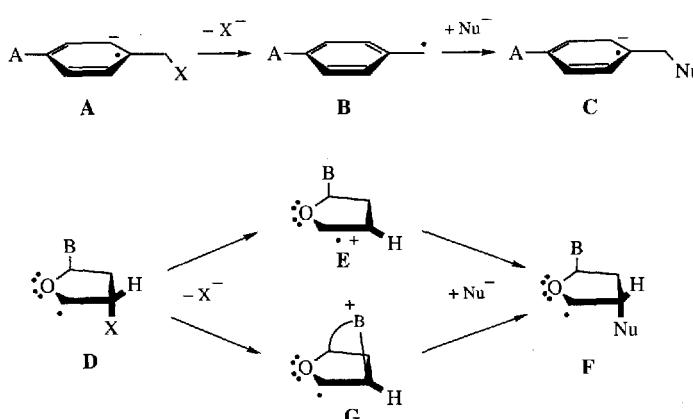


Der S_N2-Reaktionsweg – eine mechanistische Alternative für Radikale in polaren Medien?**

Hendrik Zipse*

Der S_N1-Mechanismus bietet sich als zusätzlicher Reaktionspfad in Reaktionen von benzylischen und aromatischen Halogenverbindungen an, in denen ineffiziente Abgangsgruppen die direkte S_N2-Reaktion erschweren^[1]. Die entscheidenden Phasen dieses Mechanismus (Schema 1 oben) sind die Bildung eines Radikalanzions A durch Einelektronentransfer und die anschließende heterolytische Spaltung der dazu β -ständigen C-X-Bindung unter Bildung des Benzylradikals B. Addition des Nucleophils Nu an B ergibt das neue Radikalanzion C. Nachfolgender Elektronentransfer auf ein weiteres Substratmoleköl setzt die Reaktionskette fort. Eine isoelektronische Variante des S_N1-

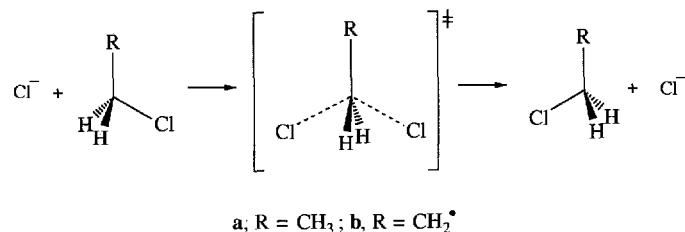


Schema 1. Zwei Beispiele für den S_N1-Mechanismus, wobei im zweiten Fall zusätzlich eine alternative Zwischenstufe angegeben ist. B = Nucleotidbase.

Mechanismus wurde vorgeschlagen, um die Produktverteilung in Reaktionen von DNA-Radikalen zu erklären^[2, 3]. Diese können unter Radiolysebedingungen oder in Gegenwart von Radikalinitiatoren durch H-Abstraktion vom Kohlenhydratrückrat erzeugt werden. Es wurde vorgeschlagen, daß aus Ribofuranosylradikalen D durch Spaltung der β -ständigen C-X-Bindung ein Radikal E entsteht, daß durch externe Nucleophile unter Bildung des Produktradikals F abgefangen werden kann (Schema 1 unten). In beiden Fällen ist eine bimolekulare Alternative in Form eines S_N2-Mechanismus durchaus denkbar, in dem der Bruch der C-X-Bindung und die Bildung der C-Nu-

Bindung gleichzeitig vonstatten gehen. Dieser bimolekulare Reaktionsweg konnte für das klassische Benzylhalogenidsystem durch Experimente mit optisch aktiven Substraten ausgeschlossen werden. Eine analoge Strategie kann allerdings nicht verfolgt werden, um das Schicksal von Radikal D aufzuklären, denn hier ist die relative Anordnung der Reaktionszentren durch den Ribofuranosyrling festgelegt. Der S_N2-Mechanismus ist wegen der Anwesenheit interner Nucleophile (Nucleotidbasen!) und wegen der hohen Stereoselektivitäten in Abfangexperimenten allerdings gerade für dieses System denkbar^[3]. Die hohe Stereoselektivität etwa kann durchaus durch einleitenden C-X-Bindungsbruch nach nucleophilem Angriff der Nucleotidbase erklärt werden, der zum überbrückten Radikalation G führt. Der Angriff eines externen Nucleophils kann diese Ringstruktur wieder öffnen, wobei Produkt F unter Retention der Konfiguration an C3 des Ribofuranosyrlings entsteht. Da DNA in nichtradikalischer Form durchaus stabil ist, ist dieser Mechanismus nur sinnvoll, wenn die Substitutionsbarriere in offensesschaligen Systemen deutlich niedriger ist als in geschlossenschaligen Systemen. Diese Hypothese ist allerdings angesichts der α -Substituenteneffekte in S_N2-Reaktionen eher unwahrscheinlich^[4, 5]. Bei geschlossenschaligen Systemen ist bekannt, daß Nitril- und Benzylsubstituenten kaum einen Einfluß auf die intrinsische Aktivierungsbarriere haben. Die Unterschiede in den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten können größtenteils auf Variationen in den Komplexierungsenergien der Reaktionspartner zurückgeführt werden. Der Zusammenhang zwischen den intrinsischen Barrieren für Substitutionsreaktionen mit offen- und mit geschlossenschaligen Systemen ist deshalb auch von ganz fundamentalem Interesse.

Wir haben als Modell das Cl⁻ + RCH₂Cl-System mit R = CH₃ und CH₂[•] gewählt (Schema 2), um der Frage nachzugehen, wie die Bildung eines Radikalzentrums in Nachbarposition die S_N2-Barriere beeinflußt. Die Wahl einer Identitätsreaktion



Schema 2. Das Modellsystem zum Studium des S_N2-Mechanismus.

bringt den wesentlichen Vorteil mit sich, daß Unterschiede in den Aktivierungsbarrieren nicht durch Unterschiede in den Exothermiewerten gestört werden. Reaktionspfade für das offen- und das geschlossenschalige System sind in der Gasphase auf dem ab initio-MP2(FC)/6-31G*-Niveau berechnet worden (Abb. 1)^[6, 7].

Die Reaktionskoordinate r ist als Differenz der Längen von brechender und sich bildender C-Cl-Bindung definiert. Diese Wahl der Reaktionskoordinate führt zu einem wirklich symmetrischen Reaktionsprofil und erleichtert auch den Vergleich mit

[*] Dr. H. Zipse
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/3142-1102

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie, durch ein Liebig-Stipendium und durch die Zentraleinrichtung Rechenzentrum Technische Universität Berlin (Rechenzeit) unterstützt. Weiterer Dank geht an Prof. B. Giese für detaillierte Diskussionen und Prof. H. Schwarz für die großzügige Unterstützung.

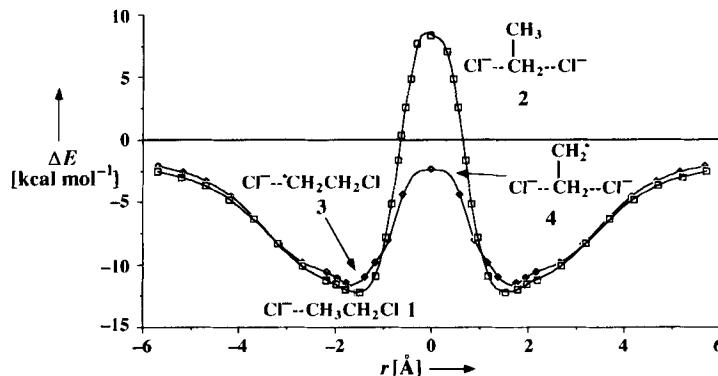


Abb. 1. Reaktionspfad für die S_N2 -Reaktion von Cl^- mit Ethylchlorid (□) und mit dem β -Chlorethylradikal (○). Die Energien sind relativ zu den getrennten Reaktionspartnern auf dem R/UMP2(FC)/6-31G*-Niveau angegeben.

