

Experimentelles und theoretisches IR-Spektrum des 2-Norbornyl-Kations **

Von Wolfram Koch*, Bowen Liu, Douglas J. DeFrees, Dionis E. Sunko* und Hrvoj Vančik

Koch et al. haben kürzlich eine systematische, aufwendige quantenchemische Untersuchung des Schwingungsspektrums des 2-Norbornyl-Kations vorgestellt^[1], in der unzweifelhaft gezeigt werden konnte, daß dieses Kation in der Gasphase eine nichtklassische Struktur^[2] hat, wie sie schon in früheren theoretischen Untersuchungen postuliert wurde^[3, 4]. Allerdings enthielt diese Mitteilung nicht den kompletten Satz der berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen und deren IR-Intensitäten. Zur gleichen Zeit entwickelten Sunko und Vančik^[5] eine neue experimentelle Technik, die die IR-spektroskopische Untersuchung kurzlebiger reaktiver Zwischenstufen wie Carbokationen oder carbokationenähnlicher Spezies in kryogenischen SbF₅-Matriees ermöglicht^[6]. Wir stellen nun einen Vergleich des experimentellen IR-Spektrums von in der Matrix erzeugtem 2-Norbornyl-Kation mit dem theoretisch vorhergesagten IR-Spektrum vor.

2-Chlornorbornan und SbF₅ wurden wie beschrieben^[5] auf das CsI-Fenster aufgebracht, und anschließend wurde ein Spektrum aufgenommen (Abb. 1 a, 2a). Bei Erwärmung

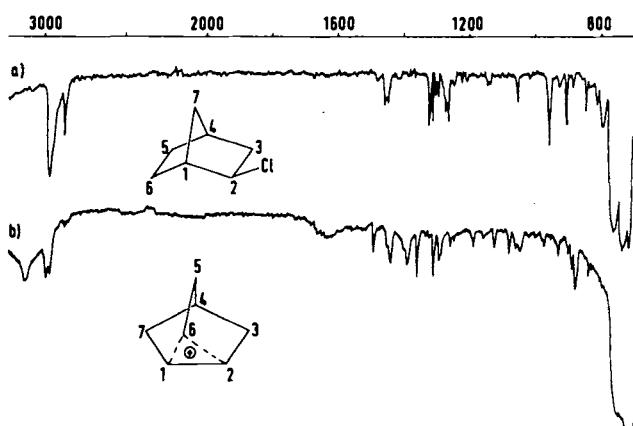


Abb. 1. IR-Spektren von 2-Chlornorbornan (a) und dem daraus erzeugten Kation (b).

auf 150 K beginnen die IR-Banden des Chlorids zu verschwinden, während gleichzeitig neue, dem 2-Norbornyl-Kation zuzuordnende Signale auftreten. Dieses Spektrum bleibt bis ca. 200 K stabil. Das endgültige Spektrum des in der Matrix erzeugten Kations (Abb. 1 b, 2b, Tabelle 1) un-

terscheidet sich deutlich vom Spektrum der Ausgangsverbindung 2-Chlornorbornan. Im Bereich der Deformationsschwingungen, unter 1500 cm⁻¹, sind mehrere Banden zu erkennen, die im Spektrum des Chlorids fehlen. Vor allem in der Region zwischen 1440 und 1340 cm⁻¹ sind die Unterschiede auffällig. Das Spektrum des Chlorids weist hier kaum eine Bande auf, während das IR-Spektrum des Kations hier Banden von starker Intensität enthält^[7]. Anschließendes wäßriges Aufarbeiten der aufgetragenen Substanz ergibt *exo*-2-Norborneol.

Die Struktur des nichtklassischen 2-Norbornyl-Kations wurde in C₂-Symmetrie unter Verwendung analytischer Gradienten und des 6-31G*-Basisatzes optimiert^[8]. Die dynamische Elektronenkorrelation wurde durch Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) berücksichtigt^[8]. Die Schwingungsfrequenzen wurden dann auf diesem MP2/6-31G*-Niveau durch numerische Differentiation der analytisch bestimmten Gradienten berechnet. Dies erforderte mehr als sechzig Bestimmungen des analytischen Gradienten auf MP2/6-31G*-Niveau, so daß es sich möglicherweise um eine der aufwendigsten Rechnungen für ein System dieser Größe handelt. Für die Rechnungen wurde die vektorisierte IBM-Version des Programmpakets Gaussian 86^[9] verwendet, die auf einer IBM 3090 mit Vektor-Einrichtung am IBM Science and Engineering National Support Center in Dallas, Texas, installiert ist. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Es ist bekannt, daß Frequenzen, die unter der Annahme harmonischer Schwingungen auf dem MP2/6-31G*-Niveau berechnet werden, im allgemeinen 4–7 % höher als die experimentellen Frequenzen (anharmonische Schwingungen) liegen^[10–13]. Ursachen dafür sind die Vernachlässigung anharmonischer Effekte sowie die inhärente Ungenauigkeit der theoretischen Methode. Um eine bessere Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Spektren zu erzielen, werden daher häufig die berechneten Frequenzen mit einem empirisch bestimmten Faktor skaliert (Tabelle 1). Es sollte allerdings betont werden, daß die Skalierung des gesamten Spektrums mit nur einem Faktor für einige Schwingungsmoden auch eine Verschlechterung der Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen hervorrufen kann. Bekannte Beispiele sind Strettschwingungen bei Mehrfachbindungen oder out-of-plane Deformationschwingungen, bei denen die berechneten, nicht skalierten Frequenzen manchmal sogar *kleiner* als die experimentellen Frequenzen sind^[10, 12]. Das gleiche gilt für hochfrequente Strettschwingungen, die oftmals eine größere Anharmonizität aufweisen^[12]. In einer Übersicht beschreiben Hess et al.^[14] viele Fälle, in denen der Vergleich berechneter Frequenzen mit den experimentellen IR-Spektren erfolgreich zur Strukturaufklärung eingesetzt wurde^[15]. Die Zuordnung der experimentellen zu den berechneten Frequenzen in Tabelle 1 basiert auf der besten numerischen Übereinstimmung der beiden Datensätze. Abbildung 2 zeigt als Strichspektren das Spektrum der Ausgangsverbindung, 2-Chlornorbornan, sowie das experimentell beobachtete und das skalierte berechnete Spektrum des Kations. Die generelle Übereinstimmung der beiden Spektren des Kations (Abb. 2 b, c) ist befriedigend, vor allem wenn man berücksichtigt, daß in den Experimenten keine isolierten Gasphasen-Kationen, sondern Ionenpaare vorliegen, was natürlich einen Einfluß auf das gemessene IR-Spektrum haben kann.

In der CH-Strettschwingungsregion beobachten wir experimentell vier Banden bei 3110(s), 2990(vs), 2980(vs) und 2875(m) cm⁻¹. Die entsprechenden berechneten skalierten Frequenzen sind 3145 und 3131(s), 3047(vs), 3009(vs) bzw. 2988(m) cm⁻¹. Die unskalierten Frequenzen unterscheiden sich in dieser Region von den experimentell beobachteten um

[*] Dr. W. Koch

IBM Deutschland GmbH, Wissenschaftliches Zentrum Heidelberg
Institut für Supercomputing und Angewandte Mathematik
D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. D. E. Sunko, Dr. H. Vančik
Department of Chemistry, Faculty of Science
University of Zagreb, 41000 Zagreb (Jugoslawien)

Dr. B. Liu
IBM Almaden Research Center
San Jose, CA 95120-6099 (USA)

Dr. D. J. DeFrees
Molecular Research Institute
Palo Alto, CA 94304 (USA)

** Die Untersuchungen in Zagreb wurden durch den Research Council of Croatia und die National Science Foundation (US), Projekte JFP 545 und 841, gefördert. Wir danken Dr. D. Gerson, IBM Dallas Engineering and Scientific National Support Center, für Rechenzeit und Hilfe bei der Durchführung unserer Rechnungen. W.K. dankt Dr. M. D. Miller für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Berechnete nicht skalierte und skalierte (Faktor 0.96) sowie experimentell beobachtete Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten des 2-Norbornyl-Kations.

