

# Die Ringöffnungsreaktion des $C_3H_3^+$ -Ions

R. Kebabcioğlu und V. Dyckmons

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 30a, 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  $\pi$ -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  $2\pi$ -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.<sup>1</sup> und Clark<sup>2</sup> 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 10s, 5p-Satz von elementaren GF's, der von einer Huzinaga-Basis<sup>3</sup> abgeleitet worden war. Die s-Funktionen wurden zu (5, 1, 1, 1, 2) und die 5p-Funktionen zu (3, 2) kontrahiert.

Am Wasserstoff wurde ein 5s-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 Optimierungen, 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 Å, R(C–H): 1,063 Å. 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  $30^\circ$  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 10s, 5p-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  $\pi$ -Systems, eine  $p_\pi$ -Funktion gesetzt.

Die Bindungsverhältnisse des  $C_3H_3^+$  sind übersichtlich. Zwischen den C-Atomen gibt es  $\sigma$ -Bindungen; ferner ein delokalisiertes mit 2 Elektronen besetztes  $\pi$ -System. In Abb. 1 sieht man dieses geplottete  $\pi$ -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 Elektrondichte des  $\pi$ -Systems am Molekül-

Sonderdruckanforderungen an Dr. V. Dyckmons, 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 digitized 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.

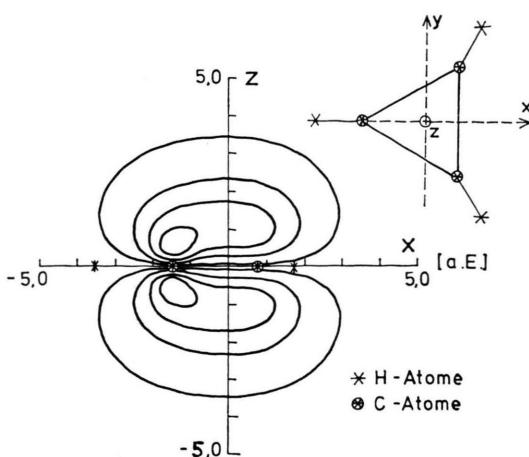


Abb. 1. Senkrechter Schnitt durch das  $\pi$ -System des cyclischen  $C_3H_3^+$ .

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 –  $\sigma$ -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 –  $\sigma$ -Bindungen ersehen kann, beträgt der CCC-Bindungswinkel an den C-Atomen nicht  $60^\circ$ , sondern  $120^\circ$ , was ja auch aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung bei den C-Atomen zu erwarten ist.

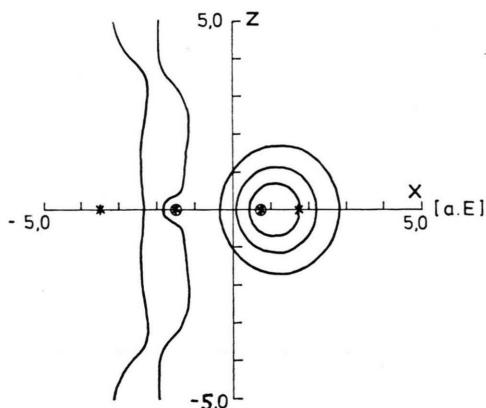
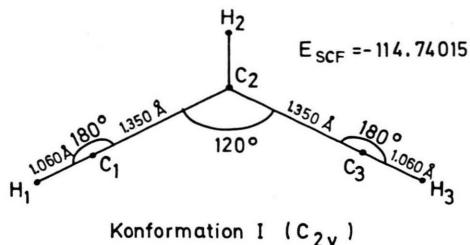


Abb. 2. Senkrechter Schnitt durch die Mitte einer C – C- $\sigma$ -Bindung des cyclischen  $C_3H_3^+$ . Lage des Koordinatensystems siehe Abbildung 1.

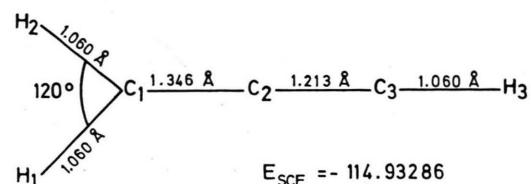
### III. Bestimmung der möglichen Endprodukte. Das wahrscheinliche Endprodukt, dessen Geometrie und Bindungsverhältnisse

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-



Konformation I ( $C_{2v}$ )



Konformation II ( $C_{2v}$ )

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 beinhaltete 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 optimisierten 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  $\pi$ - und eine  $\sigma$ -Bindung vorliegt. Zwischen den Kohlenstoffatomen  $C_1$  –  $C_2$  gibt es lediglich eine  $\sigma$ -Bindung. Zusätzlich zum Beschriebenen gibt es noch ein  $\pi$ -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 Bezeichnungsweisen ein.  $\alpha$  ist der  $C_1C_2C_3$ -Winkel,  $\beta_\mu$  ( $\mu = 1, 3$ ) ist der Winkel zwischen der  $C_\mu - C_2$ -Bindung und der Projektion der  $H_\mu - C_\mu$ -Bindung in die  $xy$ -Ebene;  $\beta_2$  stellt den Winkel zwischen der  $C_1C_2$ -Bindung und der Projektion der  $H_2 - C_2$ -Bindung in die  $xy$ -Ebene dar:  $\gamma_\mu$  ( $\mu = 1, 2, 3$ ) gibt den Winkel zwischen der  $H_\mu - C_\mu$ -Bindung und der  $xy$ -Ebene an.

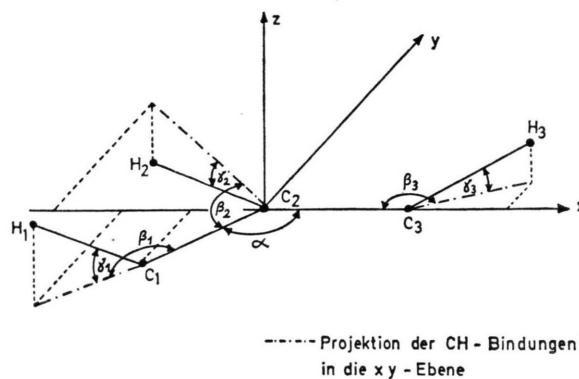


Abb. 4. Innere Koordinaten, die bei der Beschreibung der Ringöffnung verwendet werden.

### II. Ablauf der Ringöffnungsreaktion

Die Ringöffnung wird dadurch erzwungen, daß der  $C_1C_2C_3$ -Winkel  $\alpha$  vergrößert wird. Zu jedem  $\alpha$  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  $90^\circ$  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  $\gamma_1$  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  $120^\circ$  (siehe Tabelle 1). Bei weiterer Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  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  $CH-\sigma$ -Bindungen sowie ein  $\pi$ -System, das mit einem Elektronenpaar besetzt ist. Bei größer werdendem  $\alpha$  wird das  $C_1C_3-\sigma$ -MO energetisch immer ungünstiger. Dieses Elektronenpaar wird daher bei hinreichend großen  $\alpha$ -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  $\pi$ -Elektronensystem wird mit 4 Elektronen besetzt. Da nun bei einem Kation aber die Bildung eines einsamen Elek-

Tabelle 1.

$\alpha$	ESCF(a.u.)	$\beta_1$	$\gamma_1$	$\beta_2   \beta_2^*$	$\gamma_2   \gamma_2^*$	$R(C_1 - C_2)$ in Å	$R(C_2 - C_3)$ in Å	$\beta_3$
$60^\circ$	-114,98047	$150^\circ$	$0,0^\circ$	$150^\circ$	0	1,374	1,374	$150^\circ$
$80^\circ$	-114,89811	$160^\circ$	$0,0^\circ$	$130^\circ$	0	1,374	1,328	$159^\circ$
$90^\circ$	-114,84943	$179^\circ$	$+60^\circ$	$112^\circ$	$-17^\circ$	1,350	1,328	$173^\circ$
$93^\circ$	-114,84988	$180^\circ$	$+60^\circ$	$180^\circ$	$-60^\circ$	1,347	1,328	$176^\circ$
$110^\circ$	-114,87462	$180^\circ$	$+60^\circ$	$180^\circ$	$-60^\circ$	1,347	1,318	$178,5^\circ$
$135^\circ$	-114,90702	$180^\circ$	$+60^\circ$	$180^\circ$	$-60^\circ$	1,347	1,222	$180^\circ$
$180^\circ$	-114,93286	$180^\circ$	$+60^\circ$	$180^\circ$	$-60^\circ$	1,346	1,213	$180^\circ$

$\beta_2^*$  = der Winkel zwischen  $C_1 - C_2$  und der Projektion von  $C_1 - H_2$  in der  $xy$ -Ebene.

$\gamma_2^*$  = der Winkel zwischen  $C_1 - H_2$  und der  $xy$ -Ebene.

tronenpaars am Ende des Moleküls energetisch sehr ungünstig ist, wird – wie auch die Rechnungen ergeben – das  $\pi$ -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  $90^\circ$  um die  $C_1C_2$ -Achse gedreht wird (siehe Abbildung 4). Es handelt sich bei die-

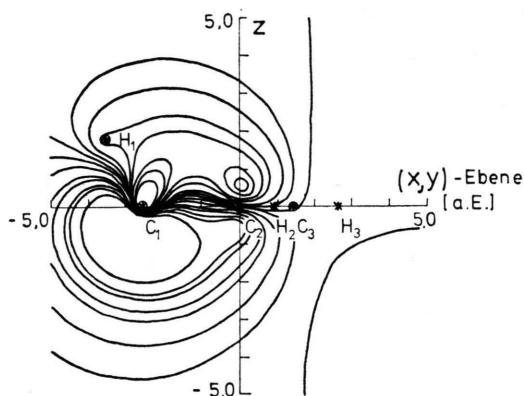


Abb. 5. Das einsame Elektronenpaar am  $C_1$ -Atom des  $C_3H_3^+$  bei  $\alpha=125^\circ$ ,  $\beta_1=180^\circ$ ,  $\gamma_1=60^\circ$ ,  $\beta_2=116^\circ$  und  $\gamma_2=0^\circ$  (vgl. Zeichnung 1).

sem MO um eine Mischung von einem am  $C_1$ -Atom sitzenden einsamen Elektronenpaar, das zur  $C_1C_2$ -Bindung hingebogen ist und einer  $C_1C_2$ - $\pi$ -Bindung. Dieses MO ist in Abb. 5 dargestellt. Aufgrund des  $\pi$ -Charakters dieses MO's verkürzt sich der  $C_1C_2$ -Abstand. Da sich das ursprüngliche delokalisierte  $\pi$ -System durch die Bildung dieses MO's in eine lokalisierte  $C_2C_3$ - $\pi$ -Bindung umwandelt, verkürzt sich auch der  $C_2C_3$ -Abstand. (Eine Verschiebung des ursprünglichen  $\pi$ -Systems zur  $C_3C_3$ -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  $\pi$ -System in der  $C_1C_2C_3$ -Ebene vorhanden. Dieses verzerrte

$\pi$ -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.

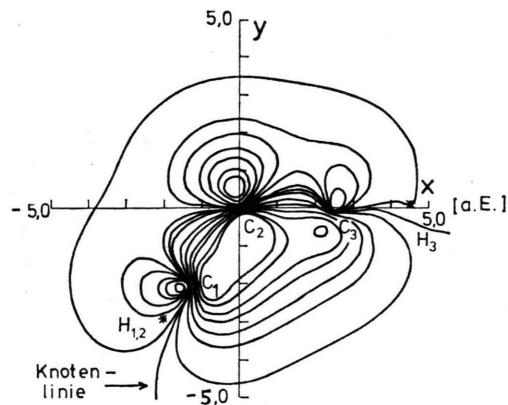


Abb. 6. Die in der  $xy$ -Ebene delokalisierte  $\pi$ -Bindung nach Wanderung von  $H_2$  an  $C_1$ .  $\alpha=125^\circ$ ,  $\beta_1=180^\circ$ ,  $\gamma_1=60^\circ$ ,  $\beta_2^*=180^\circ$  und  $\gamma_2^*=-60^\circ$ .

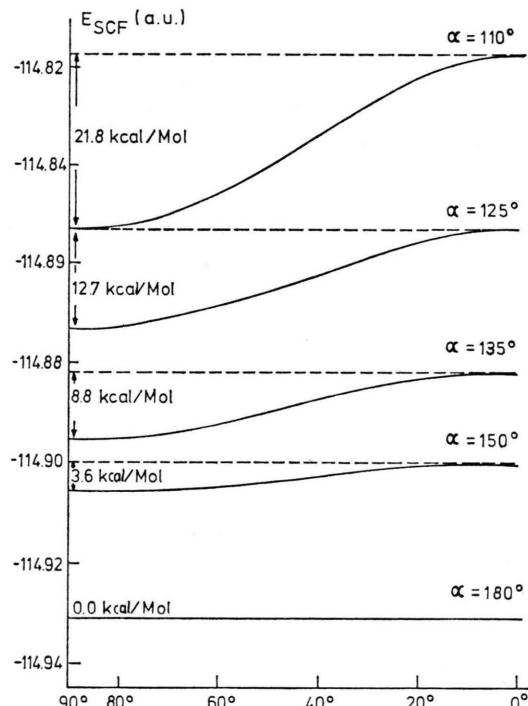


Abb. 7. Energie in Abhängigkeit vom Winkel zwischen der  $H_1H_2C_1$ -Gruppe und der CCC-Ebene für verschiedene Werte des CCC-Winkels  $\alpha$ .

Bei weiterer Vergrößerung des Winkels  $\alpha$  delokalisiert das in der CCC-Ebene befindliche  $\pi$ -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  $\alpha$  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  $\alpha$  hineingedreht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 zusammengefaßt. Der Winkel  $\varphi$  ist hierbei der Winkel zwischen der CCC-Ebene und der  $H_1C_1H_2$ -Ebene. Die Barriere dieser Drehung wird mit größer werdendem  $\alpha$  immer kleiner, da wir ja bei  $\alpha = 180^\circ$  für jedes  $\varphi$  die gleiche Konformation II aus Abb. 3 vorliegen haben.

Den Potentialverlauf der Ringöffnungsreaktion in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel  $\alpha$  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.

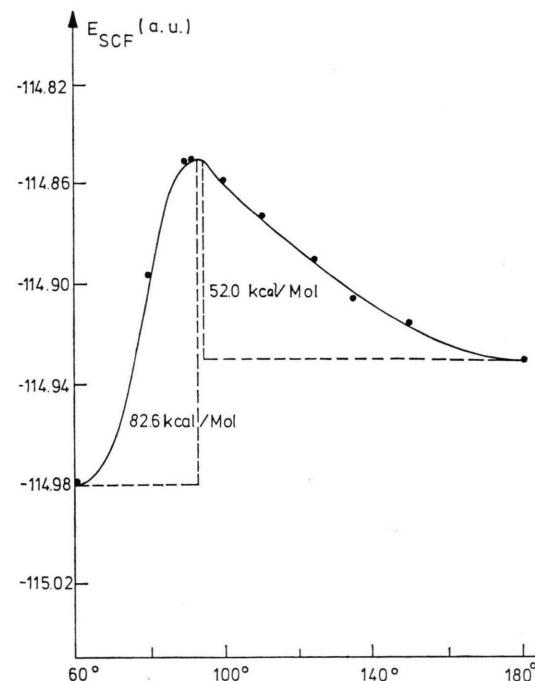


Abb. 8. Energieprofil längs des Reaktionsweges in Abhängigkeit vom CCC-Winkel  $\alpha$ .

### Danksagung

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

<sup>1</sup> R. Breslow, Ang. Chem. **80**, 573 [1968].

<sup>2</sup> D. T. Clark, Chem. Comm. **1969**, 687.

<sup>3</sup> S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **42**, 1293 [1965].