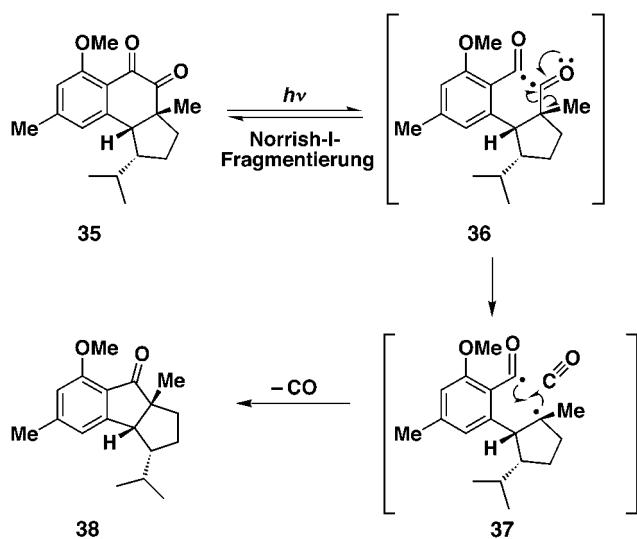


Die in dieser und der vorangegangenen Zuschrift<sup>[1]</sup> beschriebene Chemie demonstriert die Leistungsfähigkeit der inter- und intramolekularen Abfangreaktion von photochemisch erzeugten Hydroxy-*o*-chinodimethanen zum Aufbau



Schema 6. Vorgeschlagener Mechanismus für die photochemisch induzierte Zersetzung von 35 zu 38.

komplexer Moleküle. Ferner ist zu erwarten, dass die vorgestellten praktischen und effizienten Totalsynthesen der Haemigerane und ihrer Analoga chemisch-biologische Studien dieser seltenen<sup>[7]</sup> und daher kaum untersuchten Meeresnaturstoffe erleichtern werden.

Eingegangen am 7. Juni 2001 [Z17244]

- [1] K. C. Nicolaou, D. Gray, J. Tae, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3787–3790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3675–3678, vorangehende Zuschrift.
- [2] K. D. Wellington, R. C. Cambie, P. S. Rutledge, P. R. Bergquist, *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 79–85.
- [3] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, *19*, 1081–1082.
- [4] Für kürzlich erschienene Untersuchungen zur Norrish-I-Reaktion und weitere Literaturstellen siehe: E. W.-G. Diau, C. Kötting, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 273–293; E. W.-G. Diau, C. Kötting, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 294–309.
- [5] K. Krohn, S. Bernhard, U. Floerke, N. Hayat, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3218–3222.
- [6] E. Santaniello, F. Ponti, A. Manzocchi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2655–2656.
- [7] Wir danken Professor P. S. Rutledge und Professor R. C. Cambie, dass sie uns über die Seltenheit dieser Verbindungen informiert haben. Offensichtlich sind die geringen Mengen der ursprünglich isolierten Verbindungen aufgebraucht.

## Der Einfluss eines Ammoniaküberschusses auf den Mechanismus der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak – eine Ab-initio-Moleküldynamik-Untersuchung\*\*

Silke Reinhardt, Christel M. Marian\* und Irmgard Frank

Die Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak wird seit langem genutzt. Bereits 1921 wurde BN durch Ammonolyse von Bortrichlorid in flüssigem Ammoniak und Erhitzen des Primärprodukts hergestellt.<sup>[1]</sup> Heute wird die Reaktion von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{NH}_3$  für die Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) von hexagonalem und amorphem Bornitrid eingesetzt.<sup>[2]</sup>

Zur Aufklärung der Vorgänge während der CVD von BN untersuchten Reinhardt et al. kürzlich den energetischen Verlauf der Gasphasenreaktion von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{NH}_3$ .<sup>[3]</sup> Sie konnten zeigen, dass die Substitution eines ersten Chloratoms von  $\text{BCl}_3$  in der Gasphase in zwei Schritten abläuft (Abbildung 1): Der Bildung eines  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukts im ersten Schritt folgt die Eliminierung von Chlorwasserstoff, die zum Produkt Aminodichlorboran führt. Im Unterschied zur Adduktbildung verläuft die HCl-Abspaltung über einen Übergangszustand, der energetisch  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  über den Edukten liegt, während die Energiedifferenz zum Addukt  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Die beiden Folgesubstitutionen verlaufen nach dem gleichen Mechanismus. Die Barrieren werden jedoch mit abnehmenden Chlorgehalt kleiner, und die Reaktionswärmen nehmen ab. Aufgrund ihres hoch liegenden Übergangszustands ist die erste Chlorsubstitution der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und es ist zu erwarten, dass die Reaktion zu BN erst bei höheren Temperaturen abläuft. Es ist jedoch bekannt, dass die Ammonolyse von  $\text{BCl}_3$  in der kondensierten Phase spontan und bei niedrigen Temperaturen erfolgt und sehr exotherm ist.<sup>[1]</sup> Es kann daher angenommen werden, dass zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Moleküle den energetischen Verlauf und den Mechanismus der Reaktion stark beeinflussen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. C. M. Marian