Nr.	Symmetrie	nicht skalierte Frequenz [cm ⁻¹]	skalierte Frequenz [cm ⁻¹]	berechnete IR-Intensität [cm ⁻¹]	exp. Frequenz [km mol ⁻¹] [a]	exp. IR-Intensität [b]
48	A'	3276	3145	7.0	3110	s
47	A"	3262	3131	6.2		
46	A'	3214	3086	0.0		
45	A"	3214	3085	0.0		
44	A'	3198	3070	0.9		
43	A"	3198	3070	1.2		
42	A"	3174	3047	18.0	2990	vs
41	A'	3150	3024	0.6		
40	A'	3134	3009	20.9	2980	vs
39	A"	3116	2991	0.1		
38	A'	3112	2988	3.7	2875	m
37	A'	1569	1506	6.9		
36	A'	1550	1488	0.2		
35	A'	1528	1467	18.3	1490	s
34	A"	1522	1461	19.1	1445	s
33	A'	1488	1428	27.1	1435	vs
32	A"	1412	1355	10.1	1380	m
31	A'	1368	1314	10.9	1348	s
30	A'	1350	1296	11.9	1305	vs
29	A"	1334	1281	0.1		
28	A'	1314	1262	3.5	1288	s
27	A"	1305	1252	4.2	1280	s
26	A"	1250	1200	0.4		
25	A'	1226	1178	1.0		
24	A'	1207	1159	1.8	1160	w
23	A"	1204	1156	0.5		
22	A"	1168	1122	6.5	1120	m
21	A'	1141	1095	0.0		
20	A"	1104	1060	0.2		
19	A'	1087	1043	3.5	1056	m
18	A'	1064	1022	1.6	1040	m
17	A"	1017	976	2.8	970	w
16	A'	1011	970	0.3		
15	A"	989	950	0.1		
14	A'	972	933	0.3		
13	A"	962	923	2.8	928	m
12	A'	930	893	4.1	900	w
11	A"	924	887	5.0	890	m
10	A'	912	875	18.0	878	vs
9	A'	822	789	0.7		
8	A"	790	757	0.0		
7	A"	683	656	16.0		
6	A'	650	624	0.5		
5	A'	484	464	8.4		
4	A'	452	434	3.1		
3	A'	415	398	0.0		
2	A"	291	279	24.4		
1	A"	255	244	9.1		

[a] Die Zuordnung der experimentellen zu den berechneten Frequenzen basiert auf der besten numerischen Übereinstimmung der beiden Datensätze. [b] w: weak, m: medium, s: strong, vs: very strong.

5.2–8.2% (durchschnittlich 6.2%). Dies deckt sich mit der durchschnittlichen Abweichung von 6.5%, die von Simandiras et al. für CH- und NH-Streckschwingungen in heterocyclischen Arenen auf einem ähnlichen theoretischen Niveau berichtet wird^[12]. Weitaus wichtiger als die CH-Streckschwingungen, deren Frequenzen für die meisten Carbokationen ähnlich sein dürften, ist allerdings der Bereich kleiner Wellenzahlen. Unterhalb 1600 cm⁻¹ ist die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Frequenzen sogar weitaus besser, vor allem wenn die Banden mit starker und sehr starker Intensität betrachtet werden. Die sehr intensiven Banden treten im experimentellen Spektrum bei 1435, 1305 und 878 cm⁻¹ auf, die Rechnungen ergeben für diese Schwingungen (nach Skalierung) 1428, 1296 bzw. 875 cm⁻¹.

Die Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen IR-Spektrum bestätigt alle früheren Ergebnisse, daß das 2-Norbornyl-Kation in Antimonpentahalogenidkomplexen eine nichtklassische verbrückte Struktur hat.

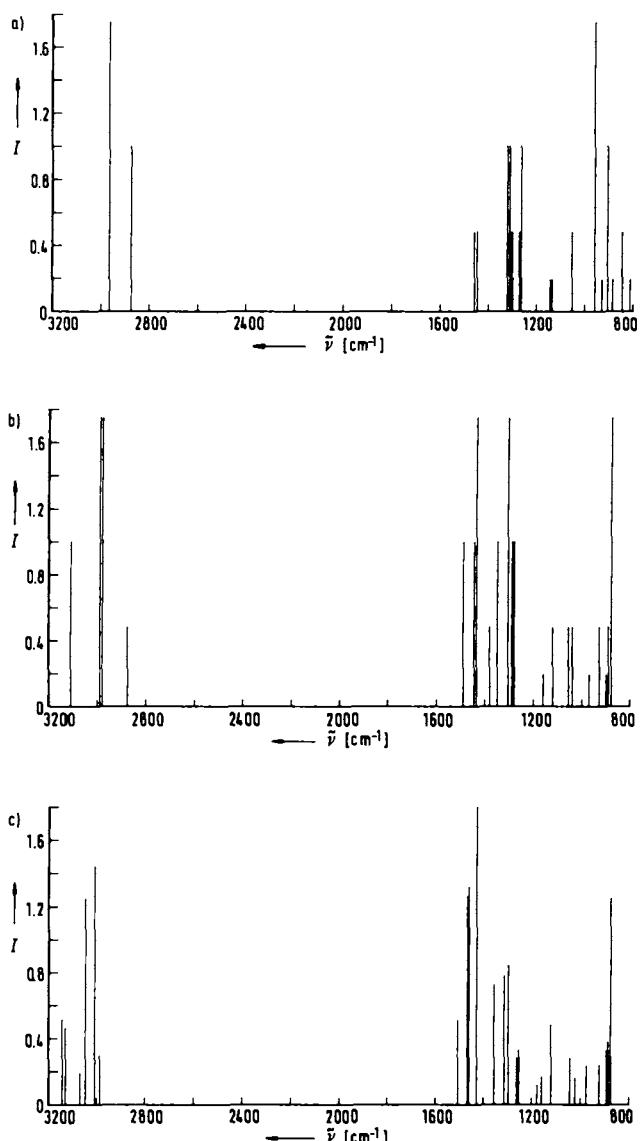


Abb. 2. IR-Strichspektren. a) 2-Chlornorbornan. b) Experimentell beobachtetes Spektrum des 2-Norbornyl-Kations. c) Auf dem MP2/6-31G*-Niveau für die nichtklassische verbrückte Struktur des 2-Norbornyl-Kations berechnetes Spektrum (skaliert mit 0.96).

Dies folgerten z. B. auch Yannoni et al.^[16] aufgrund der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren sowie Laube^[17] und Montgomery et al.^[18] aufgrund der Röntgenstrukturanalysen eines Fluoroantimonats des 1,2,4,7-Tetramethylnorborn-2-yl-Kations bzw. von 2-Methoxy-1,7,7-trimethylbicyclo[2.1.1]-hept-2-yliumfluoroborat. Zum gleichen Ergebnis kamen Saunders und Kates^[19] aufgrund von Experimenten zum Deuterium-Isotopen-Störungseffekt.

Ein zusätzliches, diese Schlüssefolgerung stützendes Indiz kann durch eine Analyse der CH-Streckschwingungsregion erhalten werden. In einem hypothetischen klassischen 2-Norbornyl-Kation würde eine hyperkonjugative Wechselwirkung der C(3)-H-Bindungen mit dem formal leeren p-Orbital an C(2) eine deutliche Stabilisierung bewirken. Dies sollte aber zu einer Schwächung der C(3)-H-Bindungen und damit zu einer Abnahme der entsprechenden CH-Streckschwingungsfrequenzen führen. Solch ein Effekt konnte kürzlich für das 1-Methylcyclopentyl-Kation demonstriert werden^[15], bei dem hyperkonjugative Wechselwirkung der C(2)-H-Bindungen mit dem kationischen Zentrum C(1) ein Absenken der C(2)-H-Streckschwingungsfrequenz um ca. 220 cm⁻¹ auf 2775 cm⁻¹ bewirkt, in Übereinstimmung mit

dem Ergebnis genauer Rechnungen für das Stammolekül Cyclopentyl-Kation^[20]. In einer delokalisierten verbrückten Struktur des 2-Norbornyl-Kations sollte eine solche Wechselwirkung nur klein sein, und die einzigen Bindungen, die zu einer hyperkonjugativen Stabilisierung beitragen könnten, sind die Bindungen C(3)-H und C(7)-H. Eine Analyse der berechneten Normalschwingungen zeigt, daß die CH-Streckschwingungsmoden mit den niedrigsten Wellenzahlen (2991 und 2988 cm⁻¹) auch tatsächlich die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen C(3) und C(7) involvieren. Das Fehlen einer signifikanten, durch Hyperkonjugation hervorgerufenen Absenkung der Streckschwingungsfrequenzen ist ein weiterer, wenn auch negativer Beweis für die nichtklassische überbrückte Struktur des Kations. Die gleiche Schlußfolgerung wurde bereits vor etwa zwanzig Jahren aufgrund von sekundären kinetischen Isotopeneffekten bei Solvolysereaktionen von 2-Norbornylbrosylaten gezogen^[21, 22].

Eingegangen am 20. September 1989 [Z 3556]

CAS-Registry-Nummer:
2-Norbornyl-Kation, 24321-81-1.

- [1] W. Koch, D. J. DeFrees, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1527.
- [2] Für jüngere Übersichten zur Diskussion um das 2-Norbornyl-Kation siehe
a) C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983), 426; b) H. C. Brown, *ibid.* **16** (1983) 432; c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Saunders, *ibid.* **16** (1983) 440; d) C. Walling, *ibid.* **16** (1983) 448; e) H. C. Brown (mit Kommentaren von P. von R. Schleyer): *The Non-Classical Ion Problem*, Plenum, New York 1977; f) P. A. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, New York 1985, Kapitel 7.8.6 (S. 281).
- [3] K. Raghavachari, R. C. Haddon, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5915.
- [4] M. Yoshimine, A. D. McLean, B. Liu, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6185.
- [5] H. Vancic, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3742.
- [6] M. Saunders et al. haben kürzlich eine ähnliche Matrixisolationsmethode beschrieben. Dabei wird die Bildung von Acyl-Kationen aus den entsprechenden Acylchloriden IR-spektroskopisch beobachtet: R. M. Jarret, Ny Sin, T. Ramsey, M. Saunders, *J. Phys. Org. Chem.* **2** (1989) 51.
- [7] Ein weiterer Hinweis, daß tatsächlich das 2-Norbornyl-Kation erzeugt wurde, ist die Tatsache, daß aus 7-Chlornorbornan und aus 2-Chlornorbornan die gleiche Spezies (identisches Spektrum) erhalten wurde. Es ist bekannt, daß sich 7-Chlornorbornan in SbF₅/SO₂ sehr schnell umlagert und nach Aufarbeitung zu 94% exo-Norbornol liefert; siehe P. von R. Schleyer, W. E. Watts, R. C. Fort, Jr., M. B. Comisarow, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5679. Einzelheiten werden in einer Arbeit über Wagner-Meerwein-Umlagerungen und Wasserstoffwanderungen in der kryogenischen Matrix veröffentlicht werden.
- [8] Für eine Beschreibung des Basissatzes und der Möller-Plesset-Störungstheorie siehe W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York 1986, Kapitel 4.
- [9] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. DeFrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople: GAUSSIAN 86, Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, USA 1984.
- [10] R. F. Hout, B. A. Levy, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 234.
- [11] D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 333.
- [12] E. D. Simandiras, N. C. Handy, R. A. Amos, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 1739.
- [13] Siehe auch die detaillierte Diskussion in Kapitel 6.3 (S. 226) von [8].
- [14] B. A. Hess, L. J. Schaad, P. Carsky, R. Zahradník, *Chem. Rev.* **86** (1986) 709.
- [15] Für neuere Anwendungen siehe G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5183.
- [16] C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 907, 7380.
- [17] T. Laube, *Angew. Chem.* **99** (1987) 580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 560.
- [18] L. K. Montgomery, M. P. Grendze, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4749.
- [19] M. Saunders, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3571.
- [20] P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5475.
- [21] J. M. Jerkunica, S. Borcic, D. E. Sunko, *Chem. Commun.* **1967**, 1302.
- [22] Für eine Zusammenfassung späterer Verwendungen dieser Technik siehe S. 203 in [2e].

Hexaalkinyltriphenylen als neuer Typ nematisch-discotischer Kohlenwasserstoffe**

Von Klaus Praefcke*, Bernd Kohne und Dirk Singer

In der Gruppe der nicht-calamitischen, scheibenförmigen Flüssigkristalle sind Kohlenwasserstoffe eine Rarität^[1–4]. Durch repetitive Pd-katalysierte Alkinierung bromierter Arene mit beliebig substituiertem Arylacetylen sind nun in einer Eintopfreaktion erstmalig großflächige, zentrosymmetrische, hochungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie analoge Heteroatom-haltige Flüssigkristalle mit ungewöhnlichen Eigenschaften einfach zugänglich geworden^[1–4]. Besondere Beachtung verdienen diese neuartigen Mesogene wegen ihrer bevorzugt nematisch-discogenen Eigenschaften^[1–4]. Weiterhin sind die kürzlich in den erstaunlich niedrig-viskosen N_D-Phasen einiger Vertreter dieser Stoffklassen gefundenen elektrooptischen Feldeffekte^[3–5] als sehr interessant hervorzuheben. Ähnliches ist auch für strukturell variable Multi(phenylethynyl)arene, z. B. Kohlenwasserstoffe der Reihen **1** und **2**, zu erwarten, die sogar Anwendungen denkbar sein lassen.

Die hier vorgestellten sieben neuen Kohlenwasserstoffe **1a–c**, **2a, b** sowie zwei Hexaalkinyl-substituierte Triphenylenderivate (siehe Experimentelles) haben wir durch Pd-katalysierte C-C-Kupplung^[1–4] aus (4-Alkylphenyl)acetylen bzw. 1-Alkinen und Hexabrombenzol bzw. dem erst seit wenigen Jahren bekannten 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen^[6] erhalten. Während die letztgenannten beiden Kohlenwasserstoffe im Unterschied zu Hexaalkinylidenen von Benzol^[11] keine flüssigkristallinen Phasen zeigen, sind die gelben, in Lösung (z. B. CHCl₃) bläulich fluoreszierenden Kohlenwasserstoffe **1a–c** sowie **2a, b** monothermomesomorph, und zwar nematisch-discotisch mit dem im experimentellen Teil zu findenden Phasenumwandlungsdaten.

Beim Aufheizen der Mesogene **1a–c** und **2a, b** über deren Schmelzpunkte beobachtet man im Polarisationsmikroskop jeweils einzige die bei nicht-calamitischen Mesogenen bisher recht selten^[1, 2] gefundene N_D-Phase mit der typischen Fluidität, starken thermischen Fluktuationen sowie Schlieren- oder Marmortextur^[2, 4, 7]. Diese Charakterisierung wird dadurch bestätigt, daß diese N_D-Phasen mit denen von zwei durch Röntgenstrukturuntersuchungen als nematisch-discotisch bewiesenen Hexakis(phenylethynyl)derivaten von Benzol mischbar sind^[4]. Bei langsamer Abkühlung der isotropen Schmelzen der Mesogene **1** und **2** unter die Klärtemperaturen oder nach Tempern ihrer N_D-Phasen bilden sich nicht-doppelbrechende, pseudoisotrope Bereiche infolge homöotroper Orientierung der großflächigen Moleküle parallel zu den Oberflächen der Glasobjektträger.

Wie bei anderen Multi(phenylethynyl)arenen mit N_D-Phasen^[1–4] sind auch bei den neuen nematisch-discotischen Verbindungen **1a–c** sowie **2a, b** die für die Klärvorgänge (N_D → I) durch Differentialkalorimetrie (DSC) ermittelten Umwandlungsenthalpien $\Delta H_{N_D \rightarrow I}$ mit nur etwa 0.2 kJ mol⁻¹ auffällig klein^[8].

Die bei **2a, b** beobachteten stabilen Mesophasenbereiche (ΔT_{N_D}) sind mit 80 bzw. 54 K wesentlich breiter als bei den Hexakis(phenylethynyl)derivaten von Benzol **1a, c** mit gleichen Resten R (16 bzw. 32 K). **2** weist anders als **1** zwischen den in einer Ebene angenommenen, im Formelbild mit ●

[*] Prof. Dr.-Ing. K. Praefcke, Dr. B. Kohne, Dipl.-Chem. D. Singer
Institut für Organische Chemie, C3, der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Flüssigkristalline Verbindungen, 52. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sfb 335, Teilprojekt C3), der Firma E. Merck (Darmstadt) und der Technischen Universität Berlin (UP, K und PA 1) gefördert. Frau S. Völzke danken wir für Assistenz im Laboratorium. – 51. Mitteilung: [12a].