

zweifach desoxygenierten 2,5-Dihydrofuranen **12a–c** überführt. Die Hydrolyse des Acetonids mit verdünnter Trifluoressigsäure verlief ohne Spaltung der Carbamatgruppe und führte zu den jeweiligen Diolen **13a–c**. Diese ergaben nach oxidativer Spaltung mit Natriumperiodat die entsprechenden *N*-Boc-Aminoaldehyde, die durch Umsetzung mit Natriumchlorit in gepufferter Lösung^[21] direkt und in ausgezeichneter Ausbeute in die optisch reinen, *N*-geschützten Aminosäuren **14a–c** überführt wurden.^[12] Die Freisetzung der α -Aminosäuren **1–3** aus **14a–c** wurde durch Versetzen mit 6*N* Salzsäure, anschließende Ionenaustausch-Chromatographie und weitere Reinigung durch Kristallisation aus Wasser/Aceton erreicht. Die analytischen und spektroskopischen Daten des so erhaltenen L-(+)-Furanomycins **1** sowie des bekannten 5-Epimers **2** stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[22]

Mit den hier gezeigten Ergebnissen ist ein neuer, praktischer und stereoselektiver Zugang zu L-(+)-Furanomycin **1** gegeben, bei einer Gesamtausbeute von 6.3 % über 14 Stufen. Bemerkenswert ist zum einen die Verwendung von Glycero-nitriloxid als chirales Glycinäquivalent^[11a] sowie der Aufbau der drei Stereozentren von **1** über Tetrahydrofuran-3,4-diole als Intermediate. Im Vergleich zu bekannten Synthesen hat der neue Weg den Vorteil, dass nun ein kurzer und präziser Zugang zu vier der acht Stereoisomere von **1** besteht. Darüber hinaus sind aus dem Epoxid **8**, einem auch für andere Zielsetzungen viel versprechenden Baustein, jeweils durch Variation des Nucleophils (Grignard-Reagens) viele strukturelle Analoga von **1** zugänglich. Die biologische Evaluierung dieser Gruppe von Verbindungen ist in Arbeit.

Eingegangen am 30. Juli 1999 [Z13806]

- [1] V. Jäger, R. Müller, T. Leibold, M. Hein, M. Schwarz, M. Fengler, L. Jaroskova, M. Pätzelt, P.-Y. LeRoy, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1994**, *103*, 491–507.
- [2] K. Katagiri, K. Tori, Y. Kimura, T. Yoshida, T. Nagasaki, H. Minato, *J. Med. Chem.* **1967**, *10*, 1149–1154.
- [3] T. Kohno, D. Kohda, M. Haruki, S. Yokoyama, T. Miyazawa, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 6931–6935.
- [4] T. Masamune, M. Ono, *Chem. Lett.* **1975**, 625–626.
- [5] a) J. E. Semple, P. C. Wang, Z. Lysenko, M. M. Joullié, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7505–7510; b) M. M. Joullié, P. C. Wang, J. E. Semple, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 887–889.
- [6] M. Shiro, H. Nakai, K. Tori, J. Nishikawa, Y. Yoshimura, K. Katagiri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 375.
- [7] a) J. Zhang, D. L. J. Clive, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1754–1757; b) M. J. Robins, J. M. R. Parker, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 317–322.
- [8] S. H. Kang, S. B. Lee, *Chem. Commun.* **1998**, 761–762.
- [9] a) I. Müller, V. Jäger, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4777–4780; b) V. Jäger, I. Müller, E. F. Paulus, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2997–3000; c) V. Jäger, I. Müller, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3519–3528; d) C. Schaller, P. Vogel, V. Jäger, *Carbohydr. Res.* **1998**, *314*, 25–35.
- [10] a) G. J. F. Chittenden, *Carbohydr. Res.* **1980**, *84*, 350–352; b) B. Häfele, V. Jäger, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 85–87.
- [11] a) R. Müller, T. Leibold, M. Pätzelt, V. Jäger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1305–1308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1295–1298; b) K.-C. Liu, B. R. Shelton, R. K. Howe, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3916–3918.
- [12] Struktur und Konfiguration aller hergestellten Verbindungen wurden durch spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen bestätigt. Diastereomererverhältnisse (d.r.) wurden aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Rohprodukte bestimmt.
- [13] Herstellung von Dimethylidioxiran: W. Adam, J. Bialas, L. Hadjiapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377. – Zur Epoxidierung von Dihydrofuranen und Enolethern siehe: a) S. W. Baertschi, K. D.

Raney, M. P. Stone, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7929–7931; b) W. Adam, L. Hadjiapoglou, V. Jäger, B. Seidel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4223–4226; c) K. Chow, S. J. Danishesky, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4211–4214.

