14b]</sup> haben in den neunziger Jahren VB-Berechnungen für C-X- und Si-X-Bindungen ( $X = H, F, Cl$ ) durchgeführt und dabei die interessante Beobachtung gemacht, daß das Minimum der ionischen Kurve für  $Si^+X^-$  bei deutlich kürzeren Abständen liegt als das entsprechende Minimum für  $C^+X^-$ . Im Gegensatz hierzu liegen die Minima der HL-Kurven für Si-X bei größeren Abständen als für C-X. Da X identisch ist, implizieren diese Resultate für Si einen größeren kovalenten Radius als für C, während für den Ionenradius genau das Gegenteil gilt. In Einklang damit wurde der Ionenradius von  $CH_3^+$  zu 0.64 Å und der von  $SiH_3^+$  zu nur 0.35 Å bestimmt.<sup>[14a]</sup> Diese unterschiedlichen effektiven Ionenradien wurden auf die unterschiedliche Ladungsverteilung in den Ionen zurückgeführt. In  $CH_3^+$  wie auch ganz allgemein in  $CL_3^+$  ( $L = \text{Ligand}$ ) ist die Ladung über die Liganden verteilt, und das zentrale Kohlenstoffatom verfügt deshalb über eine nur geringe positive Ladung. Darum wird der günstigste Abstand eines

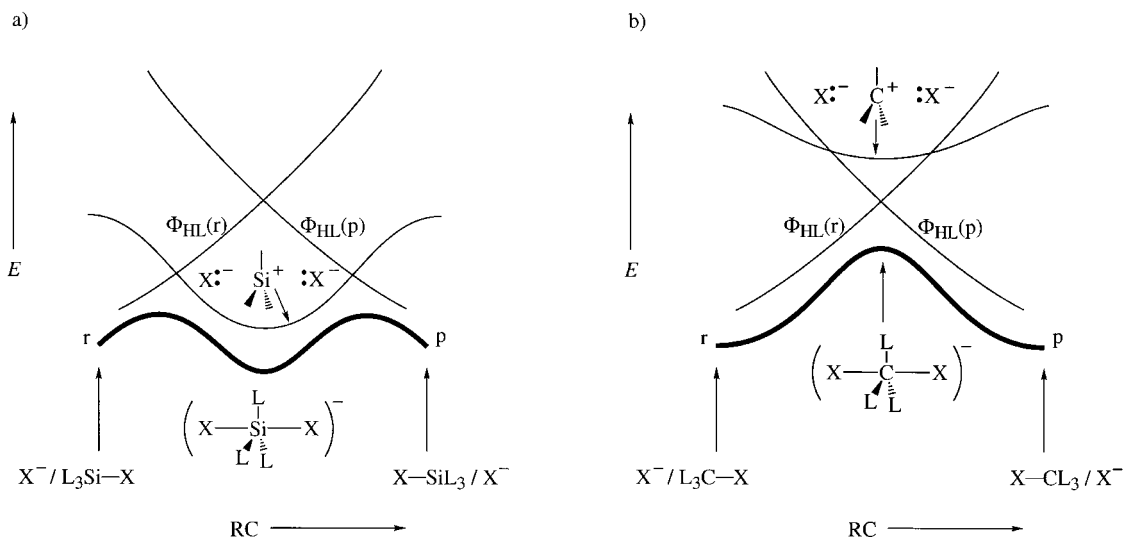


Abbildung 43. VBCMDs für die nucleophile Substitution an a) Silicium und b) Kohlenstoff. Gezeigt sind die HL-Kurven der Reaktanten und Produkte sowie die ionischen Kurven.

Anions  $X^-$  von  $CL_3^+$  relativ groß sein und die elektrostatische Energie relativ klein bleiben. In  $SiL_3^+$  dagegen ist die Ladung im wesentlichen auf dem Si-Atom lokalisiert. Folglich ist hier der günstigste Abstand für ein Anion relativ gering und die elektrostatische Stabilisierung relativ groß. Tatsächlich liegt die ionische Kurve für  $H_3Si^+-X$  um mehr als  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$  tiefer als die Kurve für  $H_3C^+-X$ . Das Silyl-Kation  $L_3Si^+$  wird sich also viel eher wie das kleine Proton verhalten als das erheblich größere Carbokation  $L_3C^+$ .

Diese Befunde führen zu den in Abbildung 43 dargestellten VBCMDs für die nucleophile Substitution an Si und C. Das Bild für Si (Abbildung 43 a) ähnelt dem für  $(FHF)^-$  sehr stark; die pentakoordinierte Spezies wird also ein Reaktionsintermediat sein. In weiterer Analogie zu  $(FHF)^-$  wird das Siliciumintermediat weder rein ionisch noch rein kovalent aufgebaut sein, sondern einer resonanten Mischung dieser beiden Strukturen entsprechen.

Abbildung 43 b zeigt die für das Kohlenstoffanalogon typische Situation mit einer relativ energiereichen ionischen Struktur, bei der durch VB-Mischung ein einziger, pentakoordinierter Übergangszustand erzeugt wird. Pentakoordinierter Kohlenstoff als Zwischenstufe ist vorstellbar, wenn die Reaktion in Gegenwart externer positiver Ionen oder immobilisierter Ladungszentren durchgeführt wird (siehe Abschnitt 2.1.4), die die ionische Struktur  $X-L_3C^+-X$  energetisch deutlich unter den Kreuzungspunkt der HL-Kurven absenken. Doch selbst dann wird sich die pentakoordinierte Kohlenstoffspezies von der entsprechenden Siliciumspezies unterscheiden: Beim kleinen  $SiL_3^+$  wird die kovalent-ionische Resonanzenergie anders als beim großen  $CL_3^+$ <sup>[14a]</sup> immer einen wichtigen Beitrag zur Bindung liefern, und zudem wird diese Resonanzenergie bei  $CL_3^+$  in Gegenwart externer Ladungen durch die Vergrößerung der Energielücke zwischen HL- und ionischen Strukturen ( $X-L_3C^+-X$ ) noch weiter verringert werden. Deshalb sollte ein Intermediat mit pentakoordiniertem Kohlenstoff, so es denn stabil ist, hoch ionisch sein. Eine kürzlich von Harder et al.<sup>[106]</sup> vorgelegte

Studie von Ionenpaar- $S_N2$ -Reaktionen zeigt, daß die Anwesenheit eines einzigen  $Li^+$ -Kations oder einer  $XLi_2^+$ -Einheit zu einem nahezu vollständig ionischen Übergangszustand führt. Man muß sich fragen, ob nicht genauere Rechnungen oder eine Modifizierung des externen Ions die Bildung von stabilem pentakoordiniertem Kohlenstoff hoher Ionizität ergeben wird.

### 9.2.3. Konzertierte, nucleophile und ET-Pfade in polaren Cycloadditionsreaktionen

Ionische VB-Strukturen spielen eine zentrale Rolle in polaren Cycloadditionen, wie sie durch die Arbeitsgruppen von Huisgen und Sauer<sup>[107]</sup> intensiv untersucht worden sind, wobei die Regeln der Orbitalsymmetrie und deren scheinbare Verletzungen von besonderem Interesse waren. Betrachten wir die Diels-Alder-Reaktionen von Dien-Dienophil-Paaren mit unterschiedlichen Donor-Acceptor-Eigenschaften, mit denen sich Sustmann et al.<sup>[108]</sup> befaßt haben. Abbildung 44 a zeigt das auf Abbildung 17 basierende VBCMD, erweitert um den CT-Zustand  $\Phi_{CT}$ . Für ein Paar aus Dien und Dienophil, in dem die Donor-Acceptor-Fähigkeiten nur schwach bis mittelmäßig ausgeprägt sind, liegt der CT-Zustand deutlich höher als die HL-Strukturen. Da die Mischung des CT-Zustands mit der resonanten HL-Struktur erlaubt ist (siehe Regel 7), kommt es zur Bildung eines polaren Übergangszustands. Die VB-Struktur des CT-Zustands läßt sich als resonante Mischung der VB-Strukturen **43a** und **43b** (Schema 24) beschreiben, woraus deutlich wird, daß das Ionenpaar pericyclisch gebunden ist, solange die Bindungsbildung annähernd synchron verläuft.

