

Die Ringöffnungsreaktion des $C_3H_3^+$ -Ions

R. Kebabcioglu und V. Dyczmons

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1680–1684 [1975]; eingegangen am 12. August 1975)

The Ring-opening Reaction of the $C_3H_3^+$ -ion

The mechanism of the opening of the $C_3H_3^+$ -ring was investigated by ab-initio SCF-calculations. In this ring-opening process the H-atoms move out of the CCC-plane. The reason for this is that for a CCC-angle of $\approx 90^\circ$ a deformed π -system within the CCC-plane is formed. The reaction barrier is 83 kcal/Mol. The final result of the ring-opening is the linear propargyl cation.

Einleitung

Das cyclische $C_3H_3^+$ mit der Punktgruppe D_{3h} stellt das einfachste 2π -System dar. Es ist von Interesse, die Geometrie und insbesondere die elektronische Struktur dieses Gebildes und des durch eine Ringöffnungsreaktion entstehenden Reaktionsproduktes zu bestimmen. Von besonderem Interesse war dabei für uns der Ringöffnungsmechanismus, der sehr sorgfältig mit Hilfe von ab-initio HF-SCF-Rechnungen untersucht wurde.

Das cyclische Molekül $C_3H_3^+$ ist zusammen mit dem cyclischen $C_3H_3^-$ von Breslow et al.¹ and Clark² berechnet worden. Das Hauptinteresse der Autoren galt den cyclischen Spezies. Die Ringöffnungsreaktion wurde von ihnen nicht untersucht.

Basis

Für unsere Rechnungen benutzten wir gruppierte Gauß-Funktionen (GGF), die aus den elementaren Gauß-Funktionen (GF) durch Kontraktion gebildet werden. Dabei verwendeten wir am Kohlenstoff einen 10 s, 5 p-Satz von elementaren GF's, der von einer Huzinaga-Basis³ abgeleitet worden war. Die s-Funktionen wurden zu (5, 1, 1, 1, 2) und die 5 p-Funktionen zu (3, 2) kontrahiert.

Am Wasserstoff wurde ein 5 s-Satz von Huzinaga, der optimal verschoben und zu (3, 1, 1) kontrahiert wurde, benutzt. Damit erhielten wir eine Basis von insgesamt 42 GGF's.

Methode

Es wurde die Hartree-Fock-SCF(HF-SCF)-Methode für geschlossene Schalen benutzt. Die erhaltenen kanonischen MO's wurden bei einigen ausgewählten Geometrien anhand der Boys'schen Lokalisationsmethode lokalisiert und anschließend geplottet.

I. Gleichgewichtsgeometrie des zyklischen $C_3H_3^+$

Die Bestimmung der Geometrie des zyklischen $C_3H_3^+$ wurde mit der erläuterten Basis anhand der HF-SCF-Methode durchgeführt. Die sorgfältigen Optimisierungen, bei denen sämtliche Winkel und Abstände variiert wurden, ergaben eine planare Geometrie der Punktgruppe D_{3h} für das cyclische $C_3H_3^+$. Die Winkel und Abstände sind: $R(C-C): 1,375 \text{ \AA}$, $R(C-H): 1,063 \text{ \AA}$. Die Auslenkung eines H-Atoms aus der durch die drei Kohlenstoffatome gespannten Ebene bewirkt daher eine Destabilisierung. Z. B. beträgt der Energieverlust bei der Auslenkung eines H-Atoms um 30° aus der Ebene rund 11,3 kcal/Mol.

II. Bindungsverhältnisse im cyclischen $C_3H_3^+$

Zur besseren Beschreibung der Bindungsverhältnisse des cyclischen $C_3H_3^+$ wurde ein erweiterter Basissatz mit 62 kontrahierten Gruppen benutzt. Dabei wurden am Kohlenstoff der bereits erwähnte 10 s, 5 p-Satz von Huzinaga zu (5, 1, 1, 1, 1, 1) für die s- und zu (3, 1, 1) für die p-Funktion kontrahiert. Zusätzlich zu diesen Funktionen wurde in den Molekülschwerpunkt und in die Mitte der drei C-C-Bindungen je eine s und, zur besseren Beschreibung des π -Systems, eine p_π -Funktion gesetzt.