- [14] Bezuglich anderer Beispiele der hoch stereoselektiven Addition an die C=C-Bindung von Furoisoxazolinen siehe Lit. [9].
- [15] Verwandte Reduktionen von Enoletherepoxiden: a) K. Fujiwara, M. Tsunashima, D. Awakura, A. Murai, *Chem. Lett.* **1997**, 665–666; b) C. Meyer, G. Spitler, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 17–21; c) C. L. Stevens, T. H. Coffield, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 336–337; d) C. L. Stevens, T. H. Coffield, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1919–1921.
- [16] Verwandte Additionen von Grignard-Reagentien an Enoletherepoxide: a) C. L. Stevens, W. Holland, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 781–783; b) L. L. Klien, W. McWhorter, Jr., S. S. Ko, K.-P. Pfaff, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7362–7364.
- [17] a) H. Paulsen, H. Behre, *Carbohydr. Res.* **1966**, *2*, 80–81; b) G. Zweifel, J. Plamondon, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 898–902.
- [18] G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, Jr., *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1776–1779.
- [19] a) J. C. Carnahan, Jr., W. D. Closson, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3447–3450; b) T. Hayashi, N. Takeda, H. Saeki, E. Ohki, *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, *25*, 2134–2137.
- [20] Die Strukturen und Konfigurationen der Dimesylate **11a–c** wurden durch Kristallstrukturanalysen bestätigt: W. Frey, P. J. Zimmermann, I. Blanarikova, V. Jäger, *Z. Kristallogr. NCS*, im Druck.
- [21] a) G. A. Kraus, B. Roth, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4825–4830; b) G. A. Kraus, M. J. Taschner, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1175–1176.
- [22] Ausgewählte Daten für **1**: Schmp. 221–224 °C (Lit. [2]): Schmp. 220–223 °C; Lit. [5]: Schmp. 222.5–224.5 °C, $[\alpha]_D^{25} = +144$ ($c = 1.00$, H_2O) [Lit. [2]: $[\alpha]_D^{25} = +136.1$ ($c = 1.0$, H_2O)]; Lit. [5]: $[\alpha]_D^{25} = +140.0$ ($c = 1.0$, H_2O); Lit. [7a]: $[\alpha]_D^{25} = +142.6$ ($c = 0.53$, H_2O); Lit. [8]: $[\alpha]_D^{26} = +136$ ($c = 0.4$, H_2O); **2**: Schmp. 175 °C (Zers.) (Lit. [7b]: Schmp. 175–178 °C (Zers.)); $[\alpha]_D^{20} = -53$ ($c = 0.10$, H_2O) (Lit. [7b]: $[\alpha]_D^{23} = -50$ ($c = 0.1$, H_2O)); **3**: Schmp. 179–183 °C; $[\alpha]_D^{20} = +73$ ($c = 0.25$, H_2O).

Ungewöhnlich starke s²-s²-Wechselwirkungen**

Ralf Wesendrup und Peter Schwerdtfeger*

Wechselwirkungen zwischen Teilchen mit geschlossenschaliger Elektronenkonfiguration (closed shell interactions, CSI) variieren von extrem schwachen van-der-Waals Kräften, wie im dimeren Helium (Dissoziationsenergie $E_d = 9.06 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$),^[1, 2] bis zu den aurophilen Wechselwirkungen. Diese liegen mit Bindungsenergien bis zu 30 kJ mol^{-1} bereits in der Größenordnung kovalenter Bindungen^[3] und werden in einem aktuellen Übersichtsartikel von Pykkö zusammengefasst.^[4] Die MO-Theorie erklärt, warum die Wechselwirkungen zweier geschlossenschaliger Fragmente vergleichsweise

[*] Prof. Dr. P. Schwerdtfeger, Dr. R. Wesendrup
Department of Chemistry
University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Fax: (+64) 9-3737422
E-mail: schwerd@ccu1.auckland.ac.nz

[**] Diese Arbeit wurde vom Auckland University Research Committee, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und von dem von der Royal Society of New Zealand verwalteten Marsden Fund gefördert. Unser ausdrücklicher Dank gilt Prof. W. H. E. Schwarz, Siegen, für wertvolle Hinweise.

klein sind: Die entstehenden bindenden und antibindenden Molekülorbitale werden gleichermaßen besetzt, woraus eine Bindungsordnung von null resultiert.

Vor kurzem wurde über außergewöhnlich starke Wechselwirkungen in $\text{Au}^+ \cdot \text{Hg}$, einem $d^{10} \cdot s^2$ -System ($E_d = 179 \text{ kJ mol}^{-1}$, Tabelle 1), berichtet.^[5] Rein formal betrachtet, handelt es sich bei AuHg^+ , wie auch bei den verwandten kationi-

Tabelle 1. Bindungslängen r_e [\AA] und Dissoziationsenergien E_d [kJ mol^{-1}] (ohne Nullpunktskorrektur), berechnet mit verschiedenen relativistischen (R) und nichtrelativistischen (NR) theoretischen Methoden.