Abbildung 44 b gilt für Reaktionen, in denen das Dien ein sehr guter Donor und das Dienophil ein sehr guter Acceptor ist und die synchrone Bindungsbildung beibehalten wird. In diesem Fall liegt der CT-Zustand auf der Reaktantenseite energetisch sehr günstig, und Solvation wird zu seinem Absinken unter die HL-Kurven führen. Die CT-Konfigura-

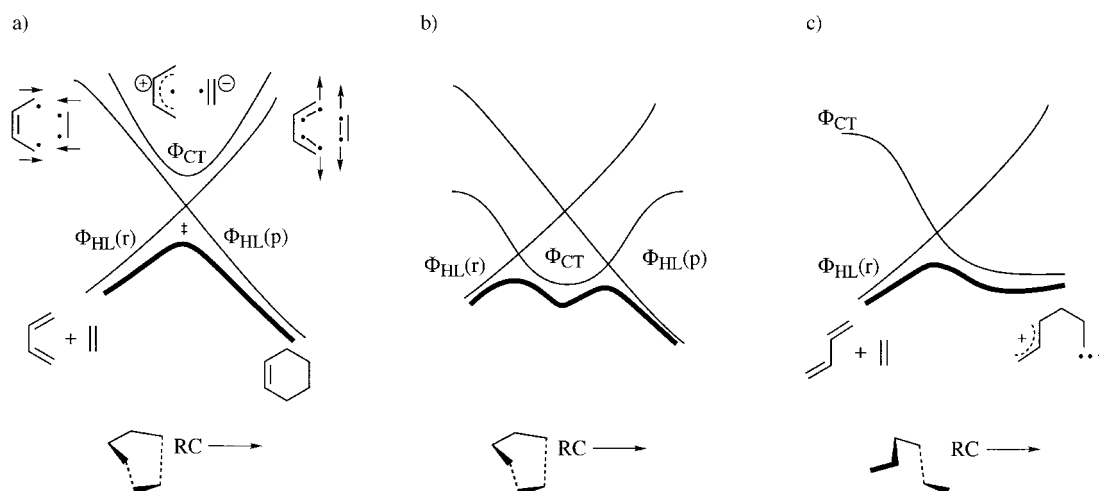
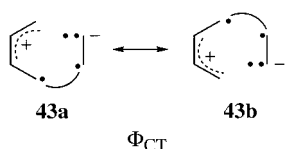


Abbildung 44. VBCMDs für Diels-Alder-Reaktionen. a) Eine unpolare Situation mit hochliegendem CT-Zustand  $\Phi_{CT}$ . b) Ein polarer Fall, in dem Lösungsmittel-unterstützt die  $\Phi_{CT}$ -Konfiguration unter dem Kreuzungspunkt der HL-Kurven zu liegen kommt. Die Cycloaddition vollzieht sich synchron via ein pericyclisches polares Intermediat. c) Nucleophiler Angriff des Diens auf das Dienophil. Die vermiedene  $\Phi_{CT}$ -Kreuzung hat die offene Form des zwitterionischen Intermediats zur Folge. Bei (a) und (b) beschreibt die Reaktionskoordinate RC die Änderungen an zwei Bindungen, bei (c) nur die an einer Bindung.



Schema 24. VB-Strukturen, deren resonantes Mischen den pericyclischen Ladungszustand einer Cycloaddition von Typ Abbildung 44a, b ergibt.

tion beschreibt hier einen pericyclischen Zwischenzustand, der die Cycloaddition durch Bereitstellung eines niederenergetischen Reaktionspfades erleichtert.

Liegt der CT-Zustand erst einmal unter den HL-Kurven, kann das Intermediat unterschiedliche Strukturen annehmen und so zu unterschiedlichen Mechanismen führen.

Abbildung 44c zeigt das VBCMD für eine Reaktion, in der zwischen Dien und Dienophil zunächst nur eine Bindung gebildet wird. Da der CT-Zustand niedriger liegt als der angeregte Zustand für die synchrone Reaktion, enthält der erste Schritt nur die vermiedene Kreuzung zwischen der HL-Kurve der Reaktanten und der CT-Kurve, ganz ähnlich wie bei einem nucleophilen Angriff des Diens auf das Dienophil. Diese vermiedene Kreuzung wird zum zwitterionischen Intermediat führen, das in einem weiteren Schritt die zweite Bindung schließen kann, wofür die vermiedene Kreuzung zwischen  $\Phi_{CT}$  und  $\Phi_{HL}(p)$  betrachtet werden muß. Alternativ kann das Intermediat auch durch das Lösungsmittel abgefangen werden oder Nebenreaktionen (z.B. Polymerisation) eingehen, die typisch für seinen dipolaren Charakter sind. Analog wie bei der Nucleophil-Elektrophil-Reaktivität (siehe Abbildung 30) wird auch in diesem Fall die Bildung des dipolaren Intermediats mit dem entsprechenden ET-Prozeß<sup>[108c,e]</sup> konkurrieren, wenn die vermiedene Kreuzung in Abbildung 44c entlang einer Koordinate stattfindet, die entweder dem Outer-sphere- oder dem Inner-sphere-Typ wie in Abbildung 30 entspricht. Ganz offensichtlich sorgt die Zugänglichkeit ionischer Strukturen in polaren Cycloadditionen – ganz im Gegensatz zur Diels-Alder-Reaktion – für eine große Vielfalt konkurrierender konzertierter und nichtkonzertierter Reaktionspfade.<sup>[108]</sup>

### 9.3. VBCMDs mit „fremden“ Zuständen als Zwischenzuständen

Bei jeder Reaktion ist neben den angeregten Zuständen, die in den aktiven Bindungen lokalisiert sind, eine Vielzahl „fremder“ angeregter Zustände möglich, bei denen Elektronen in Orbitale angeregt sind, die nicht an den aktiven Bindungen beteiligt sind. Einige dieser fremden Zustände liegen energetisch zu hoch, als daß sie während der Reaktion zugänglich werden könnten, andere dagegen mögen dafür tief genug liegen. Wie bereits erwähnt, ist das Zumischen fremder Zustände eine Möglichkeit zu erklären, warum bei komplexen Molekülen Reaktionen möglich werden, die bei einfachen Analoga nicht gelingen, denn man kann auf diesem Weg energetisch günstige Reaktionspfade identifizieren, über die anderweitig schwierige Transformationen stattfinden. Um die mechanistische Rolle der fremden Zustände zu erhellen, haben wir drei Mechanismen ausgewählt, in denen solche Zustände eine wesentliche Rolle spielen.

#### 9.3.1. Die nucleophile Spaltung von Estern

Abbildung 45 zeigt die Reaktion, in der ein Nucleophil  $X^-$  die C-OR-Bindung eines Esters via ein tetraedrisches Intermediat<sup>[48–50]</sup> spaltet (siehe Abschnitt 7.1.7). Die Strukturen **44** und **45** entsprechen dem Grund- und dem  $\sigma$ -CT-Zustand, die die primären Kurven für die Gesamtreaktion bilden, während **46** einem  $\pi$ -CT-Zustand entspricht. Grund- und  $\sigma$ -CT-Zustand erzeugen aufgrund der hohen Anregungsenergie einen hochliegenden Kreuzungspunkt. Der  $\pi$ -CT-Zustand dagegen kreuzt den Grundzustand bei einer niedrigeren Energie, woraus ein Übergangszustand für die Bildung des tetraedrischen Intermediats **46'** resultiert. Letzteres geht dann Konformationsänderungen ein und spaltet in einem nachfolgenden Schritt die RO-Gruppe ab. Somit erleichtert der  $\pi$ -CT-Zustand den Austausch der  $\sigma$ -Bindungen dadurch, daß er

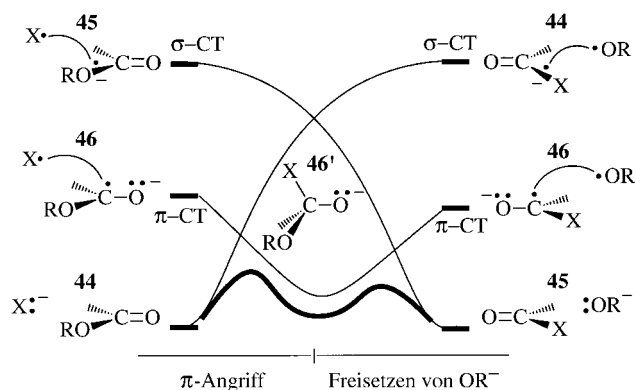


Abbildung 45. VBCMD für die Spaltung eines Esters durch ein Nucleophil  $X^-$  via das tetraedrische Intermediat **46'**. Für Einzelheiten siehe Text.

einen energetisch günstigeren Reaktionspfad zur Verfügung stellt.