Ergebnissen, die von Jorgensen et al. in ihrer klassischen Studie zu Lösungsmittelleffekten in S_N2 -Substitutionsreaktionen erhalten wurden^[8]. Im offenschaligen wie auch im geschlossenschaligen System läßt sich die Bildung eines Ion-Dipol-Komplexes nachweisen (Abb. 2), wie er von Methyltransferreaktionen bekannt ist. Dies wurde vor kurzem auch in einer theoretischen

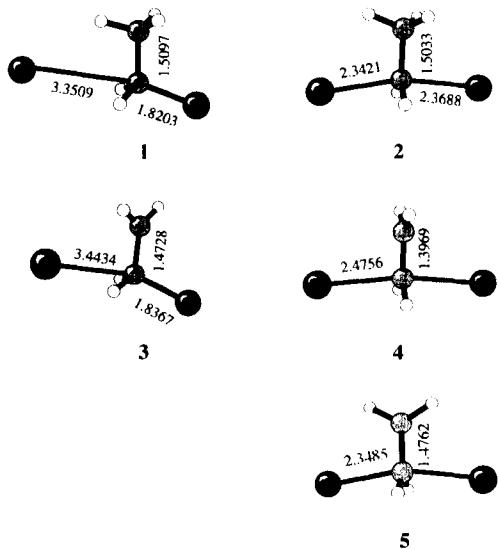


Abb. 2. Ion-Dipol-Komplexe und Übergangsstrukturen für die Substitutionsreaktion an Ethylchlorid (1 bzw. 2) und am β -Chlorethylradikal (3 bzw. 4). (P)MP2-(FC)/6-31G*-optimierte Geometrien sind dargestellt.

Untersuchung von Jensen gefunden^[9]. Energetische Daten für beide Systeme sind in Tabelle 1 zusammengestellt^[10]. Die Komplexbildungsenergie ΔE_c (MP2/6-31G*) für den geschlossenschaligen Komplex **1** (-12.3 kcal mol⁻¹) ist etwas größer als die für das offenschalige Analogon **3** (-11.7 kcal mol⁻¹) oder auch für den Komplex aus Methylchlorid und Cl^- (-10.3 kcal mol⁻¹)^[8]. Dies könnte in günstigen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Chlorid-Ion und den Wasserstoffatomen der CH_3 -Gruppe in **1** begründet sein. Verfolgt man die Reaktionskoordinate weiter, so werden die Unterschiede zwischen offen- und geschlossenschaligem System wesentlich größer. Der Übergangszustand für das geschlossenschalige System liegt $+20.6$ kcal mol⁻¹ über Komplex **1** und $+8.4$ kcal mol⁻¹ über den getrennten Reaktionspartnern (ΔE_i bzw. ΔE_a in Tabelle 1).

Der Übergangszustand **2** teilt dabei die C_s -Symmetrie von Komplex **1** nicht, da Rotation der Methylgruppe und Änderungen der C-Cl-Bindungslängen nicht perfekt synchronisiert sind^[9]. Für das offenschalige System ist die Barriere wesentlich geringer: Der Übergangszustand **4** liegt nur 9.4 kcal mol⁻¹ über dem Komplex **3** und -2.4 kcal mol⁻¹ unter den getrennten Reaktionspartnern. Diese Ergebnisse sind erstaunlich unabhängig vom gewählten theoretischen Modell, da Einzelpunktberechnungen mit sehr einfachen (UHF/STO-3G) wie auch mit deutlich aufwendigeren Modellen (PMP4(SDTQ)/6-311 + G**) nahezu das gleiche Szenario vorhersagen. Auf dem höchsten Theorielevel ist die intrinsische Barriere des geschlossenschaligen Systems um $\Delta\Delta E_i = +11.5$ kcal mol⁻¹ höher als die des offenschaligen Systems. Unterschiede in den Nullpunktschwingungsenergien (ΔZPE) ändern dieses Ergebnis kaum. Die Analyse der MP2/6-31G*-Ladungsverteilung (CHELPG) zeigt, daß die Gegenwart des Radikalzentrums die Ladung des Chlorid-Ions kaum beeinflußt. Im Komplex **1** beträgt die negative Ladung am Chloridzentrum $-0.94e$, im offenschaligen Komplex **3** $-0.95e$. Sie ist in den entsprechenden Übergangszuständen auf $-0.74e$ bzw. $-0.73e$ vermindert.

