

SEMIEMPIRISCHE SCF-RECHNUNGEN AN CHLORAMINEN UND CHLORCARBANIONEN;
DER EINFLUSS VON D-ORBITALEN AM CHLOR AUF DIE INVERSIONSBARRIERE
AM STICKSTOFF UND ANION-KOHLNSTOFF

Günter Szeimies

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 9 March 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Der Einfluß eines Substituenten mit unbesetzten, energetisch niedrig liegenden 3d-Orbitalen auf die Höhe der Inversionsbarriere am Aminstickstoff oder Anionkohlenstoff ist qualitativ schwer vorauszusagen. Denkt man sich das inversionsfähige Zentralatom im Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems, den Substituenten mit den unbesetzten 3d-Orbitalen auf der X-Achse und die restlichen beiden symmetrisch zur XZ-Ebene liegend, so kann der pyramidale Grundzustand des Moleküls durch Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Zentralatom mit den 3d-Orbitalen d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ und d_z^2 des Substituenten stabilisiert werden, während im trigonalen Übergangszustand des Inversionsprozesses nur das 3d_{xz}-Orbital des Substituenten die zur Wechselwirkung mit dem 2p_z-Orbital des Stickstoffs oder Kohlenstoffanions nötige Symmetrie besitzt.

Griffith und Roberts (1) sehen in der Äquivalenz der Methylenprotonen von N-Benzyl-N-methylchloramin im NMR selbst bei 270° C eine mögliche Absenkung der Inversionsbarriere des Stickstoffs durch Chlor-3d-Orbitale. Die von mehreren Arbeitsgruppen unabhängig aufgefundene hohe Konfigurationsstabilität des pyramidalen Stickstoffs in N-Chloraziridinen (2,3,4) führten Brois (2) zur völligen

Ablehnung des Konzepts der d-Orbitalresonanzstabilisierung bei diesen Verbindungen.

In der vorliegenden Mitteilung wird versucht, über CNDO/2-Rechnungen (5,6,7,8) den Einfluß von 3d-Chlor-Orbitalen auf die Inversionsbarriere in Chloraminen und Chlorcarbanionen abzugrenzen. Die in der Rechnung verwendeten Parameter finden sich in Tab. 1.

Tab.1: CNDO/2-Input-Parameter (Energie-Einheit Elektronenvolt)

	H	C	N	Cl
$1/2(I_s + A_s)$	7.176	14.051	19.361	16.0
$1/2(I_p + A_p)$	--	5.572	7.316	7.0
$1/2(I_d + A_d)$	--	--	--	0.0
$\beta_{s,p}$	10.0	17.5	20.0	12.0
β_d	--	--	--	6.0
Slater-Exp.	1.2	1.625	1.95	2.033

Die mittleren Ionisierungspotentiale für H, C und N stammen von Pople und Segal (7). Für β_C und β_H ermittelte Wiberg (9) Werte, die die Gleichgewichts-Bindungslängen der C-C-Einfach-, der C=C-Doppelbindung und der C-H-Bindung recht genau wiedergaben. β_N bestimmten wir mit den Werten der Tab. 1 so, daß man die experimentelle C-N-Bindungslänge in Methylamin erhielt. Die Chlor-Parameter der Tab. 1 wurden von P. Santry (10) angegeben. Sie liefern korrekte C-Cl- und N-Cl-Gleichgewichts-Bindungsabstände, wenn man am Chlor nur 3s- und 3p-Orbitale zuläßt (sp-Basissatz). Die Hinzunahme von 3d-Orbitalen verringert, wie wir fanden, den errechneten C-Cl- und N-Cl-Gleichgewichts-Bindungsabstand ein wenig. Diese Verschiebung bleibt gering, wenn für 3s-, 3p- und 3d-Orbitale derselbe Slater-Exponent angenommen wird (nach Lit. 8 als spd-Basissatz bezeichnet). Sie wird gravierender bei Verkleinerung des 3d-Orbital-Exponenten (spd'-Basis-

satz (8)). Tab.2 zeigt am Methylchlorid den Zusammenhang zwischen 3d-Orbital-Exponent am Chlor, dem C-Cl-Gleichgewichts-Bindungsabstand, den Ladungsdichten am Cl und H und dem Dipolmoment; die letzte Zeile gibt die experimentellen Werte.