	AuM		AuM		AuM ⁻	
	r_e	E_d	r_e	E_d	r_e	E_d
<i>M = Hg⁺</i> ^[a]						
R-HF	2.700	119.4	—	—	3.293	13.4
R-MP2	2.528	197.2	2.630	56.3	2.838	58.1
R-CCSD	2.590	168.5	2.743	28.8	3.018	30.4
R-CCSD(T)	2.581	179.2	2.711	37.6	2.967	36.8
NR-HF	3.066	89.8	—	—	3.631	15.4
NR-MP2	2.794	145.9	2.883	41.7	3.016	59.3
<i>M = Ba</i>						
R-HF	2.979	125.7	3.131	138.8	3.322	105.4
R-MP2	2.711	319.0	2.848	292.0	2.998	163.3
R-CCSD	2.811	263.2	2.951	238.9	3.126	136.1
R-CCSD(T)	2.789	286.2	2.930	255.7	3.102	142.9
NR-HF	3.490	62.7	3.595	54.7	3.856	70.7
NR-MP2	3.055	169.1	3.146	138.4	3.325	127.4

[a] Werte für AuHg^+ aus Lit. [5].

schen Edelgas(Rg)/Gold-Verbindungen RgAu^+ ($E_d = 126 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[6] um CSI-Systeme, da die Dissoziation das Goldkation und ein geschlossenschaliges Atom liefert. Im Molekül ist jedoch die Ladung deutlich vom neutralen Atom auf das Goldkation hin verschoben. Die Existenz alternativer, nahezu entarteter Dissoziationswege für AuHg^+ und RgAu^+ deutet ebenfalls an, dass die Bindung durch Beimischen von offenschaligen Konfigurationen stabilisiert wird. Zwar bleibt der kovalente Anteil in RgAu^+ umstritten,^[7] doch ist der Unterschied zu den eingangs erwähnten Molekülen klar: Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) in RgAu^+ und AuHg^+ weist bindenden Charakter auf. Der Bindungsgrad ist mithin eins und steht in Einklang mit den hohen Dissoziationsenergien. Würde jedoch zusätzlich das niedrig liegende, antibindende σ^* -Orbital doppelt besetzt werden, entstünden die entsprechenden anionischen Goldverbindungen mit einer Bindungsordnung von null.^[6]

Zweiatomige geschlossenschalige Moleküle mit einer negativen Ladung sind vergleichsweise selten.^[8] Unseres Wissens nach wurden bislang lediglich zwei goldhaltige Beispiele beschrieben.^[5, 6] Bauschlicher, Jr. und Mitarbeiter erhielten in einer theoretischen Untersuchung von gemischten Alkali/Erdalkali-Dimeren eine maximale Dissoziationsenergie von 26 kJ mol^{-1} für das Anion MgNa^- .^[9] In diesem Fall versagt das MO-Schema und kann insbesondere nicht erklären, warum die $s^2 \cdot s^2$ -Wechselwirkung im Anion zu einer stärkeren Bindung führt als im entsprechenden Neutralteilchen MgNa . Die negative Ladung am Alkaliatom induziert nämlich eine Dipolwechselwirkung im Molekül. Auf ladungsinduzierte Dipolwechselwirkungen (charged induced dipole interaction, CID)^[10] lässt sich beispielsweise auch die Existenz schwach

gebundener Teilchen wie HeH^- , NeH^- oder ArH^- zurückführen.^[11] Darüber hinaus sind die Dispersionskräfte (D) im Anion größer als im neutralen Molekül, da die statische Dipolpolarisierbarkeit des atomaren Anions deutlich über der des neutralen Atoms liegt. Unter Verwendung des London-Ausdrucks für Dispersionskräfte^[12] lassen sich beide Wechselwirkungen in Gleichung (1) zusammenfassen.

$$V^{A^- + B}(R) \cong V_{CID}^{AB^-}(R) + V_D^{AB^-}(R) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_B^B}{R^4} - \frac{3}{2} \frac{\alpha_D^{A^-} \alpha_B^B}{R^6} \frac{EA_A IE_B}{EA_A + IE_B} \quad (1)$$

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für anionische Goldverbindungen anstellen. Gold weist aufgrund der relativistischen Kontraktion des einfach besetzten 6s-Orbitals eine sehr große Elektronenaffinität auf. Überdies sind zweiatomige Goldverbindungen durch ungewöhnlich kurze Bindungslängen gekennzeichnet.^[13] Der Blick auf Gleichung (1) zeigt, dass diese Voraussetzungen das Goldanion geradezu prädestinieren, um starke CID- und Dispersionswechselwirkungen einzugehen. Wir haben daher die Verbindungen AuM^+ , AuM und AuM^- mit den s^2 -Atomen $\text{M} = \text{Hg}$ und Ba mit theoretischen Methoden auf dem Hartree-Fock(HF)-, dem Møller-Plesset(MP2)- und dem Coupled-cluster(CCSD(T))-Niveau untersucht.^[14]