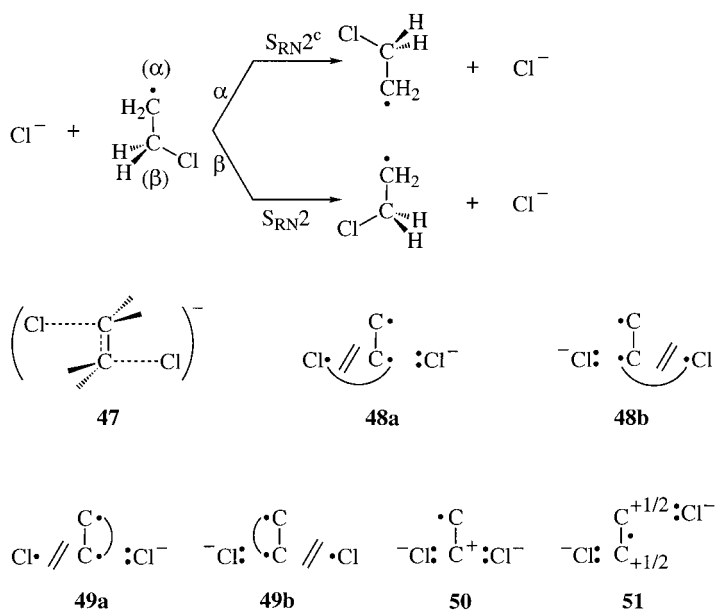
Es ist offensichtlich, daß eine einstufige Reaktion, die über direkten Rückseitenangriff an der C-OR-Bindung erfolgt, eine wesentlich höhere Barriere haben wird, unter anderem auch weil die Unterstützung durch den  $\pi$ -CT-Zustand nicht mehr möglich ist. Man darf aber erwarten, daß der  $\sigma$ -CT-Zustand für Acylhalogenide (z.B. Bromide und Iodide) energetisch nicht so ungünstig und die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Zustände deshalb energetisch ähnlicher sein werden, so daß die vermiedene Kreuzung einen einzigen Übergangszustand und einen synchronen Prozeß generieren wird.<sup>[63]</sup> In solch einem Fall ist eine Konkurrenz zwischen  $\pi$ -Angriff und  $\sigma$ -Rückseitenangriff, wie er von der  $S_N2$ -Reaktion her bekannt ist, zu erwarten. Ähnliche Schlüsse sind für den  $S_NV$ -Mechanismus abgeleitet worden.<sup>[63, 109a]</sup>

Der  $\sigma$ -Rückseitenangriff auf einen Ester oder ein Acylhalogenid wird dann bevorzugt sein, wenn der  $\pi$ -CT-Zustand energetisch deutlich über dem entsprechenden  $\sigma$ -CT-Zustand liegt. Dafür ist allerdings zumindest ein Acyliodid oder die Verwendung eines Katalysators notwendig, der die Bindung zur Abgangsgruppe spezifisch aktiviert, ohne den  $\pi$ -CT-Zustand der Carbonylgruppe wesentlich zu beeinflussen. Reagentien, die hyperkoordinierte Iodverbindungen bilden, könnten als Katalysatoren in Frage kommen. Ein solcher Fall wurde kürzlich experimentell in einer  $S_NV$ -Reaktion von Styryliodonium-Salzen beobachtet.<sup>[109b]</sup>

### 9.3.2. Der $S_{RN}2$ - und der $S_{RN}2^c$ -Mechanismus

Zwischenzustände sind auch in der Lage, Reaktionsmechanismen zu verändern. Ein Beispiel hierfür sind die neuen nucleophilen Substitutionsmechanismen  $S_{RN}2$  und  $S_{RN}2^c$ , die von Zipse im Rahmen seiner „Methylenologie“-Strategie zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit klassischer Reaktionen durch die Anwesenheit eines Radikalzentrums in Nachbarschaft der Reaktionszentren vorgeschlagen wurden.<sup>[9]</sup> Schema 25 zeigt diese Mechanismen für die Identitätsreaktionen des  $\beta$ -Chlorethylradikals, in dem der Cl-Austausch durch Angriff in der  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Position möglich ist. Von Zipse wurde gefunden,<sup>[9]</sup> daß der  $S_{RN}2$ -Mechanismus einer einstufigen Reaktion entspricht, deren Übergangszustand dem der analogen  $S_N2$ -Reaktion zwischen  $Cl^-$  und

Ethylchlorid sehr ähnlich ist. Trotz dieser Ähnlichkeit ist allerdings die  $S_{RN}2$ -Barriere ca. 11 kcal mol<sup>-1</sup> niedriger als die  $S_N2$ -Barriere. Noch interessanter sind die Resultate einer neuen Studie von Zipse,<sup>[110]</sup> in der – angeregt durch Arbeiten über das VBCMD-Modell – für die  $S_{RN}2^c$ -Reaktion ein schrittweiser Mechanismus über die  $C_{2h}$ -symmetrische Zwischenstufe **47** vorhergesagt wird, die 3 kcal mol<sup>-1</sup> unter dem  $S_{RN}2$ -Übergangszustand liegt. Das benachbarte Radikalzentrum erniedrigt also einerseits die Barriere für den  $Cl^-$ -Austausch erheblich und führt andererseits zum Auftreten einer neuartigen Zwischenstufe.



Schema 25. Die Identitätsreaktionen zwischen  $Cl^-$  und dem  $\beta$ -Chlorethylradikal sowie für das Verständnis der Mechanismen wichtige Strukturen.

Der Einfluß des Radikalzentrums läßt sich anhand der VB-Strukturen **48** und **49** erklären, die den angeregten Zuständen für diesen Prozeß entsprechen. So sind **48a** und **48b** die normalen CT-Zustände, die aus dem Ladungstransfer vom angreifenden  $Cl^-$  auf die C-Cl-Bindung und gleichzeitiger Spinpaarung über die intermolekulare Cl-C-Bindung resultieren. Es gibt in diesem System jedoch einen alternativen Weg, die Spins zu paaren, bei dem Zustände mit weit niedrigerer Anregungsenergie resultieren. Diese Alternative ist in den Strukturen **49a** und **49b** formuliert, in denen die Spins entlang der intramolekularen  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindung gekoppelt sind. Die resultierenden Zustände sind energetisch günstiger als die normalen angeregten Zustände **48**. Somit wird die resonante Kombination aus **49a** und **49b** einen niedrigliegenden Zwischenzustand ergeben, dessen Kurve die primären Kurven schneidet.

Abbildung 46 zeigt die VBCMDs für beide Mechanismen, die jeweils neben den zwei primären Kurven, die identisch sind mit denen der klassischen  $S_N2$ -Reaktion, noch eine niedrigliegende Zwischenzustandskurve aufweisen. Nach den Berechnungen von Zipse<sup>[110]</sup> ist der vertikale Abstand zur Zwischenzustandskurve weniger als die Hälfte der Anregungsenergie der primären Kurven. Es ist das Einmischen dieses Zwischenzustands, mit dem die im Vergleich zur  $S_N2$ -

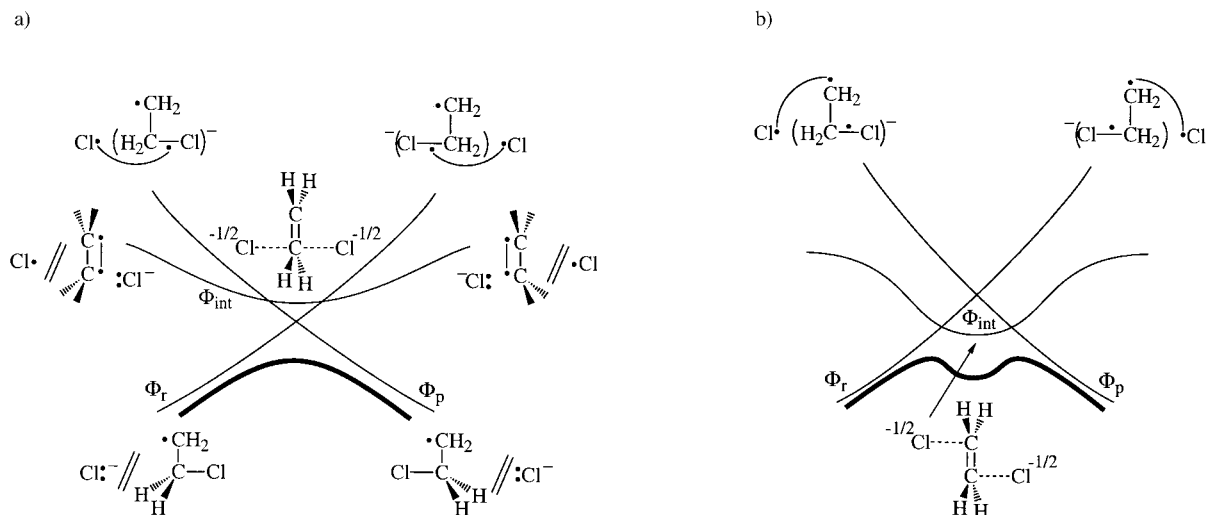


Abbildung 46. VBCMDs für die Mechanismen S<sub>RN2</sub> (a) und S<sub>RN2c</sub> (b) der Reaktion des Chlorid-Ions mit dem  $\beta$ -Chlorethylradikal.  $\Phi_r$ ,  $\Phi_p$  = Reaktant- bzw. Produktzustand,  $\Phi_{Cl}$  = Zwischenzustand.

