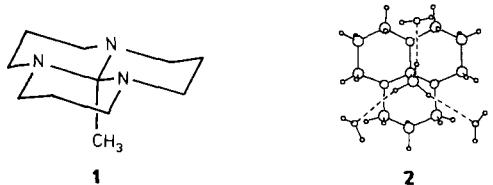


Die Stärke von C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken und die ekliptische Anordnung einer C_{sp³}-CH₃-Bindung in einem tricyclischen Orthoamid-Trihydrat**

Von Juan J. Novoa*, Pere Constans und Myung-Hwan Whangbo*

In Tausenden von Verbindungen, deren Strukturen im Kristall durch Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen bestimmt wurden, liegen C_{sp³}-CH₃-Gruppen in gestaffelter Konformation vor. Die einzige Ausnahme ist ein kristallines Trihydrat des tricyclischen Orthoamids **1**, d. h. **1** · 3 H₂O^[1, 2], bei dem eine nahezu ekliptische Anordnung der C_{sp³}-CH₃-Bindung gefunden wurde (N-C-C-H-Diederwinkel von 8.0°). In einem Einkristall von *wasserfreiem* **1** nimmt die C_{sp³}-CH₃-Gruppe eine gestaffelte Konformation ein, so daß die ekliptische Anordnung der C_{sp³}-CH₃-Bindung in **1** · 3 H₂O auf die drei C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken zwischen der Methylgruppe von **1** und den drei Wassermolekülen, die **1** umgeben, zurückgeführt wird^[11]. (In der schematischen Darstellung **2** sind die H \cdots O-Kontakte gestrichelt wiedergegeben. Neben der C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke bildet jedes Wassermolekül eine O-H \cdots N-Wasserstoffbrücke mit einem Stickstoffatom eines benachbarten Moleküls **1** aus.)



Zur Erklärung dieser bemerkenswerten Beobachtung berechneten Seiler et al.^[11] die Rotationsbarriere der Methylgruppe und die Energie der C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken. Aus ihrer ab-initio-SCF-Rechnung von CH₃-C(NH₂)₃ (freie Elektronenpaare der Stickstoffatome antiperiplanar (*app*) zur C-CH₃-Bindung, kristallographisch ermittelte Strukturparameter) ergab sich, daß die gestaffelte Konformation um 5.52 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die ekliptische. Daraus folgt, daß jede der drei C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken in **1** · 3 H₂O mindestens ungefähr 1.8 kcal mol⁻¹ stark sein muß, damit die ekliptische Konformation eingenommen wird, vorausgesetzt, die Energien der C(Methyl)-H \cdots O-Wasserstoffbrücken sind additiv. Seiler et al.^[11] schlossen auf der Basis der Ergebnisse von Rechnungen auf MP2-Niveau an den Modellkomplexen CH₄ \cdots OH₂ und CH₄ \cdots OH₂ \cdots NH₃, daß die C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke diese Stärke hat. Allerdings wurden bei dieser Rechnung Fehler durch Überlagerungen von Basissätzen (*Basis Set Superposition Error*, BSSE)^[13] nicht korrigiert. Nach unserer kürzlich durchgeföhrten Untersuchung^[14] beträgt die Energie der C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke höchstens 0.59 kcal mol⁻¹ (auf der Basis einer Rechnung auf MP2-Ni-

veau für CH₄ \cdots OH₂ mit einem Near-Hartree-Fock-Limit(NHFL)-Basissatz und die von Seiler et al. berichteten hohen Werte (1.45–1.94 kcal mol⁻¹) sind hauptsächlich auf die BSSEs zurückzuführen. Damit bleibt die Erklärung der ekliptischen Konformation der C_{sp³}-CH₃-Bindung eine Herausforderung an den Theoretiker. Die von uns durchgeföhrten Berechnungen sollten zum Verständnis dieser ungewöhnlichen Beobachtung beitragen.

Zur Abschätzung der Rotationsbarriere der Methylgruppe von **1** führten wir ab-initio-SCF-Rechnungen auf 6-31++G**-Niveau an den Modellverbindungen CH₃-C(NH₂)₃ und CH₃-C[N(CH₃)₂]₃ (mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome *app* zur C-C-Bindung) mit voller Geometrieoptimierung durch. Nach diesen Rechnungen ist die gestaffelte Konformation von CH₃-C(NH₂)₃ um 5.44 kcal mol⁻¹ und von CH₃-C[N(CH₃)₂]₃ um 5.48 kcal mol⁻¹ stabiler als die ekliptische. Diese Werte liegen sehr nahe an den von Seiler et al. bestimmten^[11]. Darüber hinaus sagen ab-initio-6-31++G**-SCF-Rechnungen für CH₃-CH₃ eine Rotationsbarriere von 2.98 kcal mol⁻¹ voraus, was gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Wie schon Seiler et al. zeigten, beträgt die Rotationsbarriere der Methylgruppe in **1** folglich 5.4–5.5 kcal mol⁻¹, und diese Barriere sollte in **1** · 3 H₂O durch die Stabilisierungsenergie, die mit den drei C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken verknüpft ist, überwunden werden.

Die genaueste Abschätzung der Energie einer C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke, 0.59 kcal mol⁻¹, basiert auf dem Modell CH₄ \cdots OH₂, bei der eine C-H-Bindung eine C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke ausbildet^[41]. In **1** · 3 H₂O sind alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe an C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken beteiligt. Denkbar wäre deshalb, daß die C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken in **1** · 3 H₂O durch einen kooperativen Effekt der drei C-H \cdots O-Bindungen einer Methylgruppe verstärkt werden. Um diese Hypothese zu überprüfen, führten wir Rechnungen auf MP2-Niveau für die Modellverbindungen CH₄ \cdots OH₂, CH₄ \cdots (OH₂)₂ und CH₄ \cdots (OH₂)₃ durch, deren Geometrien so gewählt wurden, daß eine, zwei bzw. drei C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken vorliegen^[5]. Gemäß den Ergebnissen unserer früheren Studie an CH₄ \cdots OH₂^[4] ist die Benutzung diffuser Funktionen zur Verringerung der BSSEs entscheidend. Unsere 6-31+ + G**-MP2-Rechnungen zeigen nach Korrektur der BSSEs mit der „Gegengewichtsmethode“ (counterpoise method)^[6], daß die Wasserstoffbrücken in CH₄ \cdots OH₂, CH₄ \cdots (OH₂)₂ und CH₄ \cdots (OH₂)₃ 0.37^[7], 0.61 bzw. 0.86 kcal mol⁻¹ stark sind. Also ist die Gesamtenergie der Wasserstoffbrücken für CH₄ \cdots (OH₂)_n (n = 2, 3) nicht höher, sondern etwas niedriger als die n-fache Energie der C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke von CH₄ \cdots OH₂. Unsere 6-31+ + G**-MP2-Rechnungen für CH₄ \cdots OH₂ \cdots NH₃ (Geometrie der C-H \cdots O-H \cdots N-Wasserstoffbrückenanordnung wie in **1** · 3 H₂O ermittelt) ergeben nach BSSE-Korrektur für die C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke eine Energie von 0.52 kcal mol⁻¹, welche diejenige von CH₄ \cdots OH₂ um ungefähr 40% übertrifft (0.52 gegen 0.37 kcal mol⁻¹). Selbst wenn man annimmt, daß die C-H \cdots O-H \cdots N-Wasserstoffbrücke die Energie der C-H \cdots O-Wasserstoffbrücke um 40% erhöht, ist die Stabilisierungsenergie, die man von den drei C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken in **1** · 3 H₂O erwartet (ca. 2.5 = 3 × 0.59 × 1.4 kcal mol⁻¹), sehr viel kleiner als die Rotationsbarriere der Methylgruppe in **1**.

Abgeschätzt wurde die Stabilisierungsenergie der drei C-H \cdots O-Wasserstoffbrücken in **1** · 3 H₂O auch durch Bestimmung der Rotationsbarrieren der Methylgruppen in **1** und **1** · 3 H₂O (Anordnung der drei Wassermoleküle um **1** wie in kristallinem **1** · 3 H₂O) auf der Basis von semiempirischen AM1-SCF-MO-Rechnungen^[8]. (AM1-Rechnungen an

[*] Prof. J. J. Novoa, P. Constans
Departamento de Química Física
Universidad de Barcelona
E-08028 Barcelona (Spanien)

Prof. M.-H. Whangbo
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695-8204 (USA)

[**] Die Arbeit an der North Carolina State University wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Division of Materials Science (Grant DE-FG05-86ER45259) gefördert. J. J. N. dankt der DGICYT (PB89-0268) und der NATO für finanzielle Unterstützung.

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3$ ergeben eine Rotationsbarriere von $2.62 \text{ kcal mol}^{-1}$, die Rotationsbarriere wird also bezüglich des ab-initio-Wertes um ungefähr $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterschätzt.) Für die Rotation der Methylgruppe auf Basis der experimentellen Geometrien, d.h. ohne Relaxation der Struktur („starre Rotation“), zeigen AM1-Rechnungen, daß die gestaffelte Konformation der $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CH}_3$ -Bindung um $1.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ in **1** und um $0.27 \text{ kcal mol}^{-1}$ in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ stabiler als die ekliptische ist. Damit stellen die drei $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ eine Stabilisierungsenergie von ungefähr $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ bereit. Letzteres weist auf eine Stabilisierungsenergie von ungefähr $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für kristallines $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ hin, wenn wir einen Zuwachs um 40% aufgrund des kooperativen $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückeneffektes berücksichtigen. Diese Abschätzung steht in Einklang mit den Ergebnissen unserer ab-initio-Rechnungen.

Bei den obigen Abschätzungen der mit den drei $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken verknüpften Stabilisierungsenergie in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ wurden mögliche Kristalleffekte nicht berücksichtigt. Um diesen Mißstand zu beheben, berechneten wir die Energien von kristallinem $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ unter Verwendung empirischer Kern-Kern-Potentiale^[9]. Die beiden interessierenden Kristallstrukturen sind die experimentell bestimmte und die hypothetische, die sich aus ersterer ergibt, wenn alle $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CH}_3$ -Gruppen durch starre Rotation in die gestaffelte Konformation überführt werden. Für die Kern-Kern-Potentialberechnungen benutzten wir die Potentialparameter von Williams und Houpt^[10] und Mirsky^[11]. Die Madelung-Energie wurde unter Benutzung der Punktladungen der Atome berechnet, welche die durch die AM1-Methode ermittelten elektrostatischen Potentiale^[12] von **1** und H_2O am besten wiedergeben. Zusätzlich zu den üblichen Kern-Kern-Potentialtermen^[10, 11] wurden die $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückepotentiale von Cox et al.^[13] benutzt, um die Energien der $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken aller $\text{H} \cdots \text{O}$ -Kontakte, die kürzer als 2.7 \AA sind, zu berechnen. Unsere Rechnungen zeigen, daß die Wechselwirkung zwischen einer Methylgruppe und dem restlichen Kristall für die ekliptische Anordnung der $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CH}_3$ -Bindung mit den Parametern von Williams und Houpt um $2.97 \text{ kcal mol}^{-1}$ und mit den Parametern von Mirsky um $1.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstiger ist als die gestaffelte. Diese Werte ähneln den Stabilisierungsenergien, die mit den ab-initio- und AM1-Rechnungen an den Modellverbindungen erhalten wurden.

Um die ekliptische Anordnung der $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CH}_3$ -Bindung in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ zu erhalten, sollte die mit den drei $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken jeder Methylgruppe verknüpfte Stabilisierungsenergie größer als $5.4-5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ sein, aber alle unsere Rechnungen weisen darauf hin, daß diese Energie 3 kcal mol^{-1} nicht übersteigt. Unsere Ergebnisse unterstützen nicht die Erklärung von Seiler et al.^[1] für die ekliptisch orientierte Methylgruppe in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, und es bleibt die Frage, warum in $1 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ eine ekliptische Konformation der $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{CH}_3$ -Bindung vorliegt. Es ist möglich, daß die beobachtete Struktur von **1** $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ kein globales, sondern ein lokales Energieminimum ist. Es sei angemerkt, daß bei identischer chemischer Zusammensetzung in leitfähigen organischen Salzen häufig viele verschiedene Phasen auftreten können^[14].

Eingegangen am 14. September,
ergänzte Fassung am 13. November 1992 [Z 5572]

- [1] P. Seiler, G. R. Weisman, E. D. Glendening, F. Weinhold, V. B. Johnson, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1175.
- [2] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1125.
- [3] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2348, zit. Lit.

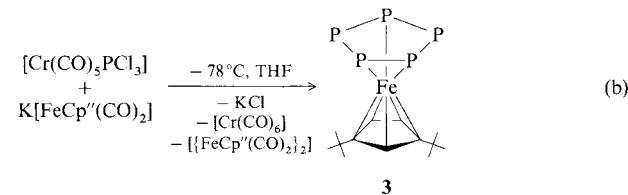
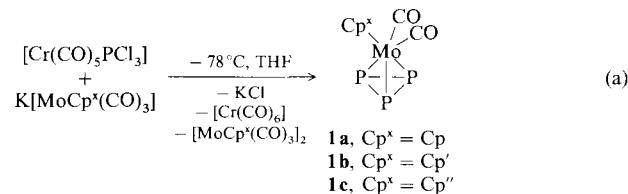
- [4] J. J. Novoa, B. Tarron, M.-H. Whangbo, J. M. Williams, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5179.
- [5] Die C-H-Bindung jeder $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Bindung wurde entlang der Winkelhalbierenden des $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -Winkels von H_2O in $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$, $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_2$ und $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_3$ angeordnet. Für $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_2$ und $\text{CH}_4 \cdots (\text{OH}_2)_3$ wurden C_{2v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie angenommen. Alle Teilgeometrien wurden fixiert.
- [6] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [7] Mit denselben geometrischen Nebenbedingungen ergibt eine MP2-Rechnung mit einem NHFL-Basisatz $0.52 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Bindungsenergie in $\text{CH}_4 \cdots \text{OH}_2$ [4].
- [8] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [9] Neuere Übersicht: A. J. Pertsin, A. I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer, Berlin, 1987.
- [10] D. E. Williams, D. J. Houpt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1986**, *42*, 286.
- [11] K. Mirsky, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 199.
- [12] J. J. P. Stewart, Quantum Chemistry Program Exchange Bulletin, S. 455.
- [13] S. R. Cox, L.-Y. Hsu, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 293.
- [14] Übersicht: J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz, M.-H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 51.

[Cr(CO)₅PCl₃] – ein P_1 -Baustein zur Bildung von Komplexen mit cyclo-P_x-Liganden ($x = 3, 5$)**

Von Manfred Scheer*, Gabriele Friedrich und Kay Schuster

Koordinationsverbindungen mit „nackten“ P_x -Liganden ($x > 2$) werden überwiegend aus weißem Phosphor und Metallkomplexen erhalten^[1]. Lediglich zwei Hinweise auf P-P-Verknüpfungen ausgehend von PX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), wobei P_2 -Liganden entstehen, wurden bei der Bildung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu, \eta^2-\text{P}_2\}]^{[4]}$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu, \eta^2-\text{P}_2\}(\text{ML}_n)_2]$ ($\text{ML}_n = \text{M}(\text{CO})_5, \text{CpMn}(\text{CO})_2; \text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)^[5] gefunden.

Deshalb war es für uns sehr überraschend, daß aus $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PCl}_3]$ und $\text{K}[\text{MoCp}^x(\text{CO})_3]$ ($\text{Cp}^x = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}''; \text{Cp}' = \eta^5-\text{C}_5\text{H}_4\text{Bu}, \text{Cp}'' = \eta^5-1,3-\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}_2$) [Gl. (a)] als Hauptprodukt die Komplexe **1a–c** mit cyclo-P₃-Liganden gebildet werden. Bei Verwendung von $\text{K}[\text{FeCp}''(\text{CO})_2]$ [Gl. (b)] entsteht sogar das Pentaphosphaferrocen-Derivat **3**.



[*] Dr. M. Scheer^[+], G. Friedrich, Dipl.-Chem. K. Schuster
Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität
Weinbergweg 16, D-4050 Halle (Saale)

[+] Gegenwärtige Adresse:
Department of Chemistry, Chemistry Building
Indiana University
POB 242, Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst gefördert. Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt.