

Hat CH_5^+ (eine) „Struktur“? Ein harter Test für Experiment und Theorie**

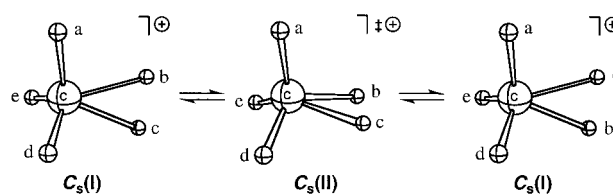
Peter R. Schreiner*

Von einem sehr naiven Blickwinkel aus scheint die Vorstellung von Struktur eine fundamentale Regel der Physik zu sein: Atome verbinden sich, um in regelgerechter, voraus-sagbarer Weise Moleküle zu bilden. Dieser quasiklassische Ansatz wird jedoch im Sinne der strengen Quantenmechanik nicht unterstützt und ist nur haltbar, wenn die Trennung von Kern- und Elektronenbewegung angenommen wird (Born-Oppenheimer-Näherung), wodurch die zur Beschreibung einer „Struktur“ mit klassischen Observablen notwendige Hierarchie aufgebaut werden kann.^[1] Zwar bilden viele Moleküle isomere Formen, doch bezeichnen Chemiker meistens das Isomer mit der geringsten Energie als die Struktur einer Verbindung. Aber was passiert, wenn andere Isomere (oder stationäre Strukturen) energetisch sehr ähnlich und die Barrieren für deren gegenseitige Umwandlung so klein sind, dass auch bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen praktisch keine Bevorzugung besteht? Diese Situation ergibt sich für das Methoniumion, CH_5^+ , dessen drei energetisch niedrigste, stationäre Strukturen nahezu entartet sind, sodass die Minima auch bei 0 K leicht ineinander überführt werden können (Barrieren $< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Das kürzlich von Oka et al. publizierte hochaufgelöste IR-Spektrum^[2] dieses faszinierenden Moleküls scheint theoretische Voraussagen zu bestätigen, nach denen dieses Molekül stark fluktuiert und man den Begriff „Struktur“ für CH_5^+ vielleicht überdenken müsste.^[3–5]

Das Methoniumion ist das kleinste protonierte Alkan und wurde von Olah et al. als der Prototyp für die gesamte Gruppe der nichtklassischen Carboniumionen vorgeschlagen, die eine wichtige Rolle als Intermediate in säurekatalysierten Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen und bei vielen elektrophilen Reaktionen spielen.^[6] Die Struktur dieses Ions ist somit besonders wichtig, weil sie den Eckpfeiler vieler

mechanistischer Interpretationen solcher und verwandter Umsetzungen darstellt.^[7, 8] Außerdem ist das Methoniumion von astrochemischem Interesse, da es als spektroskopisch sensibler Indikator für das Auftreten von Methan in kalten interstellaren Wolken dient.

Obwohl CH_5^+ schon im Jahr 1952 von Tal'roze und Lyubimova massenspektrometrisch nachgewiesen wurde^[9] und es bis heute als Reagens für die chemische Ionisation verwendet wird, konnte seine exakte Geometrie bisher noch nicht experimentell bestimmt werden. Ursprünglich waren die fünf Wasserstoffatome des CH_5^+ als äquivalent angesehen worden,^[10] bis in den späten 60er und frühen 70er Jahren Kutzelnigg, Pople und andere die ersten aussagekräftigen theoretischen Voraussagen machten.^[11–15] In diesen Studien wurde vorgeschlagen, dass CH_5^+ aus einer pyramidalisierten CH_3^+ -Einheit besteht, die stark ($D_0 = 40–45 \text{ kcal mol}^{-1}$) an ein H_2 -Molekül gebunden ist.^[16, 17] Damit resultiert formal eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung, die das Herzstück von Olahs Chemie elektrophiler Carboniumionen darstellt.^[8] Eine der beiden resultierenden C_s -symmetrischen Strukturen ist das globale Minimum $C_s(\text{I})$, während die andere, $C_s(\text{II})$, eine Übergangsstruktur für die Rotation des H_2 -Restes (Schema 1) darstellt; letztere ist auf allen theoretischen Niveaus mit einer extrem niedrigen Barriere verbunden (um $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es gibt auch eine C_{4v} - und die D_{3h} -Form, die beide stationäre Punkte höherer Ordnung darstellen und daher chemisch nicht sonderlich von Bedeutung sind.^[18]