Die Bindungsverhältnisse des $C_3H_3^+$ sind übersichtlich. Zwischen den C-Atomen gibt es σ -Bindungen; ferner ein delokalisiertes mit 2 Elektronen besetztes π -System. In Abb. 1 sieht man dieses geplottete π -MO. Die dort benutzte Schnittebene steht senkrecht auf der Molekülebene, liegt längs einer C-H-Bindung und halbiert zugleich die gegenüberliegende C-C-Bindung. Aus dieser Abbildung ersieht man, daß die Elektronendichte des π -Systems am Molekül-

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. Dyczmons, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Tammannstraße 6.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

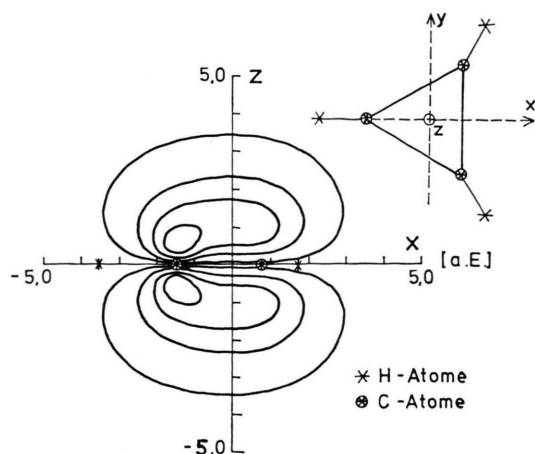


Abb. 1. Senkrechter Schnitt durch das π -System des cyclischen $C_3H_3^+$.

schwerpunkt größer ist als bei der C–C-Bindung. In Abb. 2 ist bei gleicher Schnittebene wie in Abb. 1 eine geplottete lokalisierte C–C– σ -Bindung abgebildet. Dabei sieht man, daß die Elektronendichte sich bei diesem Kation nicht konzentrisch um die C–C-Achse verteilt, sondern sich nach außen hin auswölbt. Wie man auch aus anderen geplotteten MO's der C–C– σ -Bindungen ersehen kann, beträgt der CCC-Bindungswinkel an den C-Atomen nicht 60° , sondern 120° , was ja auch aufgrund der sp^2 -Hybridisierung bei den C-Atomen zu erwarten ist.

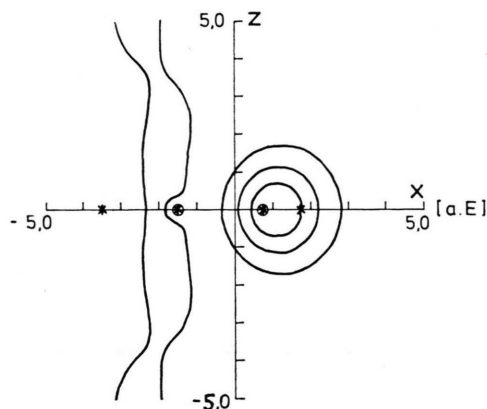


Abb. 2. Senkrechter Schnitt durch die Mitte einer C–C σ -Bindung des cyclischen $C_3H_3^+$. Lage des Koordinatensystems siehe Abbildung 1.

III. Bestimmung der möglichen Endprodukte.

Das wahrscheinliche Endprodukt, dessen Geometrie und Bindungsverhältnisse

Bevor wir mit dem Studium der Ringöffnungsreaktion angefangen haben, stellten wir fest, welche

Geometrie das Endprodukt der Ringöffnungsreaktion hat. Hierzu wurden die zwei einzigen plausiblen Endprodukte in Bezug auf die Energie optimiert. Die Geometrie mit der niedrigsten Gesamtenergie wurde als das wahrscheinliche Endprodukt angenommen. Zur Wahl standen die in Abb. 3 aufge-

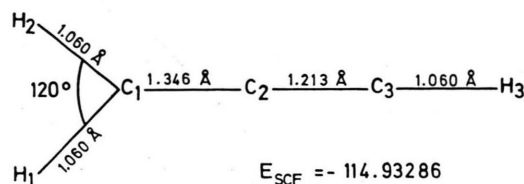
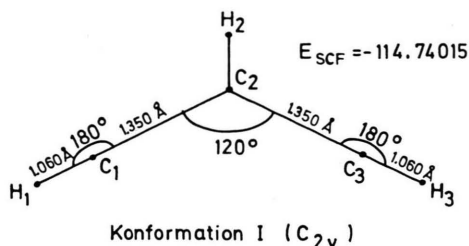


Abb. 3. Die Geometrien der einzigen plausiblen Reaktionsprodukte.

zeichneten Geometrien. Geometrie I ging vom cyclischen $C_3H_3^+$ durch einfaches Öffnen des CCC-Winkels an einem der Kohlenstoffatome hervor. Geometrie II hingegen beinhaltet außer der Öffnung noch eine Wanderung eines H-Atoms an ein endständiges Kohlenstoffatom. Die sorgfältigen Optimierungen zeigten, daß Geometrie I energetisch erheblich ungünstiger war als Geometrie II. Die Energiedifferenz zwischen den beiden voll optimierten Geometrien I und II beträgt 121 Kcal/Mol. Diese Energiedifferenz ist so groß, daß eine über die HF-SCF-Methode hinausgehende Behandlung die Reihenfolge der beiden Geometrien nicht verändern kann.

Die Winkel und Abstände von Geometrie II, welche das Propargylkation darstellt, können Abb. 3 entnommen werden. Die Bindungsverhältnisse sehen so aus, daß zwischen den beiden Kohlenstoffatomen C_2-C_3 eine π - und eine σ -Bindung vorliegt. Zwischen den Kohlenstoffatomen C_1-C_2 gibt es lediglich eine σ -Bindung. Zusätzlich zum Beschriebenen gibt es noch ein π -System, welches senkrecht auf der Molekülebene steht und sich über die Kette der Kohlenstoffatome erstreckt.

Die Ringöffnungsreaktion

I. Die Lage des Koordinatensystems

Die Kohlenstoffatome liegen (siehe Abb. 4) in der xy -Ebene. Dabei liegt das Kohlenstoffatom C_2 im Ursprung und C_3 auf der positiven x -Achse. Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein. α ist der $C_1C_2C_3$ -Winkel, β_μ ($\mu=1, 3$) ist der Winkel zwischen der $C_\mu-C_2$ -Bindung und der Projektion der $H_\mu-C_\mu$ -Bindung in die xy -Ebene; β_2 stellt den Winkel zwischen der C_1C_2 -Bindung und der Projektion der H_2-C_2 -Bindung in die xy -Ebene dar; γ_μ ($\mu=1, 2, 3$) gibt den Winkel zwischen der $H_\mu-C_\mu$ -Bindung und der xy -Ebene an.

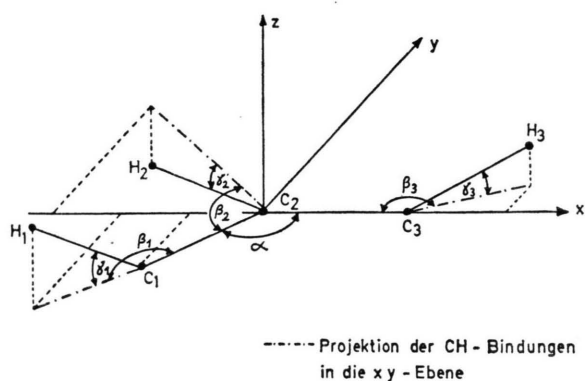


Abb. 4. Innere Koordinaten, die bei der Beschreibung der Ringöffnung verwendet werden.

II. Ablauf der Ringöffnungsreaktion

Die Ringöffnung wird dadurch erzwungen, daß der $C_1C_2C_3$ -Winkel α vergrößert wird. Zu jedem α werden alle übrigen inneren Koordinaten optimiert. Ausgehend vom cyclischen $C_3H_3^+$ der Punktgruppe D_{3h} verläuft der Ringöffnungsprozeß bis zu dem Öffnungswinkel $\alpha \approx 86^\circ$ planar. Bei einem

