

Relationes

Zur Katalyse der Cyclooctatetraen-Synthese durch Ni^{2+} -Ionen

ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 21. Juli 1969/5. März 1970

Remarks on the Catalysis of the Cyclooctatetraene Synthesis by Ni^{2+} Ions

A mechanism of the synthesis of cyclooctatetraene is discussed in which a temporary transfer of the multiplicity from the Ni^{2+} ion to the four acetylene molecules takes place.

1. Problemstellung

In einer früheren Arbeit [1] war versucht worden, eine Erklärung für den vermutlich wichtigsten Reaktionsschritt der Cyclooctatetraen-Synthese nach Reppe zu finden: die Dimerisierung zweier Acetylenmoleküle, die in einem Komplex bestehend aus Nickelcyanid und vier Acetylenmolekülen vor sich geht. Für den Fall, daß man zwei der Acetylenliganden aus ihrer Normallage (Nickel gegenüber der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsmittle) brachte, ergab eine Rechnung nach Wolfsberg-Helmholz, daß die einfach besetzten Einteilchenzustände deutlich vergrößerte MO-Koeffizienten an den Nickel-entfernteren Kohlenstoffatomen aufweisen. Diese Erscheinung wurde als erhöhte Neigung der betreffenden Acetylene zur Kondensation gedeutet. Trotz einer derartigen, an sich akzeptablen Erklärung soll im folgenden noch eine zweite Möglichkeit diskutiert werden.

Nach der Vorstellung von G. N. Schrauzer [2] ist das Cyclooctatetraen in der Wannenform bereits durch die Art der Anordnung der Acetylene im Komplex vorgebildet (Fig. 1). Was sich beim Übergang in das Endprodukt noch ändert, sind lediglich die gegenseitigen C-C-Abstände.

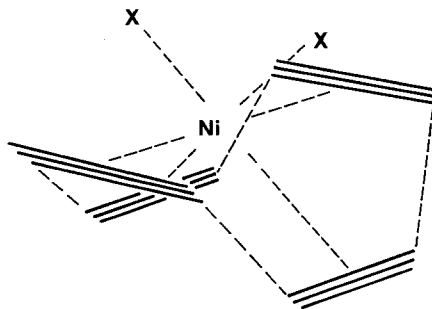


Fig. 1. Ausgangszustand des Systems nach G. N. Schrauzer [2]

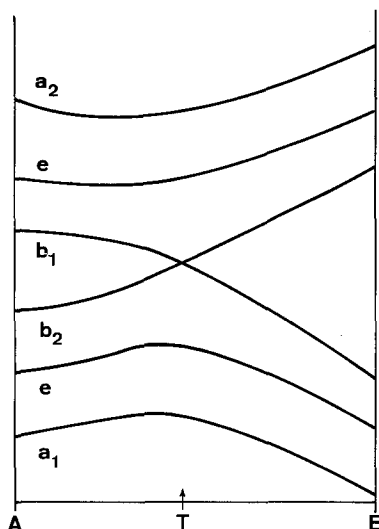
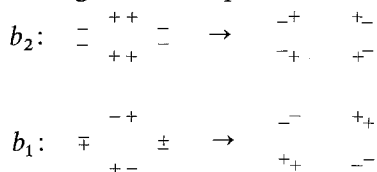


Fig. 2. Korrelationsdiagramm für die obersten Einteilchenzustände

Betrachten wir zunächst das System der vier Acetylenmoleküle für sich und greifen wir aus dessen Elektronen jene acht heraus, die zunächst je eine der beiden π -Bindungen an den vier Acetylen bilden und dann in die vier neuen C–C- σ -Bindungen übergehen. Diese Elektronen sind der Träger der eigentlichen Cyclisierungsreaktion.