GMD Forschungszentrum Informationstechnik GmbH  
Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen (SCAI)  
Schloss Birlinghoven, 53754 St. Augustin (Deutschland)  
Fax: (+49) 2241-142656  
E-mail: christel.marian@gmd.de

S. Reinhardt  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Universität Bonn  
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)

Dr. I. Frank  
Institut für Physikalische Chemie  
Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Mauro Boero vom Joint Research Center for Atom Technology, Tsukuba (Japan), für die Nachoptimierung der Martins-Troullier-Pseudopotentiale für Bor und Chlor sowie dem John-von-Neumann-Institut für Computing, Jülich, für die Bereitstellung von Rechenzeit.

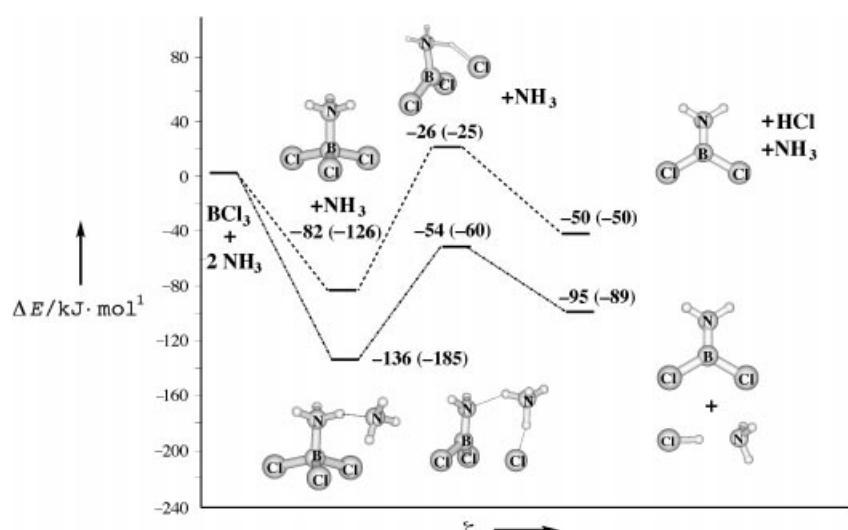


Abbildung 1. Energieverlauf der Gasphasenreaktion von Bortrichlorid mit einem (obere Kurve) und zwei Ammoniakmolekülen (untere Kurve), berechnet mit dem BLYP-Dichtefunktional (RI-MP2-Werte in Klammern).  $\zeta$  = Reaktionskoordinate.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss weiterer Ammoniakmoleküle auf den Mechanismus und den energetischen Verlauf einer ersten Chlorsubstitution zu untersuchen. Zeitunabhängige RI-MP2-Rechnungen (siehe *Rechenmethoden*) ergaben, dass die Barriere der Gasphasenreaktion abgesenkt wird, wenn mit einem zusätzlichen  $\text{NH}_3$ -Molekül ein sechsgliedriger Übergangszustand gebildet wird (Abbildung 1). Bezogen auf das Addukt ist diese Barriere jedoch immer noch hoch ( $125 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Darüber hinaus wird die Produktseite der Reaktion nur leicht durch ein einziges  $\text{NH}_3$ -Molekül stabilisiert. Da Solvensmoleküle an dieser Reaktion aktiv beteiligt sind, kann der Einfluss eines  $\text{NH}_3$ -Überschusses nicht durch ein Kontinuummodell beschrieben werden. Stattdessen werden Bindungsbrüche und -bildungen im System mit einer Moleküldynamik-Methode untersucht, die eine vollständige quantenchemische Beschreibung der Solvensmoleküle ermöglicht. Wir haben dazu die Car-Parrinello-Moleküldynamik(CPMD)-Methode genutzt, die periodische Randbedingungen nutzt und ein numerisch sehr effizientes Ab-initio-MD-Verfahren ist.<sup>[4-6]</sup>