Öffnungswinkel von 90° beginnt nach einer starken Verkürzung der C_1C_2 - und C_2C_3 -Abstände die Wanderung des H_2 -Atoms zum C_1 -Atom hin. Diese Wanderung erfolgt nun nicht in der CCC-Ebene, sondern aus dieser Ebene heraus. Bei $\alpha = 90^\circ$ beträgt $\beta_2 = 112^\circ$ und $\gamma_2 = -17^\circ$ (siehe Tabelle 1). Gleichzeitig mit dem Beginn der Wanderung des H_2 -Atoms dreht sich das H_1 -Atom ebenfalls aus der Ebene aber nach oben und liegt dann in einer zur CCC-Ebene senkrechten Ebene, die durch die C_1C_2 -Bindung geht; der Winkel γ_1 beträgt hierbei $+60^\circ$. Auch das H_2 -Atom läuft bei weiterer Annäherung an das C_1 -Atom sehr rasch in diese $H_1C_1C_2$ -Ebene. Bei $\alpha = 93^\circ$ ist die Wanderung des H_2 -Atoms an das C_1 -Atom abgeschlossen und wir haben eine normale CH_2 -Gruppe mit einem $H_1C_1H_2$ -Winkel von 120° (siehe Tabelle 1). Bei weiterer Vergrößerung des Winkels α erfolgt – wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist – außer einer weiteren Verkürzung des C_2C_3 -Abstandes kein weiterer Prozeß.

III. Änderung der Bindungsverhältnisse während der Ringöffnungsreaktion

Im cyclischen $C_3H_3^+$ haben wir je 3 CC- und CH- σ -Bindungen sowie ein π -System, das mit einem Elektronenpaar besetzt ist. Bei größer werdendem α wird das C_1C_3 - σ -MO energetisch immer ungünstiger. Dieses Elektronenpaar wird daher bei hinreichend großen α -Werten andere MO's besetzen.

Schauen wir uns nun zunächst einmal an was geschehen würde, wenn wir einen planaren Ringöffnungsprozeß erzwingen. Hier gibt es zunächst zwei denkbare Möglichkeiten: Entweder bildet sich an Stelle des C_1C_3 -MO's ein einsames Elektronenpaar am C_1 -Atom (bzw. C_3 -Atom) oder das π -Elektronensystem wird mit 4 Elektronen besetzt. Da nun bei einem Kation aber die Bildung eines einsamen Elek-

Tabelle 1.

α	E_{SCF} (a.u.)	β_1	γ_1	$\beta_2 \beta_2^*$	$\gamma_2 \gamma_2^*$	$R(C_1-C_2)$ in Å	$R(C_2-C_3)$ in Å	β_3
60°	-114,98047	150°	$0,0^\circ$	150°	0	1,374	1,374	150°
80°	-114,89811	160°	$0,0^\circ$	130°	0	1,374	1,328	159°
90°	-114,84943	179°	$+60^\circ$	112°	-17°	1,350	1,328	173°
93°	-114,84988	180°	$+60^\circ$	180°	-60°	1,347	1,328	176°
110°	-114,87462	180°	$+60^\circ$	180°	-60°	1,347	1,318	$178,5^\circ$
135°	-114,90702	180°	$+60^\circ$	180°	-60°	1,347	1,222	180°
180°	-114,93286	180°	$+60^\circ$	180°	-60°	1,346	1,213	180°

β_2^* = der Winkel zwischen C_1-C_2 und der Projektion von C_1-H_2 in der xy -Ebene.

γ_2^* = der Winkel zwischen C_1-H_2 und der xy -Ebene.

tronenpaares am Ende des Moleküls energetisch sehr ungünstig ist, wird — wie auch die Rechnungen ergeben — das π -System von $\alpha \approx 105^\circ$ an 4fach besetzt. Nun ist aber offensichtlich, daß dann (wenn wir den Tunneleffekt außer Acht lassen) das H_2 -Atom nicht nach C_1 wandern kann, und wir erhalten daher als „Endprodukt“ die Konformation I in Abbildung 1.

Lassen wir nun auch Bewegungen aus der CCC-Ebene heraus zu, so gibt es bereits bei $\alpha \approx 90^\circ$ ein MO, das energetisch günstiger ist als das MO der C_1C_3 -Bindung. Dieses MO bildet sich, wenn die C_1H_1 -Bindung um 90° um die C_1C_2 -Achse gedreht wird (siehe Abbildung 4). Es handelt sich bei die-