Entlang der Reihe AuHg^+ , AuHg und AuHg^- wird sukzessive das antibindende $\sigma^*(6s_{\text{Au}} \cdot 6s_{\text{Hg}})$ -Orbital aufgefüllt. Völlig erwartungsgemäß nimmt daher auf korreliertem Niveau die berechnete Bindungslänge systematisch zu bzw. die Frequenz der Grundschwingung ab (Tabelle 1). Für die Dissoziationsenergien jedoch gilt dieser Trend nicht. Zwar sinkt E_d beim Übergang von AuHg^+ zu AuHg auf dem CCSD(T)-Niveau drastisch von 179 auf 38 kJ mol^{-1} , bleibt aber für AuHg^- mit 37 kJ mol^{-1} nahezu konstant. In den unkorrelierten Rechnungen liegt neutrales AuHg auf einer repulsiven Hyperfläche, während beide ionischen Spezies stabil sind. Es wurde bereits auf die Tatsache hingewiesen, dass sich eine Bindung durch Entfernen eines Elektrons aus einem bindenden MO stabilisieren lässt.^[15] Das System AuHg weist einen ähnlichen Effekt in umgekehrter Richtung, d.h. für die Besetzung eines antibindenden Orbitals auf.^[9] Die einzelnen Beiträge von ladungsinduzierten und Dispersionskräften werden in Abbildung 1 für AuHg^- anhand der Coupled-Cluster-Potentialkurve analysiert. Dafür wurden die atomaren Polarisierbarkeiten von Au^- und Hg auf relativistischem CCSD(T)-Niveau berechnet. Für die Ionisierungsenergien wurden die ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführten experimentellen Werte verwendet. Wie die Potentialkurve $V_{CID}(R)$ erkennen lässt, beruht die Bindung in AuHg^- überwiegend auf ladungsinduzierten Wechselwirkungen. Damit unterscheidet sich AuHg^- von den anionischen Alkali/Erdalkali-Dimeren, deren Bindung vor allem auf Dispersionswechselwirkungen beruhen.^[9] Die starke CID-Wechselwirkung erklärt auch, dass AuHg^- auf dem Hartree-Fock-Niveau im Unterschied zum dispersiv gebundenen AuHg stabil ist.^[16]

Unter den Elementen mit geschlossenschaliger Elektronenkonfiguration weist Ba vermutlich die höchste atomare Polarisierbarkeit auf,^[17] die ungefähr dreimal so groß ist wie die von Hg (Tabelle 2). Für Bindungslängen im Bereich deren von AuHg^- sollte AuBa^- folglich dreimal stärker gebunden

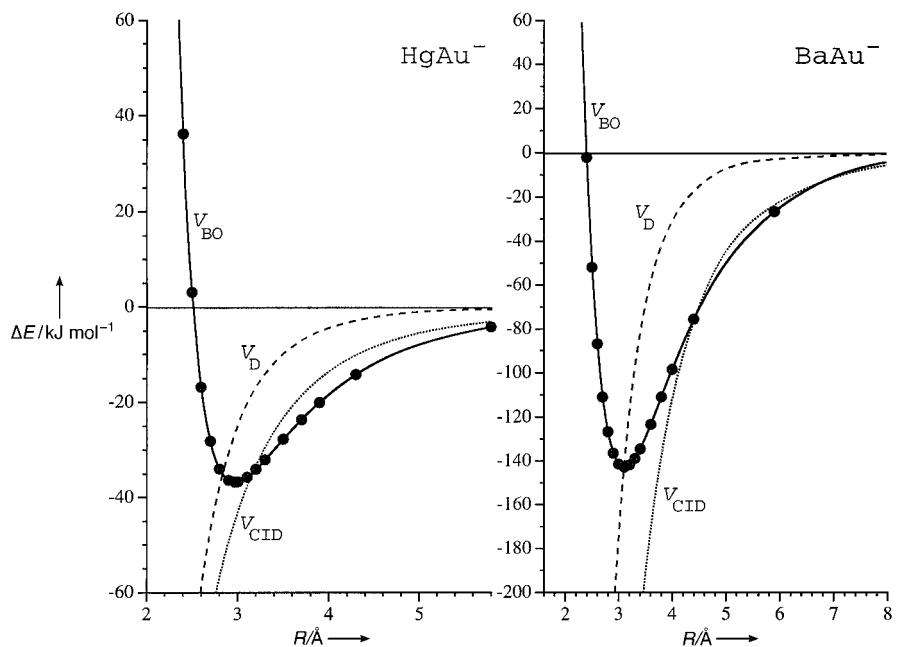


Abbildung 1. Born-Oppenheimer-Potentialkurven $V_{BO}(R)$ von $AuHg^-$ und $AuBa^-$. Zum Vergleich sind die Kurven für die Dispersion ($V_D(R)$, obere Kurve) und die ladungsinduzierte Wechselwirkung ($V_{CID}(R)$, untere Kurve) abgebildet.