Unsere Simulationen deuten auf einen Reaktionsmechanismus, der stark vom zweistufigen Mechanismus in der Gasphase abweicht. Mit  $\text{NH}_3$  im Überschuss verläuft die Substitution eines Chloridions von  $\text{BCl}_3$  gegen eine Aminogruppe in drei Schritten (Abbildung 2): 1) Bildung eines  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Ad-

duks, 2) Protonentransfer zu einem Solvensmolekül sowie Bildung eines salzhähnlichen Intermediats und 3) Produktbildung durch Eliminierung eines Chloridions. Das entstandene Ammoniumchlorid wird durch weitere  $\text{NH}_3$ -Moleküle solvatisiert. Der ionische Charakter des salzhähnlichen Intermediats wird durch eine Analyse der lokalisierten Orbitale (Wannier-Orbitale) bestätigt (Abbildung 3): Das ursprünglich bindende Elektronenpaar zwischen N und H ist nun ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom; das Proton wurde dabei auf ein  $\text{NH}_3$ -Molekül übertragen. Gleichermaßen liefert die heterolytische Spaltung der B-Cl-Bindung ein Chloridion.

Um den energetischen Verlauf der Reaktion zu untersuchen, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: a) die Analyse der Reaktionszeiten während der Simulation oder b) die Ermittlung eines Minimumenergiepfades entlang der Trajektorie (Reaktionskoordinate). Der erste Ansatz liefert Informationen über die Freie-Energie-Barriere, die in einer wirklichen Probe überschritten werden muss. Der Minimumenergiepfad kann mit Resultaten aus statischen Rechnungen verglichen werden.

Wir haben CPMD-Rechnungen für drei Startgeometrien bei sieben Temperaturen zwischen 200 und 700 K durchgeführt. Der Reaktionsmechanismus bleibt in allen Fällen gleich. Bei 200 K ist die Reaktion innerhalb von 10.1 ps

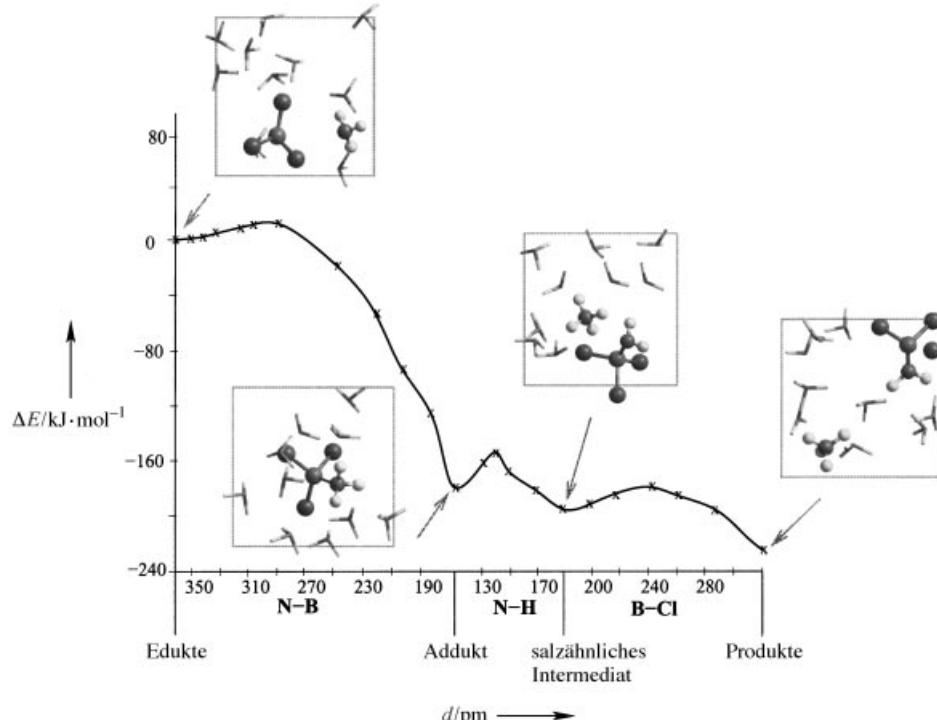


Abbildung 2. Mechanismus und Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen der Reaktion eines  $\text{BCl}_3$ -Moleküls mit elf  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Die Reaktion verläuft in drei Schritten: 1. Bildung eines Adduktkomplexes ( $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3 + 10\text{NH}_3$ ); 2. Eliminierung eines Protons unter Bildung eines salzhähnlichen Intermediats ( $[\text{NH}_4^+][\text{BCl}_3\text{NH}_2^-] + 10\text{NH}_3$ ); 3. Bildung der Produkte ( $\text{BCl}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{NH}_3$ ) durch Abspaltung eines Chloridions.

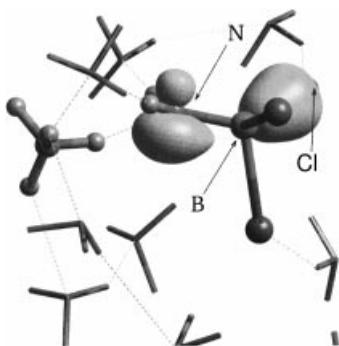


Abbildung 3. Wannier-Orbitale des salzhähnlichen Intermediats: Das Elektronenpaar, das die N-H-Bindung bildete, verbleibt als freies Elektronenpaar am Stickstoffatom. Das Elektronenpaar der B-Cl-Bindung ist in Richtung des Chloratoms polarisiert und wird das salzhähnliche Intermediat zusammen mit dem Chloratom verlassen.

beendet und bei 300 K innerhalb von 8.1 ps. Bei Temperaturen von 400 K und darüber verläuft sie immer in weniger als 4.4 ps. Die Statistik reicht nicht aus, um den Verlauf der Freien Energie während der Reaktion zu bestimmen. Es ist jedoch klar, dass die Barriere einer Reaktion, die im Picosekundenbereich abläuft, sehr klein sein muss.

Für den Vergleich mit den Resultaten aus statischen Rechnungen haben wir einen Minimumenergielpfad unter Zwangsbedingungen (constrained minimum energy path, CMEP) in drei Schritten bestimmt: 1) schrittweise Annäherung eines NH<sub>3</sub>-Moleküls an BCl<sub>3</sub>, zur Bildung des Addukts, 2) sukzessive Vergrößerung des N-H-Abstands und 3) schrittweises Verlängern der Cl-B-Bindung. Das berechnete Reaktionsprofil ist in Abbildung 2 gezeigt. Bei der gesamten Reaktion werden 219 kJ mol<sup>-1</sup> freigesetzt. Das sind 169 kJ mol<sup>-1</sup> mehr als in der Gasphasenreaktion.<sup>[3]</sup> Dabei ist eine eventuell anfallende Kristallisierungsenergie für NH<sub>4</sub>Cl noch nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Energiewerte sollten nicht überbewertet werden: Erstens wird der in Lösung wichtige Entropiebeitrag in einer solchen Rechnung vernachlässigt. Zweitens führt die Definition einer Reaktionskoordinate über interne Koordinaten des Systems nicht unbedingt zum optimalen Reaktionspfad. Mit Ammoniak im Überschuss ist jeder einzelne Schritt der BCl<sub>3</sub>-Aminierung exotherm. Anders als die Gasphasenreaktion verläuft die Adduktbildung über einen Übergangszustand. Es ist anzunehmen, dass diese niedrige Barriere eine Folge des Herauslösens des angreifenden NH<sub>3</sub>-Moleküls aus dem Ammoniakverbund ist. Ebenso erfordert der Protonentransfer und die Chloridabspaltung das Überschreiten einer Reaktionsbarriere. Der Vergleich der Energieprofile in den Abbildungen 1 und 2 zeigt, dass der Dreischrittmechanismus einen schnelleren Reaktionsverlauf ermöglicht.

Nach unserer Kenntnis ist der hier diskutierte alternative Mechanismus der Reaktion von BCl<sub>3</sub> mit NH<sub>3</sub> noch nicht bekannt. Er kann aber einfach interpretiert werden: Das Lewis-Addukt H<sub>3</sub>N·BCl<sub>3</sub> mit einem vierfach koordinierten Stickstoffatom ist in flüssigem NH<sub>3</sub> eine Brønsted-Säure. Es spaltet ein Proton ab, das mit einem Solvensmolekül direkt ein Ammonium bildet. Das daraus resultierende Anion ist instabil und eliminiert ein Chloridion unter Bildung von neutralem und stabilem BCl<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