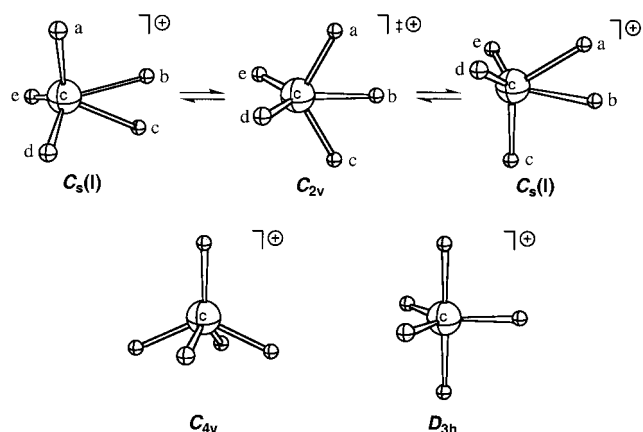
Schema 1. Das computerberechnete globale CH_5^+ -Minimum, $C_s(\text{I})$, und die Übergangsstruktur für die H_2 -Rotation, $C_s(\text{II})$.

Ein zweiter, C_{2v} -symmetrischer Übergangszustand, der keine erkennbare H_2 -Untereinheit aufweist,^[13] ist für den Austausch der Protonen des H_2 -Motivs mit denen des CH_3^+ -Dreibehns verantwortlich (Schema 2). Damit lässt sich mit Hilfe der relativen Energie der C_{2v} -Struktur ermessen, ob CH_5^+ in der Tat einen Prototyp eines nichtklassischen

[*] Prof. Dr. P. R. Schreiner
Department of Chemistry
The University of Georgia
Athens, GA 30602-2556 (USA)
Fax: (+1) 706-542-9454
E-mail: prs@chem.uga.edu
und

Georg-August-Universität Göttingen
Institut für Organische Chemie
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Der Autor dankt Prof. Dr. W. Kutzelnigg für hilfreiche Kommentare und Prof. Dr. T. Oka für die Überlassung der Originaldaten des IR-Spektrums von CH_5^+ .



Schema 2. Der Austausch (via Übergangsstruktur C_{2v}) der äquivalenten Protonen in CH_5^+ ($C_s(\text{I})$) und die stationären Strukturen höherer Ordnung (d.h. keine Minima) mit C_{4v} - bzw. D_{3h} -Symmetrie.

Carboniumions darstellt, d.h., ob die Barriere ausreichend hoch ist oder alle C-H-Bindungen aufgrund einer verschwindend geringen Energie dieser Übergangsstruktur statistisch äquivalent werden. Genau damit wird die Situation zu einer echten Herausforderung für Experiment und Theorie, denn es wird zunehmend schwieriger, die spektroskopischen Daten eines Moleküls mit abnehmenden Barrieren für dessen Interkonversion mit niedrigen Minima aufzulösen.

Die C_{2v} -Barriere verhält sich sehr empfindlich gegenüber der Behandlung der Elektronenkorrelation und der Größe des Basissatzes.^[19] Die Verbesserung des theoretischen Niveaus, z.B. durch Verwendung des hochkorrelierten Coupled-Cluster-Ansatzes^[20] in Verbindung mit einem großen Basissatz, verringert die C_{2v} -Barriere auf weniger als 1 kcal mol^{-1} .^[3, 5] Da die Korrektur der Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) im gleichen Bereich liegt, scheint der Protonenaustausch auch bei 0 K nahezu ungehindert zu sein. In den Worten des praktischen Chemikers ausgedrückt, ist das Methoniumion eher als *einzigartig* zu bezeichnen, als dass es dem Prototyp eines klassischen Carboniumions entspräche.^[3, 4] Allerdings haben Kutzelnigg et al. gezeigt, dass die Verwendung harmonischer ZPVE-Korrekturen für energetisch nahezu entartete stationäre Punkte nicht unbedingt korrekt sein muss.^[5]

Diese klassisch-quantenmechanische Analyse wurde von sehr sorgfältigen Dichtefunktionalrechnungen, die auch die Dynamik des Systems mittels statistischer Quantenmechanik in Betracht ziehen, sowohl unterstützt als auch in Frage gestellt.^[21] Aus diesen Untersuchungen wurde geschlossen, dass CH_5^+ Pseudorotationen großer Amplitude, die den Wasserstoffaustausch und damit die statistische Äquivalenz aller Protonen ermöglichen, unterliegt. Trotzdem gibt es eine relativ große Wahrscheinlichkeit dafür, Strukturen zu finden, die dem klassisch-quantenmechanischen Grundzustand $C_s(\text{I})$ sehr ähnlich sind. Parrinello bezeichnete diese Situation als eine „intramolekulare Flüssigkeit“, in der sich die Protonen zwar bewegen, aber in einer hochkorrelierten Weise, sodass die lokale Struktur erhalten bleibt.^[22] Diese Situation kann nur in statistischem Sinne, also unter Verwendung von Verteilungsfunktionen anstelle der Zuweisung von Atomkoordinaten, definiert werden. Damit sieht sich ein Chemiker, der für ein stabiles Molekül, wie es CH_5^+ hinsichtlich

Dissoziation und Deprotonierung offensichtlich ist, eine bevorzugte Struktur erwartet, in einer unangenehmen Lage.^[23] Marx bietet vielleicht einen Ausweg aus diesem Dilemma an: Er zeigte, dass eine topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) repräsentativer Konfigurationen unter Einbeziehung von Tunnelleffekten und der Nullpunktsschwingungsenergien nützlich ist, um selbst aus stark fluktuierenden Molekülen Struktur zu extrahieren.^[24] Diese Analyse lässt ebenfalls den Schluss zu, dass CH_5^+ in der Tat hoch fluktuierend ist, aber $C_s(\text{I})$ -artige Strukturen statistisch merklich bevorzugt werden.

Das von Oka et al. kürzlich veröffentlichte experimentelle IR-Spektrum von CH_5^+ (Abbildung 1),^[2] das eine große Leistung in der hochauflösenden IR-Spektroskopie darstellt,

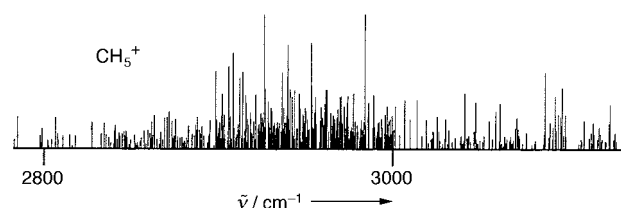


Abbildung 1. Hochauflöstes IR-Spektrum von CH_5^+ . (Reproduziert mit Erlaubnis von T. Oka.)

erlaubt eine erste experimentelle Analyse der theoretischen Vorhersagen. Obwohl es relativ einfach ist, CH_5^+ mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI) aus Methan [Gl. (1)] oder durch Protonenübertragung [Gl. (2) und (3)] herzustellen, ist



der experimentelle Aufbau zur Aufzeichnung des IR-Spektrums sehr anspruchsvoll, da die Auflösung stark von den Abmessungen der Entladungsröhre, der Energie des Lasersystems, dem Mischungsverhältnis von H_2 und CH_4 (50:1 im Experiment von Oka) und dem Gesamtdruck abhängt. Trotz größter Anstrengungen einiger der renommiertesten Experimentatoren ist das fragliche Spektrum offenbar aufgrund der Fluktualität des Methoniumions niemals aufgelöst worden.^[25]

Die Arbeitsgruppen von Hiraoka^[26] und Lee^[27] nutzten eine begrenzte Zahl von „Lösungsmittelmolekülen“ (CH_4 und $(\text{H}_2)_n$; $n = 1-6$), um den Protonenaustausch zu verlangsamen. Trotz des stabilisierenden Effekts nur eines an CH_5^+ gebundenen H_2 -Moleküls bleibt das IR-Spektrum aufgrund starker anharmonischer Kopplungen zwischen den verschiedenen Vibrationsmoden unaufgelöst.^[27, 28] Mit drei gebundenen Wasserstoffmolekülen verlangsamten sich die Bewegungen des CH_5^+ -Kerns etwas, sodass eine gewisse Interpretation des entsprechenden IR-Spektrums möglich wird. Da solche Ansätze allerdings die Energien und Strukturen der Zielmoleküle stark beeinflussen, können diese Arbeitsgruppen nicht behaupten, die Vibrationsbanden des ungestörten CH_5^+ aufgelöst zu haben.