Tab.2: Variation des Cl-3d-Orbital-Exponenten in Methylchlorid

Basis	Cl-d-Exp.	C-Cl-Abst. (Å)	Ladung Cl	Ladung H	Dipolmoment (Debye)
sp	--	1.78	7.047	0.987	1.83
spd	2.033	1.75	7.041	0.977	2.21
spd'	1.400	1.70	7.122	0.940	2.92
spd'	1.000	1.68	7.244	0.904	3.55
exp.	--	1.78 ^a	--	--	1.87 ^b

a) Lit. 11; b) Lit. d von Tab.4.

Auf Grund der günstigeren Ladungsverteilung und des besseren C-Cl-Gleichgewichts-Bindungsabstandes und Dipolmoments wurden bei den weiteren CNDO-Rechnungen d-Orbitale nur innerhalb des spd-Basis-satzes berücksichtigt.

Die für die Rechnung benötigten Molekülgeometrien entsprachen, soweit bekannt, den experimentell bestimmten Werten; in den übrigen Fällen benutzte man Standard-Bindungslängen und -winkel (11).

Alle berechneten Amine und Carbanionen waren in der Anordnung mit pyramidalem Zentralatom stabiler als in der Trigonalform. Die Energiedifferenz beider Konfigurationen diente als Maß der Inversionsbarriere. Tab.3 gibt diese Energie-Schwellen ohne (Basis sp) und mit (Basis spd) Einschluß von 3d-Orbitalen am Chlor.

Da die Input-Parameter der CNDO-Rechnung nicht an molekularen Bildungswärmen geeicht wurden, ist eine zahlenmäßige Übereinstimmung der errechneten Inversionsbarrieren mit den experimentell be-

Tab. 3:

Inversionsbarrieren von Aminen und Carbanionen (Hartree-Einheiten)

	Basis sp	Basis spd		Basis sp	Basis spd
NH_3	0.0328	---	CH_3^-	0.0346	---
NH_2Cl	0.0337	0.0289	CH_2Cl^-	0.0507	0.0410
NHCl_2	0.0440	0.0363	CHCl_2^-	0.0645	0.0422
NCl_3	0.0479	0.0427	CCl_3^-	0.0866	0.0511
CH_3NH_2	0.0363	---	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}^-$	0.0605	---
CH_3NHCl	0.0401	0.0368	$(\text{CH}_2)_2\text{CCl}^-$	0.0931	0.0788
CH_3NCl_2	0.0452	0.0411			
$(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	0.0778	---			
$(\text{CH}_2)_2\text{NCl}$	0.0897	0.0784			

stimmen, wie sie von Dewar (12) an einigen einfachen Aminen erhalten wurde, hier nicht gegeben. Die errechneten Barrieren sind einheitlich zu hoch. Es werden aber die die Höhe der Inversionsschwellen bestimmenden Faktoren korrekt wiedergegeben: Einführung eines Chlorsubstituenten an das Zentralatom oder Einspannen des letzteren in einen dreigliedrigen Ring lassen die Barriere ansteigen.

Den uns interessierenden Einfluß der 3d-Orbitale am Chlor macht Tab. 4 deutlich, in der die Inversionsschwellen der Amine relativ zur Ammoniakbarriere aufgeführt werden. Dort finden sich auch die prozentuale Absenkung der Amininversionsbarriere durch 3d-Chlororbitale, weiterhin die errechneten Dipolmomente des pyramidalen Grundzustandes im sp- und spd-Basissatz, die, verglichen mit den experimentellen Werten, als Kriterium für die Qualität der Wellenfunktionen dienen können.

Tab. 4: Relative Inversionsbarrieren, Absenkung der Inversionsschwelle durch 3d-Chlororbitale (in %) und Dipolmomente (Debye) einiger Amine

	sp	spd	exp.	Absenkung	μ_{sp}	μ_{spd}	$\mu_{exp.}$
NH_3	=1.00	--	--	--	2.01	--	1.47 ^d
NH_2Cl	1.03	0.88	--	14.2	2.18	2.33	--
$NHCl_2$	1.34	1.11	--	17.4	1.96	2.56	--
$NC1_3$	1.46	1.29	--	11.1	0.31	1.41	0.6 ^e
CH_3NH_2	1.11	--	1.02 ^a	--	2.02	--	1.29 ^d
CH_3NHC1	1.22	1.12	--	8.3	2.24	2.33	--
CH_3NC1_2	1.38	1.25	--	9.0	2.01	2.24	1.80 ^d
$(CH_2)_2NH$	2.38	--	>2.02 ^b	--	1.92	--	1.89 ^d
$(CH_2)_2NC1$	2.74	2.39	>3.56 ^c	9.0	2.23	2.15	2.16 ^f

a) R.E.Weston, J. Am. Chem. Soc. 76, 2645 (1954). M.Tsuboi, A.Y.Hirakawa, T.Ino, T.Sasaki und K.Tamagake, J. Chem. Phys. 41, 2721 (1964). b) W.M. Tolles und W.D.Gwinn, J. Chem. Phys. 42, 2253 (1965); s. aber J.M. Lehn, B.Munsch, P.Millie und A.Veillard, Theoretica chim. Acta (Berl.) 13, 313 (1969). c) Lit. 2. d) A.L.McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W.H.Freeman, San Francisco and London 1963. e) E. Allenstein, Z. anorg. u. allgem. Chem. 308, 1 (1961), extrapoliertes Wert. f) Unveröffentlichtes Ergebnis des Autors.

Die Berücksichtigung der 3d-Orbitale am Chlor bei der Berechnung der Inversionsbarriere am Zentralatom Aminstickstoff oder Anionkohlenstoff führt einheitlich zur Erniedrigung der Energieschwelle. Die Absenkung beträgt am Stickstoff zwischen 8 und 17% und stellt einen bescheidenen Effekt dar. Der Effekt ist größer beim Anionkohlenstoff als invertierendes Zentrum; er ergibt sich für CH_2Cl^- zu 19%, für $CHCl_2^-$ zu 34%, für CCl_3^- zu 42% und für $(CH_2)_2CCl^-$ zu 15%. Der Grund hierfür mag in der effektiveren Überlappung des Kohlenstoff-2p_z-Orbitals mit 3d_{xz} des Chlors und in dem gegenüber dem neutralen Stickstoff erleichterten Abfluß der negativen Ladung vom Carbanion zum

Chlor liegen. So errechnet sich die Ladungsdichte des Cl-Orbitals $3d_{xz}$ in NCl_3 in der Pyramidalform (N im Ursprung, Cl auf der X-Achse, die beiden anderen Chloratome symmetrisch zur XZ-Ebene) zu 0.0402, die in der ebenen Anordnung zu 0.0496. Die Bindungsordnungen $\text{N}2p_z\text{-Cl}3d_{xz}$ betragen 0.2006 bzw. 0.2945. Die entsprechenden Werte für das Chloroformanion sind für die $3d_{xz}$ -Ladungsdichte der beiden Konformationen 0.0443 und 0.0947 und für die Bindungsordnung $\text{C}2p_z\text{-Cl}3d_{xz}$ 0.1552 und 0.3874, zeigen also eine deutlich stärkere Zunahme beim Durchschreiten der Inversionsbarriere.

Literatur:

1. D.L. Griffith und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 87, 4089 (1965).
2. S.J. Brois, J. Am. Chem. Soc. 90, 506 (1968).
S.J. Brois, J. Am. Chem. Soc. 90, 508 (1968).
3. D. Felix und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 197 (1968).
4. J.M. Lehn und J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148.
5. J.A. Pople, D.P. Santry und G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S 129 (1965).
6. J.A. Pople und G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S 136 (1965).
7. J.A. Pople und G.A. Segal, J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966).
8. D.P. Santry und G.A. Segal, J. Chem. Phys. 47, 158 (1967).
9. K.B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 90, 59 (1968).
10. D.P. Santry, J. Am. Chem. Soc. 90, 3309 (1968).
11. L.E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Spec. Publ. No 11, Chem. Soc. London 1958, Suppl. Spec. Publ. No 18, 1965.
12. M.J.S. Dewar und M. Shanshal, J. Am. Chem. Soc. 91, 3654 (1969).