## Rechenmethoden

Alle statischen Rechnungen wurden mit einem Valenz-Tripel-Zeta-Basisatz mit einer Polarisationsfunktion (TZVP) durchgeführt. Für die Resolution-of-identity(RI)-Näherung der Zweielektronenintegrale wurden die zugehörigen Hilfsbasisssätze benutzt.<sup>[7-9]</sup> Die Strukturen und Energien wurden mit Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung in der RI-Näherung (RI-MP2)<sup>[10]</sup> unter Benutzung der Programme TURBOMOLE 5.1<sup>[11, 12]</sup> und ef.x<sup>[13]</sup> bestimmt. Für die Simulationen wurde das Car-Parrinello-Molecular-Dynamics-Programm, Version 3.0h<sup>[14]</sup> unter Verwendung des Becke(88)-Austausch- und des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktionalen (BLYP)<sup>[15, 16]</sup> eingesetzt. Zur Abschätzung der Verlässlichkeit unterschiedlicher Nicht-Hybrid-Dichtefunktionalen (SVWN, BLYP, HCTH, PBE) wurden relative Energien stationärer Punkte auf der Potentialhyperfläche (PHF) der Gasphasenreaktion mit Resultaten aus früheren RI-MP2-Rechnungen verglichen.<sup>[3]</sup> Im Vergleich zu den anderen Funktionalen ergab BLYP die beste Übereinstimmung: Die relativen Energien des Übergangszustands und der Produkte bezüglich der Edukte stimmten sehr gut überein ( $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Adduktbildungsenergie wurde jedoch 44 kJ mol<sup>-1</sup> unterschätzt. Ein Fehler dieser Größenordnung ist typisch für die Beschreibung datterer Bindungen mit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden und kann kaum vermieden werden.<sup>[17]</sup> Die Valenzelektronen wurden mit einem Basisatz ebener Wellen mit maximaler Energie von 60 Ry (ca.  $131 \times 10^{-18} \text{ J}$ ) beschrieben. Eine Vergrößerung des Energieabschneideparameters auf 70 Ry (ca.  $153 \times 10^{-18} \text{ J}$ ) hat keine signifikanten Auswirkungen auf die Strukturen und Energien. Die Darstellung der inneren Elektronen gelang mit Troullier-Martins Pseudopotentialen.<sup>[18]</sup> Die Simulationen am mikrokanonischen ( $f(N,V,E)$ ) Ensemble wurden mit einem Zeitschritt von 4 au (0.0968 fs) und einer fiktiven Elektronenmasse von 400 au ( $3.64 \times 10^{-28} \text{ kg}$ ) durchgeführt. Elf NH<sub>3</sub>- und ein BCl<sub>3</sub>-Molekül wurden in einen kubischen Kasten ((7.94 Å)<sup>3</sup>) platziert. Das entspricht einer Dichte von ca. 1 g cm<sup>-3</sup>, die damit der von flüssigem BCl<sub>3</sub> bei 286 K (1.4 g cm<sup>-3</sup>) und der von flüssigem NH<sub>3</sub> bei 240 K (0.7 g cm<sup>-3</sup>) ähnelt. Die willkürlich gewählten Startgeometrien wurden energieoptimiert ( $T=0 \text{ K}$ ), d.h., sie stellen lokale Minima auf der PHF dar. Die anfänglichen Impulse wurden entsprechend einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gewählt. Um die räumliche Verteilung der Elektronen zu untersuchen, wurden delokalisierte Molekülorbitale in lokalisierte Wannier-Funktionen umgewandelt.<sup>[19, 20]</sup>

Eingegangen am 19. April 2001 [Z16960]

- [1] F. Meyer, R. Zappner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, 560.
- [2] R. T. Paine, C. K. Narula, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 73.
- [3] S. Reinhardt, M. Gastreich, C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 955.
- [4] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471.
- [5] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 204.
- [6] M. Parrinello, *Solid State Commun.* **1997**, 102, 107.
- [7] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [8] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* 1997, 331.
- [9] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143.
- [10] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [11] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [12] Die Turbomole-Homepage ist zu finden unter <http://www.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/TheoChem>.
- [13] ef.x: S. Grimme, M. Gleichmann, M. Gastreich, C. M. Marian, Universität Bonn, **1996**.
- [14] CPMD: J. Hutter, P. Ballone, M. Bernasconi, P. Facher, E. Fois, S. Goedecker, M. Parrinello, M. Tuckerman, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, und IBM Research Division, Zürich, **1990 – 1996**.
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [17] R. Ahlrichs, F. Furche, S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 317.
- [18] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993.
- [19] P. L. Silvestrelli, N. Marzari, D. Vanderbilt, M. Parrinello, *Solid State Commun.* **1998**, 107, 7.
- [20] G. Berghold, C. Mundy, A. Romero, J. Hutter, M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 10040.