Tabelle 1. Komplexbildungsenergien ΔE_c und Aktivierungsbarrieren relativ zu getrennten Reaktionspartnern (ΔE_a) und Ion-Dipol-Komplexen (ΔE_i) in Substitutionsreaktionen zwischen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ oder $\text{CH}_2^\cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und Cl^- [kcal mol⁻¹].

System und Methode	ΔE_c	ΔE_a	ΔE_i
$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{MP2(FC)/6-31G*//MP2(FC)/6-31G*}$	-12.3	$+8.4$
		$+0.24$	-0.53
		-11.6	$+8.9$
$\text{Cl}^- + \text{CH}_2^\cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{MP2(FC)/6-31G*//UMP2(FC)/6-31G*}$	-11.7	-2.4
		$+0.04$	-0.26
		-10.8	$+9.0$

Eine theoretische Untersuchung ionischer Substitutionsreaktionen ist ohne die Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten kaum kompetitiv^[8]. Dies gilt besonders, seit bekannt ist, daß die Energie zur Desolvatisierung der Reaktionspartner die intrinsische Gasphasenbarriere bei weitem übersteigt. Wir haben nun Monte-Carlo(MC)-Simulationen verwendet, um die Änderungen der Gibbs-Solvatisierungsenthalpien entlang der Reaktionskoordinate störungstheoretisch abzuschätzen^[11, 12]. Kombination des Gasphasenpotentials mit den Änderungen der Gibbs-Solvatisierungsenthalpien ergibt das „potential of mean force“ (pmf) für beide Systeme (Abb. 3). In den einleitenden Phasen der Reaktion scheint die Desolvatisierung des angreifenden Chlorid-Ions im geschlossenschaligen System etwas weiter fortgeschritten zu sein. Die pmf-Kurven für beide Systeme treffen jedoch im Bereich um $|r| = 2.0$, d. h. im Bereich der Gasphasenkomplexstrukturen, fast wieder zusammen. In beiden pmf-Kurven ist kein Anzeichen mehr für die Bildung eines Komplexes zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Energiegewinn durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Reaktionspartnern komplett durch die Desolvatisierungsenergie kompensiert wird. Für $|r|$ -Werte, die kleiner sind als 1.0, werden die Unterschiede in den pmf-Kurven von offen- und geschlossenschaligem System immer größer. Beide Kurven erreichen ihr Maximum bei etwa $r = 0.0$, wobei $\Delta E(\text{pmf}) = +22.4$ kcal mol⁻¹ für das radikalische und $+37.2$ kcal mol⁻¹ für das geschlossenschalige System relativ zum Wert bei $|r| = 5.7$ erreicht werden. Die Barrierendifferenz ergibt sich für

die Reaktion in wässriger Lösung somit zu $\Delta\Delta E(\text{pmf}) = +14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies ist ein um $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ höherer Wert als der Gasphasenwert. Berücksichtigt man die Standardabweichung von etwa $\pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für beide Kurven, so kann man folgern, daß Solvenseffekte wie erwartet zwar für die absolute Barriere der Reaktion in Lösung entscheidend sind, aber nur einen geringen Einfluß auf die relative Barrierenhöhe haben. Bedenkt man die sehr ähnliche Ladungsverteilung in beiden Systemen, so war ein solches Ergebnis zu erwarten, wenn Solvatisierung und Desolvatisierung der Chlorid-Ionen der bestimmende Faktor für die Barriere in Lösung ist.

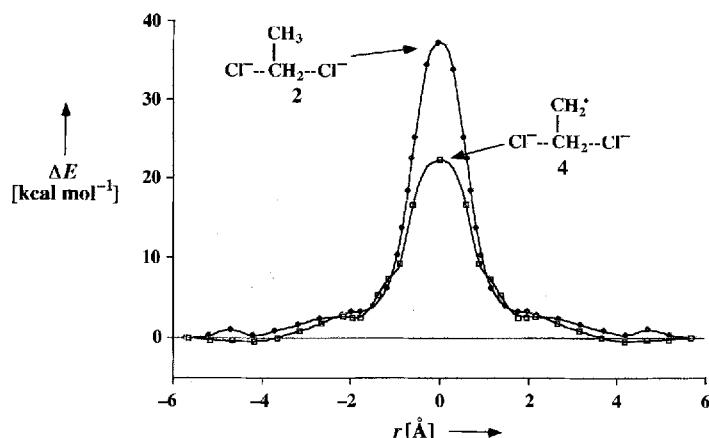


Abb. 3. „Potential of mean force“ (pmf) in wässriger Lösung für das offenschalige (□) und das geschlossenschalige System (○) als Funktion der Reaktionskoordinate r .