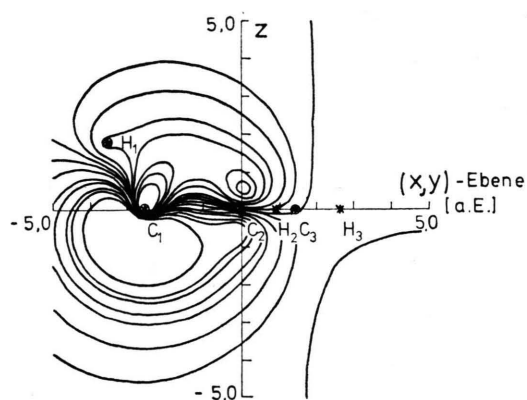


Abb. 5. Das einsame Elektronenpaar am C_1 -Atom des $C_3H_3^+$ bei $\alpha=125^\circ$, $\beta_1=180^\circ$, $\gamma_1=60^\circ$, $\beta_2=116^\circ$ und $\gamma_2=0^\circ$ (vgl. Zeichnung 1).

sem MO um eine Mischung von einem am C_1 -Atom sitzenden einsamen Elektronenpaar, das zur C_1C_2 -Bindung hingebogen ist und einer C_1C_2 - π -Bindung. Dieses MO ist in Abb. 5 dargestellt. Aufgrund des π -Charakters dieses MO's verkürzt sich der C_1C_2 -Abstand. Da sich das ursprüngliche delokalisierte π -System durch die Bildung dieses MO's in eine lokalisierte C_2C_3 - π -Bindung umwandelt, verkürzt sich auch der C_2C_3 -Abstand. (Eine Verschiebung des ursprünglichen π -Systems zur C_2C_3 -Bindung hin erfolgt übrigens bereits bei $\alpha = 80^\circ$; siehe Tabelle 1).

Die Bildung des Mischorbitals ermöglicht nun die Wanderung des H_2 -Atoms zum C_1 -Atom hin. Diese Wanderung verläuft ohne jede Energiebarriere. Zu Beginn der Wanderung bildet sich eine nicht planare 4-Elektronen-3-Zentrenbindung. Kurz vor dem Ende dieser Wanderung ist dann eine verzerrte sp^2 -Hybridisierung am C_1 -Atom und ein verbogenes π -System in der $C_1C_2C_3$ -Ebene vorhanden. Dieses verzerrte

π -System ist im wesentlichen in der C_1C_2 -Bindung lokalisiert (siehe Abb. 6) und stabilisiert weiterhin die nicht planare Geometrie des Moleküls. Die Stabilisierung der nicht planaren Geometrie kann man aus Abb. 7 entnehmen. Außerdem ist es dafür verantwortlich, daß die C_1C_2 -Bindung auch weiterhin gegenüber einer Einfachbindung verkürzt bleibt.

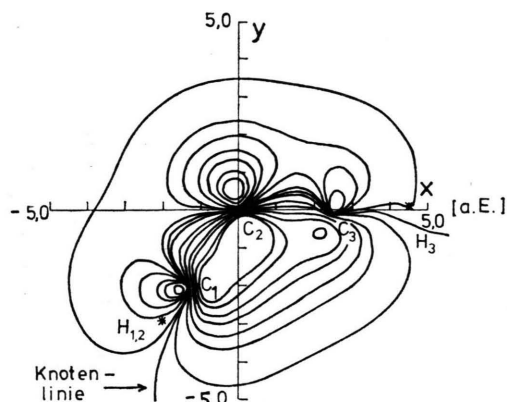


Abb. 6. Die in der xy -Ebene delokalisierte π -Bindung nach Wanderung von H_2 an C_1 . $\alpha=125^\circ$, $\beta_1=180^\circ$, $\gamma_1=60^\circ$, $\beta_2^*=180^\circ$ und $\gamma_2^*=-60^\circ$.

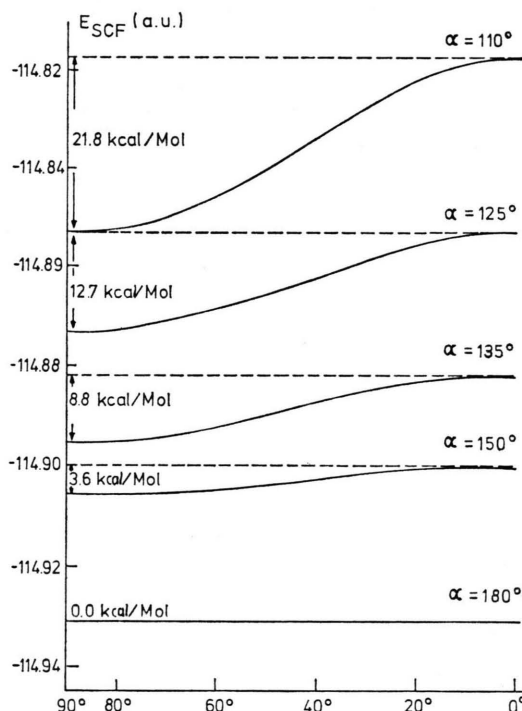


Abb. 7. Energie in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der $H_1H_2C_1$ -Gruppe und der CCC-Ebene für verschiedene Werte des CCC-Winkels α .

Bei weiterer Vergrößerung des Winkels α delokalisiert das in der CCC-Ebene befindliche π -System immer mehr, was zu einer weiteren Verkürzung des $C_2 - C_3$ -Abstandes (siehe Tab. 1) führt.

Insgesamt kann man sagen, daß wir beim Sattelpunkt der Reaktion (siehe Abb. 8), d. h. für $\alpha = 93^\circ$ (d. h. nach der Wanderung des H_2 -Atoms) im Prinzip bereits die MO's haben, die wir beim Endprodukt der Ringöffnungsreaktion vorliegen haben. Das Endprodukt der nicht ebenen Reaktion ist wie zu erwarten das Propargylkation, d. h. die Konformation II der Abbildung 3.

Die Energieunterschiede zwischen planarer und nichtplanarer Reaktion betragen bei gleichen Werten der Reaktionskoordinate α bis zu 20 Kcal/Mol. Um zu sehen, wie energetisch günstig die zur CCC-Ebene senkrechte Lage der $H_1C_1H_2$ -Gruppe ist, haben wir diese Gruppe in die CCC-Ebene bei verschiedenen Öffnungswinkeln α hineingedreht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 zusammengefaßt. Der Winkel φ ist hierbei der Winkel zwischen der CCC-Ebene und der $H_1C_1H_2$ -Ebene. Die Barriere dieser Drehung wird mit größer werdendem α immer kleiner, da wir ja bei $\alpha = 180^\circ$ für jedes φ die gleiche Konformation II aus Abb. 3 vorliegen haben.

Den Potentialverlauf der Ringöffnungsreaktion in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel α kann man aus Abb. 8 entnehmen. Dabei sieht man, daß die Barriere für die Reaktion $C_3H_3^+$ (cyclisch) $\rightarrow C_3H_3^+$ (lin) eine Höhe von 82,6 Kcal/Mol hat, die umgekehrte Reaktion dagegen nur eine Höhe von 52,0 Kcal/Mol hat.

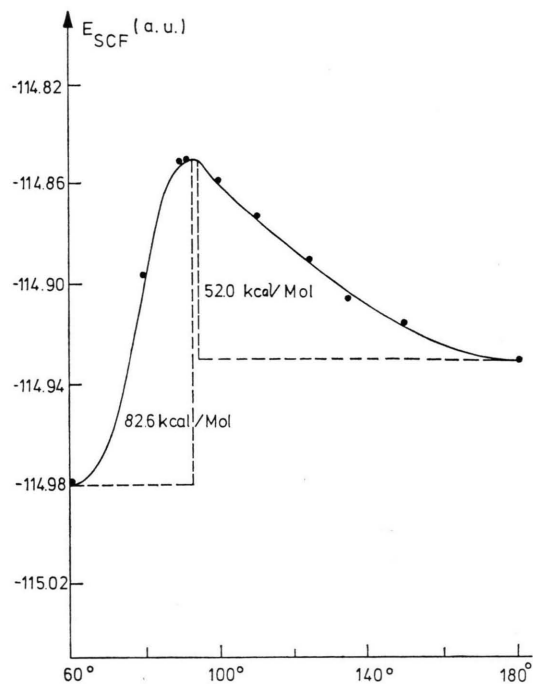


Abb. 8. Energieprofil längs des Reaktionsweges in Abhängigkeit vom CCC-Winkel α .

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. A. Bingel für seine Förderung der Arbeit. — Die Arbeit wurde aus den Mitteln der DFG unterstützt.

¹ R. Breslow, Ang. Chem. **80**, 573 [1968].

² D. T. Clark, Chem. Comm. **1969**, 687.

³ S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **42**, 1293 [1965].