Die Anordnung der Kohlenstoffatome hat im Endzustand genau, im Anfangszustand näherungsweise die Symmetrie D_{2d} . Das gleiche gilt für die acht Atomzustände, die die Basis für die „cyclisierenden Elektronen“ bilden. Sie führen zu acht Molekülzuständen, von denen je einer sich nach der irreduziblen Darstellung A_1, A_2, B_1, B_2 und zwei Paare nach E transformieren. Aus der Lage der Knotenflächen sowie den Bindungen, denen diese MO's entsprechen, folgt, daß ihre Energie in der Ausgangskonformation in der Reihenfolge $A_1, E, B_2; B_1, E, A_2$ bzw. $A_1, E, B_1; B_2, E, A_2$ in der Endkonformation¹ zunimmt. Ein Korrelationsdiagramm (Fig. 2) soll das Gesagte verdeutlichen.

Bei einem kontinuierlichen Übergang der Ausgangs- in die Endkonformation findet also eine Kreuzung zweier Molekülzustände verschiedener Symmetrie statt, und zwar gerade die des obersten besetzten und des untersten unbesetzten. Der zunächst in bezug auf das Acetylen bindende Zustand (Symmetrie b_2) geht in einen in bezug auf die neuen σ -Bindungen lockernden Zustand über. Das Umgekehrte gilt für den b_1 -Zustand:



¹ Das Semikolon trennt besetzte und unbesetzte Zustände.

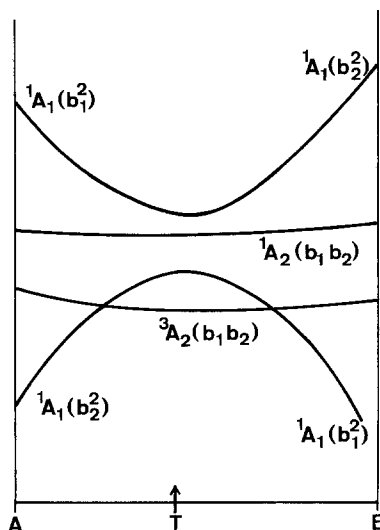


Fig. 3. Zu erwartender Termverlauf bei der Cyclisierung

An einem bestimmten Punkt der Reaktionskoordinate, der in Fig. 2 mit T bezeichnet ist, müssen beide Zustände miteinander entartet sein. Bildet man nun Gesamtelektronenzustände, so ergeben sich aus den vier untersten Konfigurationen vier Terme, nämlich zwei 1A_1 und je ein 1A_2 und 3A_2 . Von diesen liegt am Punkt T nach der Hundschen Regel wahrscheinlich der Triplettzustand am tiefsten. Ausgangs- und Endzustand besitzen selbstverständlich 1A_1 -Symmetrie, so daß man nach Berücksichtigung der Termwechselwirkung etwa zu dem in Fig. 3 wiedergegebenen Termverlauf kommt.

Da Singulett- und Triplettzustand nur sehr schwach miteinander kombinieren, müßte das System der vier Acetylenmoleküle bei seinem Übergang in den Endzustand über die Potentialschwelle des tiefsten 1A_1 -Zustandes laufen. Die Frage ist nun, ob der Einbau in den Nickelkomplex – außer dem Zusammenhalten der vier Acetylene – es dem Kohlenstoff-System ermöglicht, den Triplett-Zustand zu durchlaufen, wobei die Singulettspitze abgeschnitten würde. Darin bestünde dann die katalytische Wirkung der Ni^{2+} -Salze.

Im Prinzip gesehen besteht dazu durchaus die Möglichkeit. Das Nickelion liegt nämlich im Komplex wahrscheinlich als Triplett vor (vgl. [2]), so daß der Zustand des Gesamtsystems im Ausgangs- wie Endzustand ebenfalls ein Triplett ist. Triplettzustände des Kohlenstoffsystems führen mit dem Triplett des Nickel-systems zu drei Gesamtzuständen: einem Singulett-, einem Triplett- und einem Quintettzustand, so daß nach Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen eine Kombination von Singulett- und Triplettzustand bezüglich des einen Teilsystems möglich wird.

Die Bestimmung der Größenordnung des Effektes und damit seine Bedeutung sollen im folgenden behandelt werden.

2. Das Teilsystem der an der Cyclisierung beteiligten π Bindungen

Der erste Schritt besteht darin, die relative Lage der vier in Fig. 3 gezeichneten Terme in der Umgebung des Punktes T zu bestimmen. Da man nur an ihrem gegenseitigen Abstand an gleichen Punkten der Reaktionskoordinate, nicht aber an ihrem Verlauf mit der Reaktion selbst interessiert ist, ist es überflüssig, die inneren Schalen explizit zu behandeln. In die Rechnung gehen deshalb nur jene zwei von den im vorigen Abschnitt beschriebenen acht Elektronen ein, die sich im b_1 - oder b_2 -Zustand befinden. In Anbetracht weiterer starker Einschränkungen sind Einzelheiten nicht von besonderem Interesse. Es mag daher genügen, das eingeschlagene Verfahren zu skizzieren.

1. Als räumliche Anordnung des Kohlenstoffgerüsts in der Endkonformation wurden die geometrischen Daten des freien Cyclooctatetraens, die bekannt sind [3], gewählt. Für die Ausgangskonformation nimmt man näherungsweise Oktaederstruktur an und gibt den Liganden Wirkungsradien, die aus Kristalldaten (CN^-) oder Kalottenmodellen (C_2H_2) entnommen worden sind. Man sucht dann eine Anordnung, die eine maximale Annäherung der Liganden ermöglicht. Zwischen Ausgangs- und Endkonformation wird einfach linear interpoliert.

2. Als Basis für die acht „cyclisierenden Elektronen“ werden ein Hybridorbital je C-Atom (Slaterfunktionen mit $\zeta = 1,625$) angenommen, und zwar in der Ausgangskonformation die p -Zustände der Kohlenstoffatome, die in der durch die beiden Nachbarkohlenstoffatome gegebenen Ebene und senkrecht zur Bindungsachse liegen und in der Endkonformation die sp^2 -Hybride, die in Richtung der neuen Bindungen weisen. Auch hier wird für alle Zwischenzustände linear interpoliert.

Die zugehörigen Molekülzustände sind bis auf die e -Zustände Symmetriestimmig². Die zwei explizit behandelten Elektronen besetzen — je nach Term — den b_1 - und/oder b_2 -Zustand.

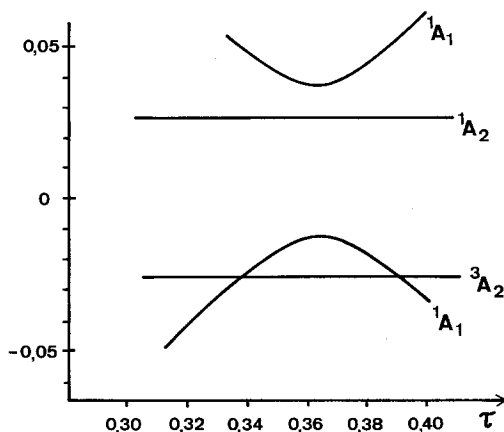
3. Von den übrigen sechs Elektronen des cyclisierenden π -Systems und den drei weiteren Elektronen der L -Schale je Kohlenstoffatom wird nur die Coulombwechselwirkung mit den zwei obersten Elektronen berücksichtigt. Dabei werden die letzteren in den drei Zuständen angenommen, die zu der unter 2. beschriebenen Atomfunktion orthogonal sind. Das entspricht etwa einem einfachen Paulingschen Paarungsschema für diese Elektronen.

Die $1s$ -Elektronen der Kohlenstoffatome werden einfach zu deren Kernladung geschlagen.

4. Elektronen und Kerne der Wasserstoffatome bleiben ganz unberücksichtigt.

5. Im übrigen wurde unter Einschluß der Überlappung und ohne zu justierende Parameter gearbeitet. Die benötigten Zweizentrenintegrale wurden teils exakt berechnet (Coulomb-Integrale), teils nach Tabellen interpoliert (übrigen) und die Drei- und Vierzentrenintegrale nach einem Verfahren von Harris und Rein [4] näherungsweise bestimmt.

² Im Falle der e -Zustände ist für Ausgangs- und Endkonformation leicht zu ermitteln, welche von ihnen bindenden Zuständen entsprechen. Auch hier wird dann zwischen den Grenzfällen interpoliert.

Fig. 4. Berechnete Termdifferenzen in der Umgebung von T

Das Ergebnis der Rechnung in der Nähe der maximalen Differenz zwischen $E(^3A_2)$ und der tieferen $E(^1A_1)$ (Punkt T) zeigt Fig. 4. Dabei ist willkürlich $E(^1A_2) - E(^3A_2)$ gleich Null gesetzt. Im Punkt T selbst liegt der Triplettzustand 0,012 a.E. unter dem tiefsten Singulett.

3. Der Gesamtkomplex

Der 1A_1 - und der 3A_2 -Term des Cyclooctatetraen-Systems kombinieren aus Gründen der Spin- und Ortssymmetrie nicht. Die Frage ist nun, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn das Nickelion hinzutritt. Man setzt dann das Gesamtsystem aus drei Teilsystemen zusammen:

1. den vier Acetylenliganden,
2. den beiden Liganden X, z. B. CN^- und
3. dem Zentralatom.

Die Gesamtenergie ist dann die Summe der Energien der Teilsysteme plus deren Wechselwirkungsenergie. Die Energie der Cyanidliganden und die des σ -Gerüsts der Acetylenliganden können für verschiedene Terme (bei gleicher Geometrie!) konstant gesetzt werden und sind somit für die Termdifferenzen ohne Belang. Behandelt man nun das Zentralatom im Ligandenfeld, so erhält man seine Energie zuzüglich der (Coulomb-)Wechselwirkung mit den Liganden. Um die Termdifferenzen des Gesamtsystems zu kennen, braucht man also – bei den Einschränkungen, die das angewendete Verfahren involviert – nur die Terme der beiden Teilsysteme Acetylene und Ni^{2+} im Ligandenfeld zu addieren.

Die räumliche Anordnung der Liganden ist im Anfangszustand näherungsweise oktaedrisch (vgl. Fig. 1). Im Endzustand muß das nunmehr gebildete Cyclooctatetraen vom Nickelkern abgeglitten sein, weil im Inneren seines Ringes keine Kationen mehr Platz finden. Man darf deshalb annehmen, daß das Reaktionsprodukt nun nur noch über zwei π -Bindungen, die übrigens ziemlich genau in Richtung auf das Zentralion weisen, an den Komplexkern gebunden ist. Fig. 5 zeigt die entsprechende Anordnung.

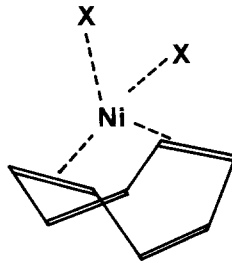


Fig. 5. Angenommene räumliche Struktur des Endproduktes

Tabelle. Ni^{2+} -Terme im Coulombfeld der Liganden in a.E.

Ausgangs- konfiguration		Übergangs- konfiguration	
B_1	$1,1437 \times 10^{-2}$	B_1	$0,5844 \times 10^{-2}$
A_2	$0,8174 \times 10^{-2}$	B_2	$0,4872 \times 10^{-2}$
B_2	$0,7364 \times 10^{-2}$	A_2	$0,4837 \times 10^{-2}$
B_1	$0,5505 \times 10^{-2}$	B_1	$0,4255 \times 10^{-2}$
A_1	$0,5467 \times 10^{-2}$	A_1	$0,2496 \times 10^{-2}$
B_2	$0,0005 \times 10^{-2}$	B_2	$0,0001 \times 10^{-2}$
A_2	0	A_2	0

Die Aufspaltung, die der 3F - und der 3P -Term von Ni^{2+} (Konfiguration d^8) durch das Coulombfeld der Liganden erfährt, ist als zweiter Schritt berechnet worden. Die Liganden wurden dabei durch sehr einfache Ladungsverteilungen simuliert: die C-Atome im Acetylen durch eine Punktladung vom Betrag +4 und eine kugelsymmetrische Ladungswolke mit der Gesamtladung -4 und die C-Atome im CN^- durch die gleiche positive Punktladung, diese jedoch umgeben von einer (etwas ausgedehnteren) Ladungswolke mit der Gesamtladung -5. Das Resultat der Rechnung ist in der Tabelle enthalten, wobei die Zustände nach den Darstellungen von C_{2v} bezeichnet wurden.

Ein Vergleich mit einer kürzlich erschienenen Arbeit von T. Sakurai u. Mitarb. [5], die sich mit den Termen von Ni^{2+} in Spinellen beschäftigt, und zwar sowohl in oktaedrischer als auch in tetraedrischer Umgebung, zeigt, daß die errechnete Aufspaltung wahrscheinlich viel zu gering ist. Trotzdem soll sie als Grundlage für den abschließenden Gedanken dienen.

In der Ausgangskonfiguration ist der tiefste Zustand des Ni^{2+} ein 3A_2 -Zustand, so daß der Grundzustand des Gesamtsystems ebenfalls die Symmetrie 3A_2 hat. Ein Gesamtzustand, bei dem das Acetylengerüst 3A_2 -Symmetrie aufweist, muß, um mit dem Grundzustand kombinieren zu können, das Nickel offensichtlich im 3A_1 -Zustand enthalten; ein solcher Term besitzt dann eine Triplettkomponente und hat ebenfalls die Gesamtsymmetrie A_2 .

Dieser 3A_1 -Zustand des Nickel liegt bei der Ligandenkonstellation des Übergangszustandes etwa 0,0025 a.E. höher als der Grundterm (vgl. Tabelle), so daß der Energiegewinn insgesamt immer noch etwa 0,01 a.E. (etwa 6 kcal/Mol) beträgt. Es ist zuzugeben, daß beide Zahlen, die in diese Differenz eingehen, sehr unsicher

sind. Auch ist eine Senkung der Energieschwelle um 0,01 a.E. weit geringer als die Fehler, die hier zu erwarten sind. Trotzdem sollten die qualitativen Gesichtspunkte und die Möglichkeit eines derartigen Mechanismus zur Diskussion gestellt werden. Rechnungen im großen Stil, deren Resultate ja bei der Größe des Systems auch nur mit Vorsicht zu beurteilen wären, sind nicht durchgeführt worden.

Prinzipiell gesehen existieren insofern bestimmte Parallelen zu dem früher diskutierten Mechanismus [1] als der Übergang der Spindichte von Zentralatom an zwei der Acetylenliganden ja letztlich ebenfalls einen Multiplizitätswechsel im Ligandensystem bedeutet. Die hier ausgeführten Überlegungen sind aber durchsichtiger, denn sie sind fast rein qualitativer Natur und beruhen im wesentlichen auf Symmetriebetrachtungen.

Literatur

1. Reinsch, E.-A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 296 (1968).
2. Schrauzer, G. N.: Angew. Chemie **76**, 28 (1964).
3. Bastiansen, O., Hedberg, L., Hedberg, K.: J. chem. Physics **27**, 1311 (1957).
4. Harris, F. E., Rein, R.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 73 (1966).
5. Sakurai, T., Ishigame, M., Arashi, H.: J. chem. Physics **50**, 3241 (1969).

Dr. Ernst-Albrecht Reinsch
Institut für Physikalische Chemie der Universität
D-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 11