Tabelle 2. CCSD(T)-Ionisierungsenergien IE [eV] und statische Dipolpolarisierbarkeiten α [a.u.] von Au/Au^- , Ba und Hg im Vergleich zu experimentellen Werten sowie früheren Rechnungen.^[34]

	CCSD(T)		Referenz	
	IE	α	IE	α
Au	9.14	34.9	9.23	36.1 ^[a]
Au^-	2.22	89.2	2.31	92.0 ^[a]
Ba	5.16	278.6	5.21	268 \pm 22
Hg	10.32	33.9	10.44	33.9

[a] Berechneter Wert.

sein, vorausgesetzt, dass Terme höherer Ordnung in der Störungsentwicklung vernachlässigbar sind. Am Rande sei bemerkt, dass sich die geringe Bindungsenergie von $AuXe^-$ ganz analog dazu aus der deutlich kleineren Polarisierbarkeit von Xe ($\alpha_X = 27.3$ a.u.)^[18] erklärt. Rechnungen ergaben für

$AuXe^-$ eine Bindungsenergie von lediglich 8 kJ mol^{-1} mit einem relativ großen Abstand von 4.18 \AA .^[6] Für $AuBa^-$ dagegen liefern Coupled-Cluster-Rechnungen die beträchtliche Dissoziationsenergie von 143 kJ mol^{-1} . Ein Wert, der den von $AuHg^-$ um fast das Vierfache übersteigt und gemeinhin mit kovalenten Bindungen assoziiert würde (Tabelle 1). Die Populationsanalyse nach Mulliken (basierend auf der MP2-Dichte) ergab für $AuBa^-$ eine geringe Beteiligung der $Au(6p_o)$ - und $Ba(5d_o)$ -Orbitale an den beiden σ -HOMOs, wodurch die Pauli-Abstoßung zwischen den s^2 -Elektronenpaaren verringert wird. Abgesehen von diesem Polarisationseffekt jedoch unterscheidet sich die Orbitalbesetzung in $AuBa^-$ nicht wesentlich von der in den getrennten Fragmenten Au^- und Ba, was die Beteiligung höherer angeregter Zustände am Grundzustand des Moleküls ausschließt. Der unwesentliche Ladungstransfer in $AuBa^-$ (Mulliken-Ladung

$q_{Ba} = -0.04$) spiegelt die Elektronenaffinitäten von Au ($EA_{Au} = 2.31\text{ eV}$)^[19] und Ba ($EA_{Ba} = 0.22\text{ eV}$)^[20] wider. Zurzeit ist $AuBa^-$ die Verbindung mit den stärksten Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen s^2 -Systemen. Wie Abbildung 1 mit $IE_{Ba} = 5.16\text{ eV}$ ^[21] zeigt, sind auch diese überwiegend ladungsinduziert. Der Charakter der Bindung wird auch daran deutlich, dass $AuBa^-$ bereits auf dem HF-Niveau eine Dissoziationsenergie von über 100 kJ mol^{-1} aufweist. Darüber hinaus liefert die doppeltlogarithmische Auftragung der Potentialkurve von $AuBa^-$ ($\lg(-\Delta E)$ über $\lg(R)$) eine annähernd perfekte Gerade und stimmt für Bindungslängen $R > 4\text{ \AA}$ gut mit der entsprechenden $V_{CID}(R)$ -Kurve überein.

Demgegenüber liegen das neutrale $AuBa$ und die kationische Spezies $AuBa^+$ mit Bindungsenergien von mehr als 250 kJ mol^{-1} bereits im Bereich von kovalent gebundenen Gold/Hauptgruppen-Dimeren.^[22] In Tabelle 3 sind die Vibra-

Tabelle 3. Spektroskopische Konstanten für die CCSD(T)-Potentialkurven: harmonische Frequenz ω_e [cm^{-1}], Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ [cm^{-1}], Rotationskonstante B_e [10^{-1} cm^{-1}], Zentrifugalkonstante D_e [10^{-8} cm^{-1}], Konstante für die Vibrations-Rotationskopplung α_e [10^{-4} cm^{-1}]. Die optimierten Parameter der erweiterten Morse-Potentiale sind in atomaren Einheiten angegeben. Das erweiterte Morse-Potential ist definiert als: $V(R) = \sum_i A_i e^{-a_i(R-r_e)}$.

	$AuBa^+$	$AuBa$	$AuBa^-$	$AuHg^{+a}$	$AuHg$	$AuHg^-$
ω_e	149	123	94	139	103	64
$\omega_e x_e$	0.56	0.18	0.21	0.36	0.84	0.50
B_e	0.268	0.242	0.216	0.253	0.228	0.191
D_e	0.366	0.376	0.455	0.330	0.436	0.680
α_e	0.130	0.533	0.660	0.47	1.447	1.464
a_1	1.1810×10^{-1}	1.0450×10^{-1}	7.0600×10^{-2}	1.4330×10^{-1}	1.4895	2.0976
A_1	2.9900×10^{-1}	2.8580×10^{-1}	3.5040×10^{-1}	2.5460×10^{-1}	7.6900×10^{-2}	-5.9379×10^{-3}
a_2	1.6583	1.5691	2.6038×10^{-6}	2.2378	1.8186	1.1075
A_2	-2.5500×10^{-2}	-1.9300×10^{-2}	-8.3000×10^{-1}	-1.3600×10^{-2}	-6.3300×10^{-2}	1.2300×10^{-2}
a_3	-5.1600×10^{-2}	-6.6243×10^{-3}	-1.6300×10^{-2}	-2.6014	1.6910×10^{-1}	9.0250×10^{-1}
A_3	-1.6480×10^{-1}	-1.6930×10^{-1}	1.4502	2.8678×10^{-6}	7.3691×10^{-4}	-1.0100×10^{-2}
a_4	-2.0292	-1.8889	-3.2913×10^{-5}	2.0395	-	4.4480×10^{-1}
A_4	1.1655×10^{-6}	4.8447×10^{-7}	-6.3510×10^{-1}	-4.3644×10^{-4}	-	1.7600×10^{-2}

[a] Aus Lit. [5].

tions-Rotationskonstanten der untersuchten AuM-Verbindungen ($M = Hg, Ba$) aufgeführt, die als Vergleichsdaten für zukünftige spektroskopische Studien dienen können. Die aufgeführten Werte wurden aus erweiterten Morse-Potentialkurven abgeleitet, die ihrerseits an die berechneten CCSD(T)-Punkte angepasst wurden. Die entsprechenden Parameter sind ebenfalls in Tabelle 3 angegeben.

Abschließend soll kurz die Möglichkeit weiterer geladener zweiatomiger Moleküle mit einer s^2-s^2 -Wechselwirkung ähnlicher Größenordnung untersucht werden. An kationischen Kombinationen bieten sich $(M^1M^2)^+$ -Spezies an, mit M^1 aus Gruppe 2 oder 12 und M^2 aus Gruppe 3 bzw. 13. Erste MP2-Rechnungen liefern $r_e = 2.201 \text{ \AA}$ und $E_d = 174.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für BeB^+ , $r_e = 3.283 \text{ \AA}$ und $E_d = 24.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für BaB^+ (mit Ba^+ und B als Dissoziationslimit), $r_e = 3.342 \text{ \AA}$ und $E_d = 27.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $HgTl^+$ ^[28] sowie $r_e = 4.395 \text{ \AA}$ und $E_d = 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $BaTl^+$ (mit Ba^+ und Tl als Dissoziationslimit). Wie beim eingangs erwähnten $AuHg^+$ tritt eine hohe Dissoziationsenergie nur dann auf, wenn sich die Ionisierungsenergien von M^1 und M^2 annähern. Dies deutet auf eine Beteiligung der p-Orbitale und einen starken kovalenten Charakter der Bindung hin. Als spezielles Beispiel für eine s^2-s^2 -Wechselwirkung sei noch das zweifach geladene $HeBe^{2+}$ erwähnt, das eine sehr kurze Bindung von $r_e \approx 1.40 \text{ \AA}$ und eine Dissoziationsenergie von $E_d \approx 86 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufweist.^[23]

Für ausgewählte anionische Kombinationen von Ba mit Elementen der Gruppe 1 oder 11 erhalten wir die folgenden Resultate: $r_e = 3.689 \text{ \AA}$ und $E_d = 94.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $CuBa^-$, $r_e = 3.757 \text{ \AA}$ und $E_d = 83.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $AgBa^-$, $r_e = 4.431 \text{ \AA}$ und $E_d = 49.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $LiBa^-$ sowie $r_e = 5.902 \text{ \AA}$ und $E_d = 32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $CsBa^-$.^[24] Unter Verwendung derselben Rechengenauigkeit liegen die Vergleichswerte für $AuBa^-$ bei $r_e = 3.458 \text{ \AA}$ und $E_d = 112.9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Offensichtlich sind die Bindungslängen in den Alkaliverbindungen zu groß, um eine starke CID-Wechselwirkung zu ermöglichen, was sich auf den diffusen Charakter der Alkalianionen zurückführen lässt. Weniger ausgeprägt sind die Unterschiede zwischen $AuBa^-$ und seinen leichteren Homologen $CuBa^-$ und $AgBa^-$. Hier spielen relativistische Effekte eine entscheidende Rolle, denn die relativistische Kontraktion des doppelt besetzten 6s-Orbital im Goldanion verringert den Ionenradius von Au⁻ und führt so zu einer vergleichsweise kurzen Bindung in $AuBa^-$. Die relativistische Bindungskontraktion um $\Delta_{Rr} = 0.173 \text{ \AA}$ (MP2) führt zu einer stärkeren CID-Wechselwirkungen [Gl. (1)]. Dadurch wird der Einfluss der relativistischen Effekte auf die atomare Polarisierbarkeit von Ba, der zu einer Verringerung um $\Delta_{Ra} = 37 \text{ a.u.}$ führt,^[25] bei weitem übertroffen. Die günstige Koinzidenz einer relativistisch verkürzten Bindung und der großen Polarisierbarkeit von Ba begründen die außergewöhnlich starke s^2-s^2 -Wechselwirkung in $AuBa^-$.

Details der Rechnungen

Für Ba, Au und Hg wurden die energieoptimierten Stuttgarter nicht-relativistischen (NR) und skalare-relativistischen (SR) Pseudopotentiale verwendet.^[26] Die Valenzelektronen wurden durch nichtkontrahierte, korrelationskonsistente (11s10p9d4f)-Basissätze beschrieben. Die inneren (9s9p6d4f)-Basisfunktionen wurden auf dem MP2-Niveau numerisch optimiert und durch einen Satz diffuser Funktionen (2s1p3d) erweitert.^[27]

Basissätze dieses Typs sind in der Lage, den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) zu unterdrücken.^[28] Mit den optimierten Basissätzen wurden zuerst die Ionisierungsenergien und die atomaren Polarisierbarkeiten berechnet, da diese Eigenschaften entscheidend für die Dissoziationsenergien der Anionen sind. Zur Berechnung der Polarisierbarkeiten von Ba, Au/Au⁻ und Hg wurden externe Feldstärken von 0.000, 0.001, 0.002 und 0.004 a.u. simuliert und die berechneten Energiewerte durch eine quadratische Funktion angepasst. Die so erhaltenen Dipolpolarisierbarkeiten stimmen hervorragend mit vorhandenen Vergleichswerten überein (Tabelle 2).

Die Rechnungen wurden mit den Programmen Gaussian98^[29] und ACES II^[30] auf dem Hartree-Fock- (HF-), dem MP2-, dem CCSD- und dem CCSD(T)-Niveau durchgeführt. Um eine einzelne Potentialkurve zu beschreiben, wurden mindestens 20 separate Punkte berechnet und mit der von Boys und Bernardi vorgeschlagenen Counterpoise-Methode um den BSSE korrigiert.^[31] Die so erhaltenen korrigierten Energiewerte wurden durch erweiterte Morse-Potentiale modelliert (Tabelle 3).^[32] Zur Berechnung der spektroskopischen Parameter diente die in MOLCAS3 implementierte numerische Numerov-Cooley-Methode.^[33]

Eingegangen am 29. Juli 1999 [Z 13796]

- [1] F. Luo, G. C. McBane, G.-S. Kim, C. F. Giese, W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3564.
- [2] a) R. J. Gdanitz, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 1423; b) J. Komasa, W. Cencek, J. Rychlewski, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 293; c) T. van Mourik, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9248.
- [3] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1995**, S. 57.
- [4] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [5] R. Wesendrup, J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9457.
- [6] a) P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067; b) D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrusak, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624.
- [7] J. P. Read, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9010.
- [8] a) J. Kalcher, A. F. Saxe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2291; b) M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* **1995**, *270*, 1160.
- [9] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1240. Siehe auch: A. I. Boldyrev, J. Simmons, P. von R. Schleyer *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8793.
- [10] a) „Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology“: P. Hobza, R. Zahradník, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, **1980**. b) S. H. Patil, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3586.
- [11] Y. Li, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 2009.
- [12] F. London, *Z. Phys. Chem.* **1930**, *11*, 222.
- [13] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762.
- [14] Die Werte für $AuHg^+$ wurden aus Lit. [5] übernommen.
- [15] a) A. D. Buckingham, T. W. Rowlands, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 282; b) A. C. Roach, P. Baybutt, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 7.
- [16] Verwandt hiermit sind die gemischten Dimere aus Elementen der Gruppen 1 und 12: R. Polly, D. Gruber, L. Windholz, M. M. Gleichmann, B. A. Heß, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9463, zit. Lit.
- [17] Für Ra ist aufgrund relativistischer Effekte eine geringere Polarisierbarkeit zu erwarten: I. Lim, M. Pernpointner, M. Seth, J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, P. Neogrády, M. Urban, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 2822.
- [18] R. R. Teachout, R. T. Pack, *At. Data* **1971**, *3*, 195.
- [19] H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1985**, *14*, 731.
- [20] W. P. Wijesunderat, S. H. Vosko, F. A. Parpia, *J. Phys. B* **1996**, *29*, 379.
- [21] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, US GPO, Washington, **1958**.
- [22] a) M. Barysz, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 398, zit. Lit.; b) K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [23] a) A. W. K. Leung, W. H. Breckenridge *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9197; b) G. Frenking, W. Koch, D. Cremer, J. Gauss, J. F. Liebmam *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3397.
- [24] Die Werte für die Anionen wurden mit den in Gaussian 98 enthaltenen LANL2DZ-Basissätzen und den entsprechenden Pseudopotentialen berechnet.
- [25] A. J. Sadlej, M. Urban, O. Gropen, *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 5547.

- [26] H. Stoll, M. Dolg, H. Preuss, *Pseudopotential Parameters and Basis Sets*, Internal Report, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1997**, zit. Lit.
- [27] Die korrelationskonsistenten Basissätze können aus dem Internet (<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/>) bezogen werden.
- [28] R. Wesendrup, L. Kloo, P. Schwerdtfeger, *Int. J. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [29] *Gaussian 98* (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian*, Pittsburgh, PA, **1998**.
- [30] *ACESII*, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. L. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K.-K. Baeck, H. Sekino, R. J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, **1995**.
- [31] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1985**, *19*, 553.
- [32] R. Wesendrup, M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, R3347.
- [33] *MOLCAS3*, K. Andersson, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, V. Kellö, J. Noga, M. Urban, P.-O. Widmark, Lund (Schweden), **1994**.
- [34] Ionisierungsenergien: S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, Januar **1994**. Polarisierbarkeiten: Au/Au⁺: P. Neogrady, V. Kellö, M. Urban, A. J. Sadlej, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *63*, 557; Ba: H. L. Schwartz, T. M. Miller, B. Bederson, *Phys. Rev. A* **1974**, *10*, 1924; Hg: D. Goebel, U. Hohm, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7710.