Okas Spektrum besteht aus über 900 Spektrallinien in einem engen Bereich ($3150\text{--}2770\text{ cm}^{-1}$; Abbildung 1), und es scheint sich von ähnlichen Absorptionen, die von anderen Spezies oder Verunreinigungen herrühren können, deutlich zu unterscheiden. Das experimentelle Spektrum ist extrem kompliziert und weist weder Regelmäßigkeit noch Symmetrie auf, was die gesammelten theoretischen Schlussfolgerungen, nämlich die stark fluktuierende Natur von CH_5^+ , stützt. Zur Beantwortung der entscheidenden Frage, ob eine Bevorzugung für den $\text{C}_s(\text{I})$ -Quantengrundzustand existiert, muss die Zuordnung der experimentellen Absorptionen abgewartet werden.^[29] Wahrscheinlich werden dafür ein IR-Spektrum bei sehr tiefer Temperatur und Spektren von Isotopomeren als Quelle weiterer Informationen benötigt werden. Vom theoretischen Standpunkt aus sind exakte und vollständige Ab-initio-Potentiale und Variationsrechnungen notwendig, aber dafür werden sehr viel leistungsfähigere Computer als die bisher verfügbaren gebraucht. Das theoretisch sorgfältig ausgearbeitete Rotationsspektrum von CH_5^+ wartet ebenfalls noch auf seine experimentelle Bestätigung.^[30–32] Diese faszinierende Geschichte wird sicherlich eine Fortsetzung haben!^[33]

- [1] H. Primas, U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, Teubner, Stuttgart, **1984**.
- [2] E. T. White, J. Tang, T. Oka, *Science* **1999**, *284*, 135–137.
- [3] P. R. Schreiner, S.-J. Kim, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3716–3720.
- [4] G. E. Scuseria, *Nature* **1993**, *366*, 512–513.
- [5] H. Müller, W. Kutzelnigg, J. Noga, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1863–1869.
- [6] G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3261–3268.
- [7] G. A. Olah, G. Rasul, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 245–250.
- [8] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1987**.
- [9] V. L. Tal'roze, A. K. Lyubimova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1952**, *86*, 909–912.
- [10] M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4321–4328, zit. Lit.
- [11] P. C. Hariharan, W. A. Lathan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *14*, 385.
- [12] V. Dyczmons, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **1974**, *33*, 239–247.
- [13] V. Dyczmons, V. Staemmler, W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 361.
- [14] A. Gamba, G. Morosi, M. Simonetta, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 20.
- [15] W. T. A. M. van der Lugt, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *5*, 385–387.
- [16] K. Hiraoka, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6119–6125.
- [17] A. Komornicki, D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5625–5634.
- [18] K. Raghavachari, R. A. Whiteside, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649–5657.
- [19] P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 997.
- [20] Neuerer Übersichtsartikel: „Coupled-Cluster Theory“: J. Gauss in *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**, S. 615–636, zit. Lit.
- [21] D. Marx, M. Parrinello, *Nature* **1995**, *375*, 216–218.
- [22] M. Parrinello, persönliche Mitteilung, **1995**.
- [23] G. A. Olah, persönliche Mitteilung, **1994**.
- [24] D. Marx, A. Savin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2168–2170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2077–2080.
- [25] R. J. Saykally, persönliche Mitteilung, **1993**.
- [26] K. Hiraoka, I. Kidaka, S. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 271–273.
- [27] D. W. Boo, Z. F. Liu, A. G. Suits, J. S. Tse, Y. T. Lee, *Science* **1995**, *269*, 57–59.
- [28] S.-J. Kim, P. R. Schreiner, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12232–12238.
- [29] D. Marx, M. Parrinello, *Science* **1999**, *284*, 59–61.
- [30] P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, *176*, 297–304.
- [31] M. Kolbuszewski, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3649–3653.
- [32] A. L. L. East, M. Kolbuszewski, P. R. Bunker, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6746–6752.
- [33] Für eine kontroverse Diskussion siehe: a) G. M. Kramer, *Science* **1999**, *286*, 1051; b) T. Oka, E. T. White, *Science* **1999**, *286*, 1051; c) D. Marx, M. Parrinello, *Science* **1999**, *1051*–1052.