Reaktion wesentlich günstigere Energetik der S<sub>RN2</sub>- und S<sub>RN2c</sub>-Mechanismen erklärt werden kann.

Der Unterschied zwischen S<sub>RN2</sub>- und S<sub>RN2c</sub>-Mechanismus besteht in der Beziehung zwischen der Zwischenzustands- und den primären Kurven. Die Platzierung der ersteren in Abbildung 46 basiert auf der Analyse der Spin- und Ladungsverteilung von Zipse.<sup>[9, 110]</sup> Der Kreuzungspunkt der primären Kurven liegt für den S<sub>RN2</sub>-Mechanismus niedriger, da die in Schema 25 als **50** dargestellte Drei-Ionen-Struktur die elektrostatischen Wechselwirkungen besser optimieren kann als die entsprechende Struktur **51** für den S<sub>RN2c</sub>-Mechanismus. Ein solcher Effekt würde durch die intrinsisch etwas höhere Stabilität der Zwischenzustandsstruktur im S<sub>RN2c</sub>-Fall noch verstärkt werden. Somit könnte der Kreuzungspunkt der primären Kurven für den S<sub>RN2</sub>-Mechanismus wie in Abbildung 46a dargestellt deutlich unter der Zwischenzustandskurve liegen, während für die S<sub>RN2c</sub>-Reaktion entsprechend Abbildung 46b das Gegenteil gelten würde. Tatsächlich weisen die berechneten<sup>[110]</sup> C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> -Abstände, die Ladungsentwicklung in der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Einheit und die Spindichtevertellung an den Chloratomen darauf hin, daß der S<sub>RN2c</sub>-Mechanismus eine stufenweise Reaktion beschreibt.

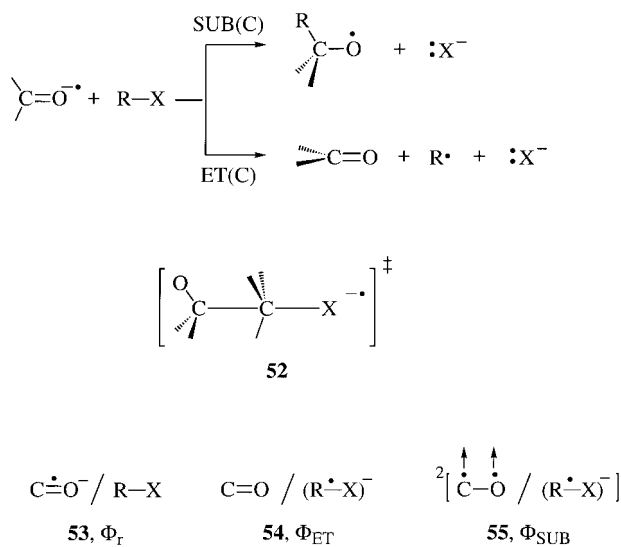
Ganz eindeutig ist der Zwischenzustand **49** (Schema 25) die wichtigste Größe, die die intrinsischen Barrieren für den Cl<sup>-</sup>-Austausch gemäß dem S<sub>RN2</sub>- oder S<sub>RN2c</sub>-Mechanismus beeinflusst. Die Einführung eines Radikalzentrums neben dem Reaktionszentrum ist somit eine neuartige Strategie zur Bereitstellung eines energetisch günstigen Reaktionspfades über Zwischenstufen.<sup>[9, 111]</sup> Weiterhin könnten unterschiedliche Substitutionsmuster zu einer mechanistischen Vielfalt führen – z. B. auch über **50** und **51** (Schema 25) zu radikal-kationischen Zwischenzuständen, wie sie in Gieses Mechanismus für den radikalinduzierten DNA-Strangbruch vorkommen.<sup>[112]</sup>

### 9.3.3. Mechanismuswechsel und verwobene Mechanismen

Ein interessanter Effekt von Zwischenzuständen kann beobachtet werden, wenn zwei Mechanismen einen Satz von VB-Strukturen teilen, die sich entlang den Trajektorien der

beiden Mechanismen mischen. Die konkurrierenden Mechanismen werden in solch einer Situation miteinander verwoben sein, und es ist zu erwarten, daß innerhalb einer Serie von Reaktanten mit geeigneten Substituenten ein Mechanismuswechsel auftritt, während sich die Geometrie der entsprechenden Übergangszustände kontinuierlich ändert.

Dieses Phänomen wurde kürzlich<sup>[92c, 113]</sup> bei der Untersuchung der Reaktivität von Ketyl-Radikalanionen gegenüber Alkylhalogeniden entdeckt. Wie in Schema 26 dargestellt, können die Reaktanten über isostrukturelle Übergangszustände (**52**) entweder C-Alkylierung (SUB(C)) oder



Schema 26. Zwei mechanistische Alternativen (über isostrukturelle Übergangszustände) bei der Reaktion von Ketyl-Radikalanionen mit Alkylhalogeniden und wichtige VB-Strukturen.

dissoziativen Elektronentransfer (ET(C)) eingehen. Die wichtigsten VB-Strukturen sind **53**–**55**. Das Ausmaß der Mischung von  $\Phi_r$  mit  $\Phi_{ET}$  wird durch die Überlappung zwischen  $\pi_{\text{CO}}^*$  und  $\sigma_{\text{CX}}^*$  bestimmt (siehe Schema 20), die in einer C-C-X-Struktur optimal ist. In dieser Struktur mischt sich jedoch auch  $\Phi_{SUB}$  mit  $\Phi_r$  und  $\Phi_{ET}$ . Somit kommt es zur

Vermischung aller drei Konfigurationen entlang der C-C-X-Trajektorie. Die resultierenden Spezies werden deshalb im Prinzip eine ganze Reihe von elektronischen Strukturen aufweisen, die zwei Extremfälle und eine dazwischenliegende Grauzone beinhalten.

Die in Abbildung 47 gezeigten Extremfälle erwachsen aus der vermiedenen Kreuzung von  $\Phi_r$  mit entweder  $\Phi_{ET}$  oder  $\Phi_{SUB}$ . Abbildung 47a zeigt die vermiedene  $\Phi_r$ - $\Phi_{ET}$ -Kreuzung,

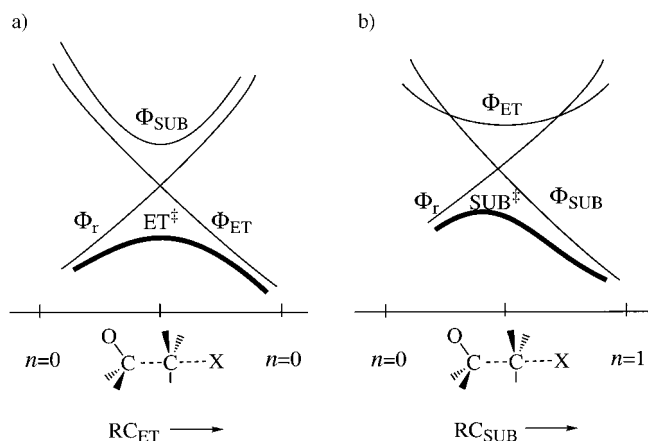


Abbildung 47. Die unterschiedlichen Mechanismen einer Reaktion zwischen Ketyl-Radikalanionen und Alkylhalogeniden: a) Ein ET-Mechanismus bei vermiedener  $\Phi_r$ - $\Phi_{ET}$ -Kreuzung; b) ein C-Alkylierungsmechanismus, SUB(C), bei vermiedener  $\Phi_r$ - $\Phi_{SUB}$ -Kreuzung. In jedem Fall mischt die jeweils nicht an der Kreuzung beteiligte dritte Struktur in den Übergangszustand und führt so zu verwobenen Mechanismen.  $n$  = C-C-Bindungsgrad.

die zu einem ET-Übergangszustand mit C-C-X-Struktur (erforderlich nach der  $\pi_{CO}^*-\sigma_{CX}^*$ -Auswahlregel in Schema 20) führt. Die  $\Phi_{SUB}$ -Konfiguration dient als ein Zwischenzustand, der in den ET-Übergangszustand ( $ET^+$ ) mischt und diesen mit etwas Substitutionscharakter versieht. Über den Übergangszustand hinaus zieht sich die C-C-Bindung zurück und führt somit zu dissoziierten ET-Produkten. Der in Abbildung 47b gezeigte andere Extremfall ist eine vermiedene  $\Phi_r$ - $\Phi_{SUB}$ -Kreuzung, die zu einem SUB(C)-Übergangszustand ( $SUB^+$ ) führt. Nun ist  $\Phi_{ET}$  die Zwischenzustandskurve, die in den SUB(C)-Übergangszustand mischt und diesem etwas ET-Charakter verleiht. Somit läßt sich die C-C-X-Struktur als Mischung der VB-Strukturen der beiden mechanistischen Extremfälle beschreiben, und die Mechanismen „leihen“ sich Eigenschaften voneinander und sind deshalb miteinander verwoben.

Die Konsequenzen dieser verwobenen Natur werden in Abbildung 48, die aus einer neueren theoretischen Studie von Sastry et al.<sup>[113a]</sup> entnommen wurde, als ein Mechanismuswechsel mit einer klar definierten Grenzzone deutlich. In der Abbildung ist der C-C-Abstand im C-C-X-Übergangszustand gegen den Parameter  $\alpha$  aufgetragen, der entsprechend Gleichung (15) durch die ET-Anregungsenergie und die

$$\alpha = \frac{G_{ET}}{2(G_{ET} - \Delta E_{ET})} \quad (15)$$

Triebkraft der Reaktion definiert ist. Bei guten Donor-Acceptor-Paaren, bei denen der Elektronentransfer sehr exotherm ist, liegt die  $\Phi_{ET}$ -Kurve deutlich unter der  $\Phi_{SUB}$ -

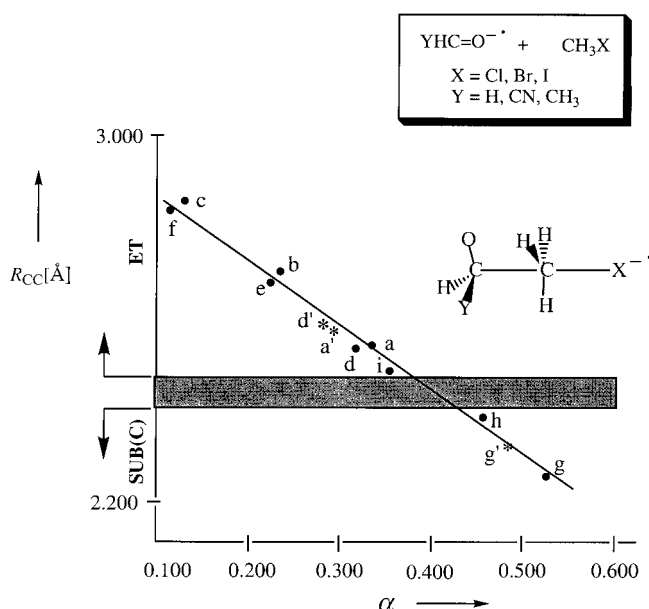


Abbildung 48. Auftragung des C-C-Abstandes gegen den „Frühe“-Parameter  $\alpha$  [Gl. (15)] für Übergangszustände mit einer Bindung vom C-C-X-Typ, die mit den im Kasten gezeigten Ketyl-Radikalanionen und Alkylhalogeniden erhalten wurden (aus Lit. [113a]). Der Mechanismuswechsel findet im grau gezeichneten Bereich statt. Übergangszustände in der Nähe dieses Bereichs können wegen der Verzweigung der Potentialfläche Mischungen von ET- und SUB(C)-Produkten ergeben.

Kurve, und die vermiedene  $\Phi_r$ - $\Phi_{ET}$ -Kreuzung befindet sich bei größeren C-C-Abständen (kleinerem  $\alpha$ ), was zu einem ET-Übergangszustand führt. Bei schlechter werdendem Donor-Acceptor-Verhältnis und damit weniger exothermem ET-Prozeß übernimmt die  $\Phi_{SUB}$ -Struktur die Hauptrolle, und ihre Kurve kreuzt die  $\Phi_r$ -Kurve bei kürzeren C-C-Abständen (größerem  $\alpha$ ), womit die zugehörige vermiedene Kreuzung einen SUB(C)-Übergangszustand zur Folge hat. Es ist klar ersichtlich, daß sich der C-C-Abstand im C-C-X-Übergangszustand kontinuierlich verringert, während der Mechanismus in einem eng begrenzten Übergangsbereich abrupt vom ET-zum SUB(C)-Typ wechselt.

In der Umgebung des Übergangsbereichs wird wahrscheinlich eine Grenze liegen, an der die drei VB-Strukturen stark vermischt sind, woraus sich das Phänomen verwobener Mechanismen ergibt. Unsere neuere Studie der Reaktion von  $H_2CO^{\bullet-}$  mit  $CH_3Cl$  (Punkt a in Abbildung 48)<sup>[113b]</sup> hat gezeigt, daß der ET-Übergangszustand vom SUB(C)-Tal durch einen flachen Energierücken getrennt ist, der überwunden werden kann, wann immer ausreichend kinetische Energie im System vorhanden ist. In solch einem Fall wird der ET-Übergangszustand ein „Leck“ in Richtung des SUB(C)-Reaktionspfades aufweisen. Wir erwarten, daß es letztendlich zu einer Grenzsituation kommen kann, in der der verwobene Charakter der Mechanismen stark genug ist, daß der die Mechanismen trennende Energierücken verschwindet und eine Verzweigung der Potentialfläche<sup>[114]</sup> auftritt. In einer solchen Grenzsituation wird der Übergangszustand zur Bildung von C-Alkylierungs- wie auch von ET-Produkten führen. Dieses Verhalten sollte vor allem in der Nähe des Übergangsbereichs in Abbildung 48, also z. B. für die Reaktionen des Cyanoformaldehyd-Radikalanions mit  $CH_3I$

(Punkt i)<sup>[113a]</sup> oder mit sekundären Alkylchloriden (nicht gezeigt),<sup>[113c]</sup> zu finden sein. Stereochemische Studien in der Nähe des Übergangsbereichs könnten zu einer besseren Formulierung des Konzepts verwobener Mechanismen führen. Wir warten gespannt auf eine Moleküldynamiksimulation, die die Behauptung, ein einziger Übergangszustand könne zwei verschiedenen Mechanismen dienen, auf ihre Richtigkeit prüft.

#### 9.4. Das VBCMD: ein zentrales Modell, um chemische Reaktivität zu verstehen

Die Tatsache, daß ein Zwischenzustand oder eine VB-Zwischenstruktur eine Transformation via einen niederenergetischen Reaktionspfad erleichtern kann, ist jetzt recht offensichtlich, und die Bedeutung dieser Beobachtung kann kaum überbetont werden. Diese Situation liegt sehr wahrscheinlich in vielen chemischen Reaktionen großer Moleküle vor, in denen mehrere Zwischenzustände niedrig genug liegen, um nahezu jede Transformation zu beeinflussen. Die Anwendung auf metallorganische Reaktivität ist eine offensichtliche Richtung, denn metallorganische Moleküle weisen eine Vielzahl niedrigliegender angeregter Zustände auf, die niederenergetische Prozesse vermitteln können.<sup>[100]</sup> Kreative Ansätze wie Zipses<sup>[9, 110, 111]</sup> Methylenologie-Strategie können genutzt werden, um andere Reaktionen zu bewirken und für diese neue Intermediate zu generieren.

Unter einem anderen allgemeinen Blickwinkel, auf den in dieser Übersicht nicht näher eingegangen wird, führt das VBCMD-Modell zu einer systematischen Begriffsbildung für Reaktionsmechanismen unter Rückgriff auf die am Aufbau des Systems beteiligten VB-Strukturen. Die Elementarprozesse für ein gegebenes Paar von Reaktanten sind durch paarweise vermiedene Kreuzungen innerhalb des VB-Satzes definiert, die die mechanistische Spannweite festlegen, die den Reaktanten zur Verfügung steht.<sup>[115]</sup> Die verbleibenden VB-Strukturen werden als Zwischenzustände dienen, sich mit den Zuständen mischen, die aus den vermiedenen Kreuzungen resultieren, und die jeweiligen Übergangszustände mit ihrem Charakter bereichern. In bestimmten Fällen, in denen unterschiedliche Reaktionen ähnliche Trajektorien aufweisen, kann es, wie bereits besprochen, zu verwobenen Mechanismen kommen, d. h. zu Potentialflächenverzweigungen, an denen ein Übergangszustand zur gemeinsamen kritischen Spezies für zwei Mechanismen wird. In anderen Fällen, in denen sich die Trajektorien deutlich unterscheiden, wird das Einmischen des Zwischenzustands nur dazu führen, daß die Mechanismen elektronische Eigenschaften voneinander „leihen“ können. Dies konnte kürzlich für nucleophile Spaltungen, Protonentransfers und Elektronentransfers von Radikalkationen gezeigt werden.<sup>[62, 115]</sup>

Es ist nun unsere Erwartung, daß sich das VBCMD-Modell durch die Ansammlung ausreichender Fähigkeiten in der VB-Theorie letztendlich zu einem zentralen Konzept für die Diskussion mechanistischer Aspekte chemischer Reaktivität entwickeln könnte.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben hier die grundlegenden Prinzipien von VB-Diagrammen vorgestellt und ihre Anwendung an einer Vielzahl unterschiedlicher Probleme chemischer Reaktivität gezeigt. Die zentrale Idee, daß sich die Kurven der VB-Konfigurationen, die die einem Prozeß inhärente elektronische Reorganisation beschreiben, entlang der Reaktionskoordinate kreuzen und daraus durch resonantes Mischen Barrieren und Zwischenstufen resultieren, ist chemisch einsichtig und ruht auf soliden quantenchemischen Prinzipien.<sup>[5]</sup> Zwei grundlegende Diagramme, das VBSCD in Abbildung 21 und das VBCMD in Abbildung 41, bieten den konsistenten Rahmen, innerhalb dessen für einen chemischen Vorgang Vorhersagen bezüglich Barrierenhöhen, Übergangszustandsstrukturen, der Auswahl an für das System möglichen Reaktionsmechanismen, der Natur reaktiver Zwischenstufen und energetisch günstiger Reaktionspfade möglich sind.<sup>[4, 7]</sup> Die von uns formulierten acht Regeln sollten zusammen mit der Vielzahl an vorgestellten Anwendungen und unseren Vorhersagen dem Leser eine Grundlage und hoffentlich auch eine Motivation dafür liefern, die Ideen auf neue chemische Probleme anzuwenden, die unser Wissen und unsere Vorstellungskraft sicherlich übersteigen werden.

Natürlich gibt es auch Grenzen dieses Modells und Herausforderungen, die in der Zukunft gemeistert werden müssen. Ein schwieriges Problem des VB-Diagrammansatzes ist dessen implizit quantitativer Aspekt. Während beispielsweise quantitative Ausdrücke für die Barrierenhöhe [wie Gl. (8) – (10)] existieren und erfolgreich für Vorhersagen, z. B. bei S<sub>N</sub>2-Reaktionen, genutzt wurden,<sup>[4a-c]</sup> ist es keineswegs einfach, die Faktoren *f* und *B* für andere Reaktionen routinemäßig zu quantifizieren. Es wäre wünschenswert, die Reaktivitätsfaktoren wären so explizit in den Barrierengleichungen enthalten, daß sie eine routinemäßige Abschätzung der Barrierenhöhe ermöglichen. Dies ist sicherlich eine lohnende Aufgabe, doch kann sie eventuell nie auf allgemeiner Grundlage befriedigend gelöst werden.

Eine wesentliche Herausforderung für jedes Reaktivitätsmodell ist sein „Dialog“ mit dem Experiment auf eine Weise, die über alleinige Korrelationen hinaus aus den Daten auch sinnvolle physikalische Informationen erzeugt. Eine einfache Idee, die derzeit untersucht wird, basiert auf dem Konzept der Reaktionsfamilie, das bei Abbildung 40 (Abschnitt 8.2) angesprochen wurde. Eine Familie ist hier eine Serie eng verwandter Reaktionen, für die die Faktoren *f* und *B* identisch sind. Sind diese Parameter erst einmal aus den experimentellen Daten abgeleitet, könnten sie für die Modellierung der Übergangszustände der Reaktionsfamilie eingesetzt werden, was zu einer groben Abschätzung von Übergangszuständen unter realistischen Bedingungen führen könnte. Allerdings werden Kriterien für die Identifizierung wirklicher Reaktionsfamilien noch immer gesucht (eventuell Hamett-Serien), und obwohl die Hilfsmittel für die Modellierung im Prinzip bekannt sind,<sup>[10]</sup> ist es immer noch eine schwierige Aufgabe.

Die Rolle von Zwischenzuständen für die Bereitstellung energetisch günstiger Reaktionspfade für schwierige Reaktionen wurde in Zusammenhang mit organischen Reaktionen

besprochen. Es ist jedoch klar, daß vor allem metallorganische Reaktivitäten mit dieser Methode besser verstanden werden und vorhersagbar sein sollten.<sup>[8, 46, 100]</sup> In dieser Richtung könnten sich künftige Bemühungen als fruchtbar erweisen.

Die Vorstellung von verwobenen Mechanismen (Abschnitt 9.3.3) mit Mechanismuswechseln (siehe Abbildung 48) und dem Grenzfall eines Übergangszustands, der mehreren Mechanismen dient, hat neuartige Aspekte, die im wesentlichen unerforscht sind. Wir erwarten, daß eine ganze Reihe mechanistischer Varianten dieses Verhalten zeigen wird, z. B. die Substitutions- und ET-Mechanismen von Radikationen (Abbildung 48) oder  $S_{RN}2/S_{RN}2^{[9, 110]}$  und deren isoelektronischen mechanistischen Varianten mit radikalkationischen Zwischenzuständen.<sup>[112]</sup> In all diesen Fällen könnte ein einziger Übergangszustand mehr als einem Mechanismus dienen (über eine Gabelung auf der Hyperfläche). Dann müßte auch die mikroskopische Reversibilität als notwendiges Naturgesetz in Frage gestellt werden.

Auch die Photochemie ist ein wichtiges Anwendungsgebiet. VB-Bilder betonen<sup>[116]</sup> die Rolle konischer Durchdringungen als Zerfallskanäle<sup>[117]</sup> in der Chemie angeregter organischer Verbindungen. Eine Analyse der Photochemie von  $S_N2$ -Systemen<sup>[118a]</sup> mit Hilfe von VB-Diagrammen enthüllte einen einfachen Mechanismus für die Bildung konischer Durchdringungen.<sup>[78]</sup> Da die Zwillingszustände  $\Psi^\#$  und  $\Psi^*$  im Bereich der vermiedenen Kreuzung des VBSCD (Abbildung 36) durch resonantes Mischen entarteter VB-Konfigurationen erhalten wurden, sollte eine Deformationsmode existieren, die diesen Bereich in eine konische Durchdringung mit dann entarteten Zwillingszuständen  $\Psi^\#$  und  $\Psi^*$  umwandelt, wodurch es dem angeregten Komplex ermöglicht würde, in den Grundzustand überzugehen. Die Photoprodukte wären somit charakteristisch für die Deformationsmode, die benötigt wird, um aus der vermiedenen Kreuzung eine konische Durchdringung zu machen. Dieses Konzept läßt sich erfolgreich<sup>[78]</sup> auf die CT-Photochemie von  $S_N2$ -Systemen<sup>[118a]</sup> anwenden, sollte aber auch auf andere Reaktionen erweiterbar sein und könnte sich als sehr weitreichend erweisen. Wir untersuchen momentan den Photosolvolyse-Mechanismus<sup>[118b]</sup> mit der Absicht, einen Zusammenhang aufzudecken zwischen der Produktverteilung und der Natur der Deformationsmode, die die Zustände der vermiedenen Kreuzung in Abbildung 5 b in die einer konischen Durchdringung umwandelt.

Die Idee von Zwillingszuständen hat einige interessante Implikationen für die Charakterisierung von Übergangszuständen, denn da die Zwillingszustände  $\Psi^\#$  und  $\Psi^*$  elektronisch verwandt sind, könnte man auch eine geometrische Übereinstimmung oder Verwandtschaft erwarten. Nun ist aber der angeregte Zustand  $\Psi^*$  als im Prinzip gebundener Zustand experimentell zugänglich und könnte so als Quelle spektroskopischer Information über den Übergangszustand  $\Psi^\#$  des thermischen Prozesses dienen. Kandidaten, in denen die geometrische Übereinstimmung der Zustände auftreten könnte, sind starre Systeme. Das von Quast et al.<sup>[118c]</sup> untersuchte Semibullvalenssystem dürfte eine gute Wahl für eine solche Studie sein.

Faßt man alle vorgestellten Aspekte zusammen, so ist der Ansatz, mit VB-Diagrammen zu arbeiten, ein Versuch, Reaktionsprofile aus den zugehörigen Bausteinen zusammen-

zusetzen. Somit hat diese Methode auch das Potential, ein zentrales Konzept für die Wissenschaft von der chemischen Reaktivität zu werden.

*Wir danken A. Pross und P. C. Hiberty für die langjährige Zusammenarbeit sowie H. Köppel und L. S. Cederbaum für aufschlußreiche Diskussionen über vermiedene Kreuzungen. Die Arbeiten wurden durch die Israel Science Foundation, das Lise Meitner-Minerva Center und die Volkswagenstiftung gefördert. Wir danken für die Bereitstellung von Rechenzeit durch die IUCC. Des weiteren danken wir H. Zipse ganz besonders für die Übersetzung dieses Beitrags ins Deutsche und für seine wertvollen Vorschläge während der Abfassung. Die Idee zu dieser Übersicht wurde während eines Aufenthalts von S. Shaik (Lise Meitner-Alexander von Humboldt Senior Award) an der Technischen Universität Berlin geboren. Die Gastfreundschaft und Unterstützung von H. Schwarz werden dankbar anerkannt.*

Eingegangen am 28. Juli 1997,  
veränderte Fassung am 11. Februar 1998 [A247]  
Übersetzt von Prof. Dr. Hendrik Zipse, München

- [1] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3692.
- [2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781.
- [3] Zum Beispiel: a) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 11; b) A. Warshel, R. M. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6218; c) W. T. A. M. van der Lugt, L. J. Osterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6042; d) J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **1974**, 46, 1; e) „Unified Valence Bond Theory of Electronic Structure. Applications“: N. D. Epitotis, *Lect. Notes Chem.* **1983**, 34, 1; f) L. Salem, *Science* **1976**, 191, 822.
- [4] a) S. S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1985**, 15, 197; b) S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1992**; c) S. S. Shaik, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 205; d) S. S. Shaik, P. C. Hiberty in *Theoretical Models for Chemical Bonding*, Vol. 4 (Hrsg.: Z. B. Maksic), Springer, Heidelberg, **1991**, S. 269; e) A. Pross, S. S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 363; f) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1985**, 21, 99; g) A. Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley-Interscience, New York, **1995**; h) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 212; i) A. Pross, D. M. Chipman, *Free Radicals Biol. Med.* **1987**, 3, 55.
- [5] a) P. Maitre, P. C. Hiberty, G. Ohanessian, S. S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4089; b) G. Sini, S. Shaik, P. C. Hiberty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1019; c) G. Sini, S. S. Shaik, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5661; d) G. Sini, G. Ohanessian, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1407; G. Sini, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 772; e) P. Maitre, F. Volatron, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3047; f) P. R. Benneyworth, G. G. Balint-Kurti, M. J. Davis, I. H. Williams, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4346.
- [6] Für neuere Methoden mit guter Genauigkeit siehe z. B.: a) P. C. Hiberty, J. P. Flament, E. Noizet, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 189, 259; P. C. Hiberty, S. Humbel, C. P. Byrman, J. H. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 5969; b) W. A. Goddard III, L. B. Harding, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, 29, 363; A. F. Voter, W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3638; c) J. Verbeek, J. H. Langenberg, C. P. Byrman, J. H. van Lenthe, *TURTLE – an Ab Initio VB/VBSCF/VBCI Program*, Theoretical Chemistry Group, Debye Institute, University of Utrecht, **1993**; J. Verbeek, J. H. van Lenthe, *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, XL, 201; d) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 69, 319; D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 929; e) Y. Mo, Q. Zhang, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8535; Y. Mo, Z. Lin, W. Wu, Q. Zhang, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6469; f) W. Wu, R. McWeeny, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 4826.
- [7] S. S. Shaik in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Vol. C267 (Hrsg.: J. Bertrán, I. G. Csizmadia), Kluwer,



- Dordrecht, **1989**, S. 165; b) S. Shaik, *J. Mol. Liq.* **1994**, *61*, 49; c) S. Shaik, P. C. Hiberty, *Adv. Quantum Chem.* **1995**, *26*, 99.
- [8] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973.
- [9] H. Zipse, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1985; b) H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10773.
- [10] S. S. Shaik, E. Duzy, A. Bartuv, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6574.
- [11] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**, Kap. 4 und 7.
- [12] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
- [13] S. Shaik, P. Maitre, G. Sini, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7861.
- [14] a) D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, D. Danovich, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5715; b) G. Sini, P. Maitre, P. C. Hiberty, S. S. Shaik, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, *229*, 163; c) H. Basch, P. Aped, S. Hoz, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 331.
- [15] T. F. O'Malley, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **1971**, *7*, 223.
- [16] R. A. Ogg, Jr., M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 604.
- [17] S. S. Shaik, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1563.
- [18] H. J. Kim, J. T. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10508, 10528.
- [19] a) P. Delahay, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 40; b) M. J. Blandamer, M. F. Fox, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 59.
- [20] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1227.
- [21] C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7313.
- [22] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938.
- [23] a) H. Feinberg, H. M. Greenblatt, G. Shoham, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 501; b) H. Feinberg, H. M. Greenblatt, V. Behar, C. Gilon, S. Cohen, A. Bino, G. Shoham, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1995**, *51*, 428.
- [24] a) A. Warshel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 284; b) A. Warshel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 5250.
- [25] a) J. M. Tedder, J. C. Walton, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1978**, *16*, 51; b) B. Giese, X. Beyrich-Graf, J. Burger, C. Kesselheim, M. Senn, T. Schäfer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1742.
- [26] Z. Rappoport, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 7.
- [27] A. Sevin, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1845.
- [28] a) H. H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9960; b) J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *278*, 391.
- [29] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [30] H. Yamataka, S. Nagase, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3232.
- [31] a) A. Pross, H. Yamataka, S. Nagase, *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 135; b) M. W. Wong, A. Pross, L. Radom, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 415.
- [32] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 718; D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2665; R. A. Pabon, D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5158.
- [33] F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, A. Venturini, M. A. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1617.
- [34] P. Jungwirth, T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5783.
- [35] Die recht geringe Lokalisierungsenergie des Kations wird der Einfachheit halber vernachlässigt; siehe auch: F. M. Bickelhaupt, R. Hoffmann, R. D. Levine, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8255.
- [36] a) T. P. Begley, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 394; b) H.-W. Park, S.-T. Kim, A. Sancar, J. Deisenhofer, *Science* **1995**, *268*, 1866.
- [37] A. Ioffe, S. Shaik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 2101.
- [38] a) E. T. Seidl, R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3643; b) F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, M. A. Robb, A. Venturini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3322.
- [39] a) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; b) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 2.
- [40] S. Shaik, A. Ioffe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, G. Ohanessian, J.-M. Lefour, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5086.
- [42] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 209.
- [43] D. L. King, D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1973**, *55*, 331.
- [44] a) G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1855; b) G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7139; c) K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science* **1995**, *269*, 1849.
- [45] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3287.
- [46] a) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734; b) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2033; c) Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7815; d) D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6522; e) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393; f) S. Shaik, M. Filatov, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 3835.
- [47] a) C. L. Lasko, R. M. Miller, D. S. Tinti, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 359; b) R. M. Miller, D. S. Tinti, D. A. Case, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2738.
- [48] E. Buncel, S. S. Shaik, I.-H. Um, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1275.
- [49] I. M. Kovach, J. P. Elrod, R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7530.
- [50] D. G. Oakenfull, T. Riley, V. Gold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 385; V. Gold, D. G. Oakenfull, T. Riley, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 515.
- [51] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1227.
- [52] S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305; M. Ishikawa, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3531.
- [53] E. Baciocchi, L. Mandolini, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4035.
- [54] Eine Diskussion der ET-Mechanismen bei Radikationenreaktionen findet sich in: L. Ebersson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4484. Bemerkenswert ist, wie sich die VB-Situationen für diesen Fall und für den in Abbildung 30 dargestellten ET zwischen geschlossenschaligen Reaktanten unterscheiden.
- [55] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1987**.
- [56] a) J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. van der Kerk, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 975; b) Y. Apeloig, O. Merin-Aharoni, D. Danovich, A. Ioffe, S. Shaik, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 387.
- [57] M. Patz, H. Mayr, J. Maruta, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1225.
- [58] H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 992.
- [59] M.-D. Su, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3829.
- [60] A. Pross, R. A. Moss, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4553.
- [61] S. Goldstein, G. Czapski, H. Cohen, D. Meyerstein, S. Shaik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4045.
- [62] S. Shaik, A. C. Reddy, A. Ioffe, J. P. Dinnocenzo, D. Danovich, J. K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3205.
- [63] D. Cohen, R. Bar, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 231.
- [64] S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 363.
- [65] A. Demolliens, O. Eisenstein, P. C. Hiberty, J. M. Lefour, G. Ohanessian, S. S. Shaik, F. Volatron, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5623.
- [66] Siehe den Anhang zu Kapitel 3 in Lit. [4b], S. 128–131.
- [67] L. Ebersson, R. González-Luque, M. Merchán, F. Radner, B. O. Roos, S. Shaik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 463.
- [68] Von Gleichung (8) kann ein Ausdruck abgeleitet werden, der die mikroskopische Reversibilität erhält, allerdings ziemlich komplex ist:
- $$\Delta E^+ = \frac{(f_r + f_p)G_r G_p}{(G_r + G_p)} + 0.5 \Delta E_{rp} + x \Delta E_{rp}^2 - B$$
- $$x = \frac{(1 - f_r - f_p)}{(G_r + G_p)}$$
- Unter Verwendung von Mittelwerten sowohl für  $f$  als auch für  $G$  erhält man:
- $$\Delta E^+ = f_{av} G_{av} + 0.5 \Delta E_{rp} + (0.5 - f_{av}) \frac{\Delta E_{rp}^2}{G_{av}} - B$$
- [69] a) S. S. Shaik, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 201; b) S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4359.
- [70] a) S. S. Shaik, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 96; b) S. S. Shaik, *Isr. J. Chem.* **1985**, *26*, 367.
- [71] G. Sini, Dissertation, Université de Paris-Sud, Orsay, Frankreich, **1991**.

- [72] a) B. D. Wladkowski, J. L. Wilbur, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2471; b) B. D. Wladkowski, K. F. Lim, W. D. Allen, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9136.
- [73] a) J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2438; b) J. Hine, A. M. Dowell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2688; c) J. Hine, C. H. Thomas, S. J. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3886; d) J. Hine, S. J. Ehrenson, W. H. Brader, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2282.
- [74] a) R. F. Hudson, G. Klopman, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1062; V. P. Vitullo, J. Grabowski, S. Sridharan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6463; F. P. Ballistreri, E. MacCarone, A. Mamo, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3364; b) S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6411; A. Halvorsen, J. Songstad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 327; c) C. Eaborn, J. C. Jeffrey, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4266; M. A. Cook, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 389.
- [75] H. Mayr in *Cationic Polymerizations* (Hrsg.: K. Matyjaszewski), Marcel Dekker, New York, **1996**, Kap. 2, S. 51.
- [76] S. S. Shaik, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1446.
- [77] E. Canadell, O. Eisenstein, G. Ohanessian, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4856.
- [78] S. Shaik, A. C. Reddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1631.
- [79] M. N. Glukhovtsev, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2024. Die Barriere für  $X=F$  wird verwendet, um den Wert für  $f$  zu erhalten, der dann für alle anderen Reaktionen übernommen wird.
- [80] G. Ohanessian, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, J.-P. Flament, S. S. Shaik, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2219.
- [81] Hier ist  $B = K_{ab}$  für die beiden entarteten Orbitale  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$ , und die Größe  $\Delta E(\Psi^* \rightarrow \Psi^*)$  in Abbildung 36 wäre  $2K_{ab}$ .
- [82] M. G. Evans, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 614; M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824.
- [83] M. A. Robb, F. Bernardi in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Vol. C267 (Hrsg.: J. Bertrán, I. G. Csizmadia), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 101; F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Vol. C267 (Hrsg.: J. Bertrán, I. G. Csizmadia), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 147.
- [84] a) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682; b) K. N. Houk, J. González, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81; c) B. R. Beno, S. Wilsey, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck. Man beachte, daß im Zewail-Experiment das Diradikal möglicherweise im angeregten Zustand entsteht (K. N. Houk, persönliche Mitteilung).
- [85] B. A. Horn, J. L. Herek, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8755.
- [86] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811; R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 801.
- [87] N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 751; N. D. Epiotis, *Theory of Organic Reactions*, Springer, Berlin, **1978**.
- [88] S. S. Shaik, J. P. Dinnocenzo, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3434.
- [89] L. Ebersson, M. P. Hartshorn, F. Radner, M. Merchán, B. O. Roos, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 176; L. Ebersson, F. Radner, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 312, 802.
- [90] J. P. Dinnocenzo, W. P. Todd, T. R. Simpson, I. R. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2462.
- [91] S. Shaik, A. C. Reddy, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] a) G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3290; b) G. N. Sastry, A. C. Reddy, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1495; c) G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12241.
- [93] N. Kimura, S. Takamuku, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4087; N. Kimura, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2433.
- [94] Dieses System (siehe Lit. [92c]) wurde S. S. während eines Freisemesters an der University of Rochester von J. P. Dinnocenzo vorgeschlagen.
- [95] Dieses System wurde S. S. nach seinem Vortrag auf dem International Symposium of the Volkswagenstiftung on Intra- and Intermolecular Electron Transfer in Berlin, 1996, von M. Schmittel vorgeschlagen.
- [96] a) J. H. Incremona, C. J. Upton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 301; C. J. Upton, J. H. Incremona, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 523; b) B. B. Jarvis, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 924; c) G. G. Maynes, D. E. Applequist, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 856; d) K. J. Shea, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6728; e) M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4293.
- [97] a) Die VBSCD-Auswahlregel beruht auf dem Produkt zweier Wechselwirkungen,  $(\phi_R, \sigma_{CC})$  und  $(\phi_R, \sigma_{CC}^*)$ , und macht somit eine eindeutige Vorhersage. Die Grenzorbital-MO-Theorie sagt dagegen voraus, daß die Summe dieser beiden Wechselwirkungen die Regioselektivität bestimmt. Die Summe verhält sich jedoch bei qualitativen Überlegungen unentschieden. Wenn eine der beiden Wechselwirkungen wichtiger ist als die andere, ist es nicht einfach zu entscheiden, welche dies sein würde (siehe Lit. [90]). b) M. Schmittel, C. Wöhrl, I. Bonn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1031.
- [98] S. Shaik in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III), Wiley, Chichester, **1998**, 3143–3159.
- [99] G. L. Fox, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 298.
- [100] a) D. Danovich, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1773; b) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193.
- [101] A. Warshel, A. Papazyan, P. A. Kollman, *Science* **1995**, *269*, 102; W. W. Cleland, M. M. Kreevoy, *Science* **1995**, *269*, 104; P. A. Frey, *Science* **1995**, *269*, 104.
- [102] B. S. Ault, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *15*, 103. Die matrixisolierten Wasserstoffdihalogen-Anionen  $\text{XHX}^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sind vollständig oder fast zentrosymmetrisch. Der Einfluß des Gegenions ist jedoch nicht klar. Unsere theoretischen Ergebnisse (QCISD/6-311 +  $G(3p,3d)$ ) sagen für  $\text{ClHCl}^-$  zwei Minima mit einer sehr niedrigen Barriere voraus.
- [103] Prinzipiell ähnliche Ergebnisse haben unsere Berechnungen mit der in Lit. [6a,b] beschriebenen BOVB-Theorie ergeben.
- [104] Diese Resonanzenergie unterscheidet sich vom  $B$ -Wert für das entsprechende VBSCD, der relativ zu einer Lewis-Referenzstruktur zu 32 kcal mol $^{-1}$  abgeschätzt wurde.<sup>[71, 78]</sup>
- [105] a) R. J. P. Corriu, M. Henner, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 1; b) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
- [106] S. Harder, A. Streitwieser, J. T. Petty, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3253.
- [107] a) R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 117, 199; b) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779.
- [108] a) R. Sustmann, M. Rogge, U. Nüchter, H. Bandmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1647; b) R. Sustmann, M. Rogge, U. Nüchter, J. Harvey, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1665; c) M. Rese, M. Dern, K. Lücking, R. Sustmann, *Liebigs Ann.* **1995**, 1139; d) R. Sustmann, M. Rogge, U. Nüchter, H. Bandmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1657; e) K. Lücking, M. Rese, R. Sustmann, *Liebigs Ann.* **1995**, 1129.
- [109] a) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5961. Es sei angemerkt, daß die hohe Barriere für den  $\pi$ -Angriff am substituierten Kohlenstoffatom in Lit. [63] analysiert wurde. Diese höhere  $\pi$ -Barriere gibt letztlich den Ausschlag für die Bevorzugung des  $\text{S}_\text{N}2$ -artigen Angriffs. b) T. Okuyama, M. Ochiai, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4785.
- [110] H. Zipse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2691.
- [111] H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1087, 2889; H. Zipse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1797.
- [112] B. Giese, X. Beyrich-Graf, J. Burger, C. Kesselheim, M. Senn, T. Schäfer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1742.
- [113] a) G. N. Sastry, D. Danovich, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1098; b) S. Shaik, D. Danovich, G. N. Sastry, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9237; c) G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2131.
- [114] H. B. Schlegel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1569; P. Valtazanos, K. Ruedenberg, *Theor. Chim. Acta* **1986**, *69*, 281.
- [115] A. C. Reddy, D. Danovich, A. Ioffe, S. Shaik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1525.
- [116] F. Bernardi, M. Olivucci, M. Robb, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 265.
- [117] U. Manthe, H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1669.
- [118] a) D. M. Cyr, G. A. Bishea, M. G. Scranton, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5911; b) M. Lipson, A. A. Deniz, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2992; c) H. Quast, K. Knoll, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1047.