Das Verständnis solcher gegenseitiger Beeinflussungen hat eine wesentliche Bedeutung für biologische und materielle Phänomene.^[2] Wir beschreiben hier die Strukturdetails von α,ω -Alkandiolen und α,ω -Alkandiaminen (folgend Diole und Diamine genannt), die durch Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen gekennzeichnet sind. Diese Systeme repräsentieren ein Gleichgewicht zwischen struktureller Einfachheit und Komplexität der Wechselwirkungen, was das Studium des gegenseitigen Wechselspiels durchführbar erscheinen lässt.

Die Schmelzpunktalternanz von *n*-Alkanen und der meisten endsubstituierten *n*-Alkane ist seit vielen Jahrzehnten bekannt.^[4, 5] Physikalische Eigenschaften, die mit dem Festkörper im Zusammenhang stehen, wie Löslichkeiten und Sublimationsenthalpien, zeigen ebenfalls ein Altenanzverhalten, während diejenigen, die mit dem flüssigen Zustand vernüpft sind, ein monotoneres Verhalten aufweisen.^[5] *n*-Alkane werden ausschließlich durch hydrophobe Wechselwirkungen zusammengehalten und wir konnten kürzlich zeigen, dass die Schmelzpunktalternanz von *n*-Alkanen mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells erklärt werden kann.^[6] Jetzt haben wir die Diole HO-(CH₂)_{*n*}-OH (*n*=2–10) und die Diamine H₂N-(CH₂)_{*n*}-NH₂ (*n*=2–8) strukturell untersucht, von denen die meisten bei Raumtemperatur flüssig sind und deren Einkristalle mit Hilfe eines Miniaturzonen-Schmelzverfahrens mit einem IR-Laser gezogen wurden.^[7] Die Schmelzpunkte wurden durch Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) gemessen, wobei es keine Hinweise auf Phasenumwandlungen gab. In Abbildung 1a wird die Schmelzpunktalternanz dargestellt. Die kristallographischen Daten (Tabelle 1) wurden für alle Verbindungen bei derselben Temperatur aufgenommen (130 K), was den Vergleich der berechneten Dichten zulässt.^[8, 9] Die Dichte gibt ein Maß der Packungsdichte, die in homologen Reihen mit dem Schmelzpunkt korreliert werden kann.^[6] Abbildung 1b verdeutlicht, dass die ungeradzahligen Verbindungen (folgend ungerade genannt) der beiden Reihen

Die Schmelzpunktalternanz der α,ω -Alkandiolen und α,ω -Alkandiamine: ein Wechselspiel zwischen Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen**

Venkat R. Thalladi, Roland Boese* und Hans-Christoph Weiss

Professor Paul Rademacher zum 60. Geburtstag gewidmet

Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen existieren in allen biologischen Systemen, seien es Lipide, Proteine oder Nucleinsäuren.^[1] Das Wechselspiel zwischen diesen beiden Arten intermolekularer Wechselwirkungen ist zwar offensichtlich, jedoch aufgrund ihrer eigenen Komplexität schwer zu unterscheiden und zu untersuchen.

[*] Prof. Dr. R. Boese, Dr. V. R. Thalladi, Dipl.-Chem. H.-C. Weiss
Institut für Anorganische Chemie
Universität-GH Essen
Universitätsstraße 5–7, 45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-1832535
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

[**] Die Schmelzpunktalternanz in *n*-Alkanen und Derivaten, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. V.R.T. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdocstipendium. – 1. Mitteilung: Lit. [6].

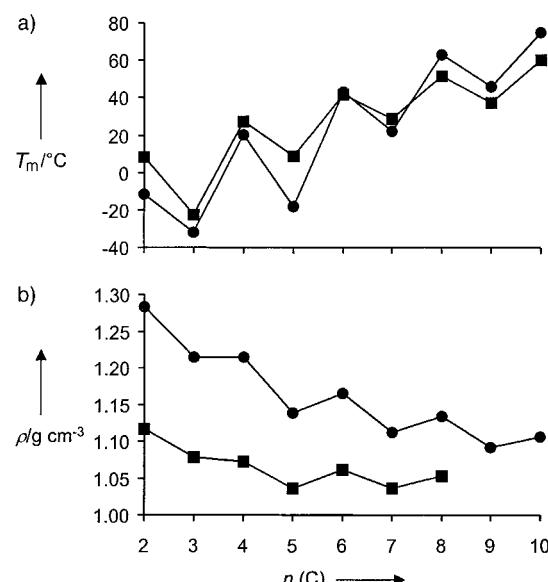


Abbildung 1. Verlauf der Schmelzpunkte T_m (a) und der Dichten ρ (b) bei Diolen (●) und Diaminen (■) mit steigender Zahl der C-Atome, $n(C)$.