Die geringen Unterschiede in den Komplexierungsenergien ΔE_c , in der Entwicklung der Partialladungen und in den Gibbs-Solvatisierungsenergien sind ein überzeugender Hinweis darauf, daß elektrostatische Effekte nicht Ursache der Unterschiede in den Aktivierungsbarrieren von radikalischem und nichtradikalischem System sind. Sterische Effekte können ebenfalls ausgeschlossen werden, da beide Systeme Ion-Dipol-Komplexe ähnlicher Stärke bilden. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die C-C-Bindung, die das Reaktionszentrum mit dem Substituenten verbindet, beim Übergang vom Komplex zum Übergangszustand verkürzt wird (Abb. 2). Beim Vorliegen sterischer Effekte wäre genau das Gegenteil der Fall. Die Änderung der C-C-Bindungslänge ist für das nichtradikalische System relativ gering ($\Delta R = -0.6 \text{ pm}$), im radikalischen System dagegen recht groß ($\Delta R = -7.6 \text{ pm}$). Diese Bindungsverkürzung weist auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den CH_2^- - und Cl-C-Cl-Fragmenten im Übergangszustand **4** als im Komplex **3** hin. Die Größe dieser Wechselwirkung kann durch die isodesmische Reaktion (a) abgeschätzt werden, in die beide Übergangszustände eingehen.



Mit PMP2(FC)/6-31G*//UMP2(FC)/6-31G*-Energien wird für Reaktion (a) eine Reaktionsenthalpie von $\Delta E = -13.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten. Das Cl-C-Cl-Fragment in Übergangszustand **4** stabilisiert das Radikalzentrum demnach ähnlich stark wie etwa eine Benzyl- oder Vinylgruppe^[15]. In Komplex **3** ist die Spindichte mit einem Koeffizienten von 1.14 fast ausschließlich am nicht an der Reaktion beteiligten Methylenkohlenstoffatom lokalisiert. Alle anderen Atomzentren haben Koeffizienten, die kleiner sind als 0.1 (UHF/6-31G*-Werte). In der Übergangsstruktur **4** beträgt die Spindichte 0.85 am Methy-

lenkohlenstoffatom und 0.18 an den beiden Cl-Atomen. Aus den Molekülorbitalen der Übergangsstrukturen **2** und **4** folgt als Ursache für die Spindelokalisierung die Wechselwirkung zwischen dem vormaligen Radikal-SOMO (singly occupied molecular orbital) und dem *tiefsten* der drei Molekülorbitale, die zum Aufbau des Cl-C-Cl-Systems benötigt werden. Die Wechselwirkung des SOMO mit dem nächsthöheren Cl-C-Cl-Molekülorbital ist durch die Symmetrieeigenschaften dieses Orbitals beschränkt. Dieser Befund kann auch den geringen Einfluß von α -CN-Substituenten auf die S_N2 -Barriere erklären, denn an stabilisierenden Wechselwirkungen müßten dann π_{CN}^* -Orbitale beteiligt sein, deren Orbitalenergien wesentlich höher liegen als die des SOMO im hier untersuchten Fall. Als weiteres Maß für die Stabilisierung des Übergangszustands **4** durch SOMO/NHOMO-Wechselwirkungen (NHOMO = next highest occupied molecular orbital) kann die Rotationsbarriere der Methylengruppe in **4** herangezogen werden. Diese Strategie ist bereits verwendet worden, um Substituenteneffekte in S_N2 -Reaktionen an geschlossenschaligen Modellsystemen zu bestimmen^[16]. Im Übergangszustand für die Rotationsbewegung der Methylengruppe, **5** (siehe Abb. 2), sind aus geometrischen Gründen keine SOMO/NHOMO-Wechselwirkungen möglich. Auf dem PMP2/6-31G*//UMP2/6-31G*-Niveau beträgt die Barriere für die Rotation der Methylengruppe in **4** $+11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert ist etwas niedriger als der aus Gleichung (a) erhaltene. Er stimmt aber gut mit dem Unterschied in den Aktivierungsbarrieren von radikalischen und nichtradikalischen System überein (PMP2/6-31G*: $+11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Nachdem die Erniedrigung der Substitutionsbarriere in offenschaligen Systemen theoretisch deutlich vorhergesagt wird, ist es interessant, nach weiteren experimentellen Hinweisen auf $S_{RN}2$ -Reaktionen zu suchen. Die Studie an Oligonucleotidradikalen von Giese et al. ist Untersuchungen an DNA-Modellsystemen von Murphy et al.^[17] nahe verwandt. Die Autoren weisen darauf hin, daß sich die Produktverteilung in Reaktionen von Modellsystemen ohne interne Nucleophile vollständig durch radikalische Mechanismen erklären läßt, während bei Reaktionen von Modellsystemen mit internen Nucleophilen ausschließlich Produkte ionischer Reaktionsmechanismen gefunden werden. In beiden Fällen wurden die Reaktionen durch Thermolyse von Radikalstartern initiiert. $S_{RN}1$ - und $S_{RN}2$ -Reaktionen sollten sich im übrigen auch in den Aktivierungsentropien unterscheiden, denn die sehr viel geordnetere Struktur des $S_{RN}2$ -Übergangszustands sollte zu einem deutlich negativeren Wert für ΔS^\ddagger (oder zu einem kleineren Arrhenius-A-Faktor) in Reaktionen mit starker Nachbargruppenbeteiligung führen. Genau dies wurde kürzlich von Beckwith et al. bei Acyloxyumlagerungen in hochsubstituierten Kohlenhydraträdarikalen im Vergleich zu analogen Systemen ohne interne Nucleophile gefunden^[18].

Es scheinen also experimentelle Hinweise vorhanden zu sein, die die Annahme von $S_{RN}2$ -Reaktionen durchaus rechtfertigen. Die Ergebnisse dieser theoretischen Studie sind sicherlich vielversprechend genug, um weitere Untersuchungen über die Reaktivität von Radikalen in polaren Medien zu rechtfertigen. Am relevantesten sind die hier erhaltenen Ergebnisse bestimmt für das Studium von Radikalen unter physiologischen Bedingungen.

Eingegangen am 29. April 1994 [Z 6882]

- [1] N. Kornblum, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 734.
- [2] a) C. von Sonntag, U. Hagen, A. Schön-Bopp, D. Schulte-Frohlinde, *Adv. Radiat. Biol.* **1981**, *9*, 109; b) B. Giese, J. Burger, T. W. Kang, C. Kesselheim, T. Wittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7322; c) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [3] B. Giese, X. Beyrich-Graf, J. Burger, C. Kesselheim, M. Senn, T. Schäfer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1742.

- [4] B. D. Wladkowski, J. L. Wilbur, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2471.
 [5] B. D. Wladkowski, K. L. Lim, W. D. Allen, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9136.
 [6] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, GAUSSIAN 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
 [7] Die Geometrieeoptimierungen wurden für geschlossenschalige Systeme auf dem RMP2(FC)/6-31G*-Niveau und für offenschalige Systeme auf dem UMP2(FC)/6-31G*-Niveau durchgeführt ($R = \text{restricted}$, $U = \text{unrestricted}$, $\text{MP}_n = \text{Möller-Plesset-Störungstheorie } n\text{-ter Ordnung}$). Die für offenschalige Systeme angegebenen MP2-Energien wurden nach Spinprojektion erhalten (PMP2). Nach Spinprojektion betragen die $\langle S^2 \rangle$ -Werte für alle Strukturen weniger als 0.751. Einzelpunktberechnungen wurden auf dem PMP4/6-311 + G**-Niveau durchgeführt. In allen das Hartree-Fock-Niveau überschreitenden Berechnungen wurden die Nicht-Valenzelektronen „eingefroren“ (FC = frozen core).
 [8] C. Jayaraman, S. F. Smith, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 154.
 [9] F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 368.
 [10] Absolute Energien [Hartree] für stationäre Punkte auf dem (P)MP2(FC)/6-31G*/R/UMP2(FC)/6-31G*-Niveau: $\text{Cl}^- - 459.652104$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} - 538.524022$, **1** $- 998.195648$, **2** $- 998.162752$, ${}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - 537.866621$, **3** $- 997.537396$, **4** $- 997.522474$, **5** $- 997.504979$, $\text{CH}_3^- - 39.670748$, $\text{CH}_4^- - 40.332553$; auf dem (P)MP4(SDTQ,FC)/6-311 + G**/R/UMP2(FC)/6-31G*-Niveau: $\text{Cl}^- - 459.718163$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} - 538.683307$, **1** $- 998.419914$, **2** $- 998.387281$, ${}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - 538.015310$, **3** $- 997.750710$, **4** $- 997.736351$; Nullpunktsschwingungsenergien (R/UMP2(FC)/6-31G*): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} 43.25$, **1** 43.49 , **2** 42.27 , ${}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} 33.86$, **3** 33.90 , **4** 43.60 , **5** 32.70 .
 [11] a) W. L. Jorgensen, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 184; b) P. Kollman, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2395.
 [12] In den MC-Simulationen wurde ein periodischer Kasten mit 396 TIP4P-Wasser molekülen (TIP4P = transferable intermolecular potential, 4 point model) und einem Substratmolekül verwendet. Dieses wurde durch ein empirisches Modell mit Parametern an jedem Atomzentrum beschrieben. Die verwendeten Lennard-Jones-Potentiale sind identisch mit denen, die in der $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ -Studie verwendet wurden [8]. Coulomb-Parameter wurden durch das Anpassen des auf MP2/6-31G*-Niveau berechneten elektrostatischen Potentials an atomzentrierte Punktladungen für eine Anzahl von Punkten entlang der Reaktionskoordinate erhalten [13]. Zur Berechnung der unterschiedlichen Solvatisierungsenergien zweier auf der Reaktionskoordinate benachbarter Punkte wurde zuerst für 1×10^6 MC-Schritte equilibriert und dann für 4×10^6 Schritte gemittelt. Alle MC-Simulationen wurden mit dem Programm paket BOSS in der Version 3.4 durchgeführt [14]. Um den Reaktionspfad von $|r| = 0.0$ bis $|r| = 5.7$ abzudecken, wurden für das radikalische System 25 und für das nicht-radikalische System 33 Schritte benötigt.
 [13] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431.
 [14] W. L. Jorgensen, BOSS, Version 3.4, Yale University, New Haven, CT, **1992**.
 [15] D. J. Pasto, R. Krasnansky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3062.
 [16] D. Kost, K. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2006.
 [17] A. P. Breen, J. A. Murphy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2979.
 [18] A. L. J. Beckwith, P. J. Duggan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1673.

($X = \text{I}^{[4]} \text{[5]}$). Im Nb_6X_{12} -Typ kristallisieren die binären Halogenide $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ^[6] und Nb_6F_{15} ^[7] (analoge Bromverbindungen sind nicht bekannt), ternäre Verbindungen wie $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$ ^[8] und $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[9] sowie quaternäre Verbindungen wie $\text{In}_2\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[10] und $\text{CsEr}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[11]. Auf die mögliche Existenz eines isolierten trigonal-prismatischen Niobclusters ist bereits hingewiesen worden^[12], und mit $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ wurde nun erstmals eine solche Verbindung synthetisiert und charakterisiert.

In der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ ^[13] sind insgesamt 18 Bromatome an die trigonal-prismatische, schwefelzentrierte Nb_6S -Einheit koordiniert (Abb. 1). Von diesen liegen sechs über

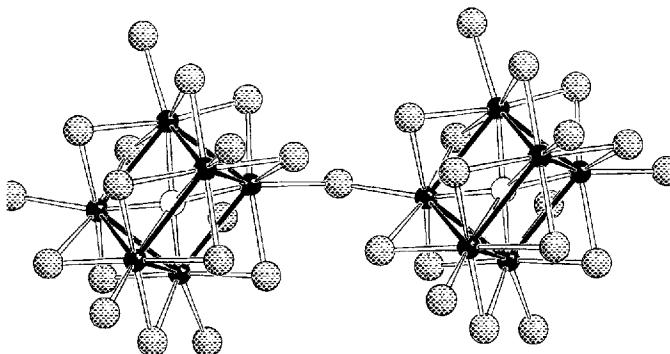


Abb. 1. Verknüpfung der $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheiten über Bromatome zu Ketten.

den sechs Dreieckskanten des Prismas im Abstand (Nb–Br) von 257–261 pm und weitere sechs über den Vierecksflächen im Abstand von 266–269 pm. Die übrigen sechs Bromatome liegen terminal über den Ecken des Prismas im Abstand von 268–279 pm. Die Anordnung der Bromatome folgt dem Prinzip einer hexagonal-dichtensten Kugelpackung, und die Niobatome besetzen darin – analog zur Nb_3Br_8 -Struktur – Oktaederlücken, aus deren Mitten sie aufeinander zu verschoben sind. Die $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheiten sind über zwei terminale Bromatome zu Ketten verknüpft, wobei hier der längste der Nb–Br-Abstände (279 pm) lokalisiert ist. Zwischen den Ketten aus Clustermolekülen befinden sich die Rb-Ionen; ein Rb-Ion wird dabei von zwölf Bromatomen annähernd antikuboktaedrisch umgeben.

Der Nb_6 -Cluster hat verzerrt trigonal-prismatische Struktur mit Nb–Nb-Abständen von 328 pm entlang der Viereckskanten (hier und im folgenden sind die Viereckskanten gemeint, die senkrecht zu den Ebenen der Dreiecksflächen stehen). Das Schwefelatom befindet sich nahezu exakt in der Mitte des Prismas (die Nb–S-Abstände betragen etwa 237 pm). Die Nb–Nb-Abstände entlang der Dreieckskanten (295–298 pm, Mittelwert: 297 pm) sind gegenüber denen in Nb_3Br_8 ^[11] um etwa 7–10 pm vergrößert und entsprechen dem für oktaedrischen Niobbromidclustern üblichen Wert^[14]. Die Nb–Nb-Abstände entlang der Viereckskanten sind mit 328 pm gegenüber denen in oktaedrischen Niobclustern ungewöhnlich lang. Daher stellt sich die Frage nach dem Auftreten von Nb–Nb-Wechselwirkungen entlang der Viereckskanten des Prismas.

MO-Berechnungen^[15] an einer $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheit zeigen, daß die vierzehn dem Cluster für Nb–Nb-Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen sowohl die Nb–Nb-bindenden Orbitale, die die Dreiecke bilden, als auch solche, die den Viereckskanten zugeordnet sind, besetzen. Tatsächlich findet man kleine positive Überlappungspopulationen (Dreieckskanten: 0.25; Viereckskanten: 0.05) zwischen den Niobatomen der Viereckskanten. Ausgehend von der MO-Analyse einer $\text{Nb}_3\text{Br}_{13}^{5-}$ -Einheit

Rb₃[Nb₆SBr₁₇], die erste Verbindung mit einem isolierten trigonal-prismatischen Niobcluster**

Hermann Womelsdorf und H.-Jürgen Meyer*

Die Chemie der reduzierten Niobhalogenide ist reich an Clusterverbindungen mit unterschiedlichen Strukturen. Die Niobatome bilden trigonale (Nb_3Br_8 ^[11]), rautenförmige ($\text{Cs}[\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}]$ ^[21]) und tetraedrische (NbSe_4 ^[13]) Cluster, das dominierende Strukturprinzip ist jedoch das des oktaedrischen Niobclusters vom Nb_6X_{12} - (X = F, Cl, Br) und vom Nb_6X_8 -Typ

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Meyer, Dipl.-Chem. H. Womelsdorf

Institut für Anorganische Chemie der Universität

Callinstraße 9, D-30167 Hannover

Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Meyer danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln.