

## Paritätsverletzung dominiert die Dynamik der Chiralität in Dischwefeldichlorid\*\*

Robert Berger, Michael Gottselig, Martin Quack\* und Martin Willeke

Vor fast 75 Jahren führte Friedrich Hund den quantenmechanischen Tunneleffekt ein,<sup>[1]</sup> indem er den Ursprung molekularer Chiralität als De-facto-Symmetrieverletzung<sup>[2]</sup> in Verbindung mit einer sehr kleinen Tunnelaufspaltung  $\Delta E_{\pm}$  zwischen den Niveaus niedrigster Energie und delokalisierte Wellenfunktionen wohldefinierter Parität (+ und -) begründete. Nach Entdeckung der De-lege-Paritätsverletzung 1956<sup>[3, 4]</sup> erwarten wir heute eine kleine paritätsverletzende Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{pv}}$  zwischen den beiden Enantiomeren eines chiralen Moleküls, die nach Berechnungen im Rahmen der elektroschwachen Quantenchemie,<sup>[5–7, 10]</sup> welche die paritätsverletzende Natur der schwachen Wechselwirkung berücksichtigt, für Moleküle aus leichteren Elementen etwa  $10^{-13 \pm 3} \text{ J mol}^{-1}$  beträgt.<sup>[5–12]</sup> Die Entdeckung,<sup>[6, 7, 10]</sup> dass  $|\Delta E_{\text{pv}}|$  um etwa eine Größenordnung größer ist als früher erwartet, hat der Suche nach molekularen Paritätsverletzung neuen Aufschwung verliehen. Unsere frühen Ergebnisse<sup>[6, 7]</sup> wurden inzwischen durch weitere theoretische Berechnungen bestätigt.<sup>[10–12]</sup> Für typische, stabile chirale Moleküle mit einer hohen Barriere für die Umwandlung zwischen den Enantiomeren sollte  $|\Delta E_{\text{pv}}|$  in der Regel viel größer sein als die kleinen Tunnelaufspaltungen  $|\Delta E_{\pm}|$  der niedrigsten Schwingungszustände. In diesem Fall haben die molekularen Eigenfunktionen wohldefinierte Händigkeit, und die molekulare Chiralität hat ihren Ursprung in einer De-lege-Symmetrieverletzung. Obwohl diese bemerkenswerte Situation qualitativ vorhergesagt wird,<sup>[2, 5]</sup> existiert bisher kein Fall, für den eine quantitative Rechnung gezeigt hätte, dass  $|\Delta E_{\text{pv}}| \gg |\Delta E_{\pm}|$  gilt und somit Chiralität durch De-lege-Paritätsverletzung dominiert wird. Hier berichten wir über das erste Beispiel dieser Art: Dischwefeldichlorid (CISSCl, Abbildung 1).

Dischwefeldichlorid hat eine  $C_2$ -symmetrische Gleichgewichtsstruktur mit hohen Barrieren für die Umwandlung zwischen dem *P*- und dem *M*-Enantiomer (siehe Abbildung 2) und wurde schon früher sowohl experimentell als auch mit traditionellen (paritätserhaltenden) quantenchemischen Methoden im Zusammenhang mit anderen Verbindungen des Typs  $X_2S_2$  untersucht.<sup>[13–18]</sup> Unsere neuen Berechnungen der paritätsverletzenden Potentiale, der entsprechenden paritätsverletzenden Energiedifferenzen und der Torsionstunnelaufspaltung im Schwingungsgrundzustand

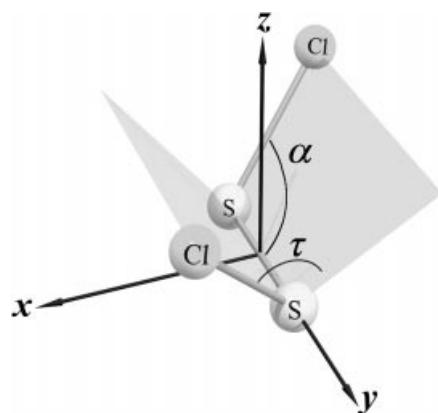


Abbildung 1. Chirale  $C_2$ -symmetrische Gleichgewichtsstruktur und Orientierung des *P*-Enantiomers von CISSCl (entsprechend dem linken Minimum in Abbildung 2), wie sie in den hier präsentierten Rechnungen verwendet wurde. Sie wurde durch eine Gesamtstrukturoptimierung mit der Moller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) in der „Frozen-Core“-Näherung mit dem 6-311+G(3df)-Basissatz erhalten. Unsere Ergebnisse stehen in Einklang mit experimentellen Daten wie auch jüngsten Ab-initio-Ergebnissen.<sup>[13, 14, 18]</sup> Die Gleichgewichtsstrukturparameter sind  $r(S-S) = 194.7 \text{ pm}$ ,  $r(S-Cl) = 205.2 \text{ pm}$ ,  $\alpha = 107.55^\circ$  und  $\tau = 85.12^\circ$ .

von CISSCl zeigen, dass tatsächlich die Paritätsverletzung die Dynamik der Chiralität dieses Moleküls dominiert.

Unsere theoretischen Befunde für Dischwefeldichlorid und ähnliche Verbindungen könnten sich als entscheidend erweisen für die Bemühungen zur direkten Messung von  $\Delta E_{\text{pv}}$  einerseits und der experimentellen Entscheidung zwischen verschiedenen Theorien zum physikalisch-chemischen Ursprung molekularer Chiralität andererseits.<sup>[2, 19]</sup>

Bei unseren Berechnungen der paritätsverletzenden Potentiale und der paritätsverletzenden Energiedifferenzen zwischen dem *M*- und dem *P*-Enantiomer von CISSCl verwendeten wir unseren in Lit. [10] beschriebenen MC-LR-(Multiconfiguration-linear-response)-Zugang zur elektroschwachen Quantenchemie, hier im Grenzfall der random phase approximation (RPA). Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse. Ein anderer Aspekt der vorliegenden Rechnungen besteht in der Bestimmung der sehr kleinen hypothetischen Tunnelaufspaltung  $\Delta E_{\pm}$  für das symmetrische Potential. Die direkte variationelle Berechnung der extrem kleinen Torsionstunnelaufspaltung in den tiefsten Schwingungszuständen z. B. mittels des Reaktionspfad-Hamilton-Operator(RPH)-Ansatzes<sup>[21–23]</sup> für quasadiabatische Kanäle ist aufgrund numerischer Beschränkungen nicht möglich. Deshalb verwenden wir eine Extrapolationstechnik zur Bestimmung der Tunnelaufspaltung  $\Delta E_{\pm}$ . Zunächst berechnen wir mit dem RPH-Ansatz die Torsionstunnelaufspaltungen  $\Delta E_{\pm}(f)$  für verschiedene skalierte Torsionspotentiale  $V(\tau; f) = fV(\tau)$ , wobei  $\tau$  die Torsionskoordinate,  $f$  der Skalierungsfaktor und  $V(\tau)$  das unskalierte, symmetrische und damit paritätserhaltende effektive Torsionspotential ist, in dem das elektronische Born-Oppenheimer-Potential und die Nullpunktkorrekturen die Hauptbeiträge liefern. Die Skalierungsfaktoren werden so gewählt, dass genaue numerische Berechnungen der Torsionsaufspaltungen  $\Delta E_{\pm}(f)$  möglich sind. Sodann werden die

[\*] Prof. Dr. M. Quack, M. Gottselig, Dr. M. Willeke

Laboratorium für Physikalische Chemie

ETH Zürich, 8093 Zürich (Schweiz)

Fax: (+41) 1-632-1021

E-mail: Martin@Quack.CH

Dr. R. Berger

Institut für Chemie, TU Berlin

Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Unsere Arbeit wird vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und von der ETH Zürich (einschließlich C4 und CSCS) finanziell unterstützt. Wir danken Dr. J. Stohner für hilfreiche Diskussionen.

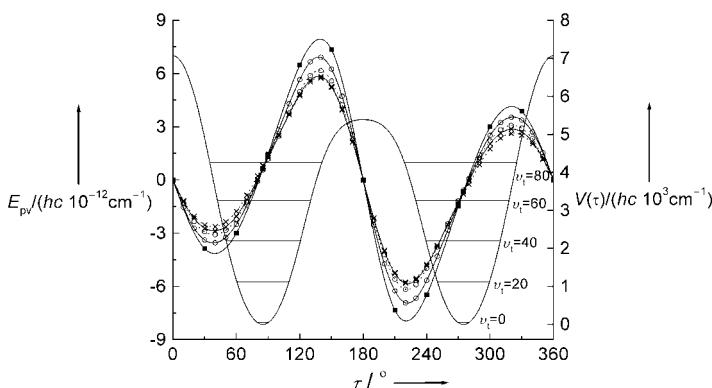


Abbildung 2. Paritätserhaltendes elektronisches Torsionspotential  $V(\tau)$  und paritätsverletzende Potentiale  $E_{pv}(\tau)$ .  $V(\tau)$  (durchgezogene Linie, rechte Achse) wurde in  $10^\circ$ -Schritten entlang der Torsionskoordinate  $\tau$  unter Verwendung von MP2/6-311 + G(3df) berechnet.  $\tau$ -Werte zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  entsprechen dem *P*-Enantiomer von CISSCl,  $\tau$ -Werte zwischen  $180^\circ$  und  $360^\circ$  dem *M*-Enantiomer.  $V(\tau=180^\circ)$  entspricht der *trans*-Barriere und  $V(\tau=0^\circ)$  der *cis*-Barriere für die Stereomutation. Für verschiedene Basissätze wurde  $E_{pv}(\tau)$  entlang der Torsionskoordinate in  $10^\circ$ -Schritten ( $30^\circ$  für cc-pVTZ-A) und zusätzlich für den Gleichgewichtstorsionswinkel von CISSCl mit MP2/6-311 + G(3df)-optimierten Strukturen berechnet. Mit einem effektiven Einelektronen-Spin-Bahn-Kopplungsoperator<sup>[10]</sup> ( $z_{\text{eff}}(\text{S}) = 12.9$ ,  $z_{\text{eff}}(\text{Cl}) = 13.9$ ) konnte ein vollständig dekontrahierter cc-pVTZ-Basisatz, zusätzlich vergrößert mit vier s- und vier p-Gauss-Basisfunktionen, verwendet werden. Die zu den Schwefelatomen hinzugefügten s- und p-Funktionen haben die Orbitalexponenten  $\alpha_{s1}(\text{S}) = 2497000$ ,  $\alpha_{s2}(\text{S}) = 16670000$ ,  $\alpha_{s3}(\text{S}) = 111200000$ ,  $\alpha_{s4}(\text{S}) = 742400000$ ,  $\alpha_{p1}(\text{S}) = 2430$ ,  $\alpha_{p2}(\text{S}) = 10280$ ,  $\alpha_{p3}(\text{S}) = 43470$  und  $\alpha_{p4}(\text{S}) = 183900$ , die zu den Chloratomen hinzugefügten die Orbitalexponenten  $\alpha_{s1}(\text{Cl}) = 3044000$ ,  $\alpha_{s2}(\text{Cl}) = 20320000$ ,  $\alpha_{s3}(\text{Cl}) = 135600000$ ,  $\alpha_{s4}(\text{Cl}) = 905400000$ ,  $\alpha_{p1}(\text{Cl}) = 2806$ ,  $\alpha_{p2}(\text{Cl}) = 11870$ ,  $\alpha_{p3}(\text{Cl}) = 50210$  und  $\alpha_{p4}(\text{Cl}) = 212400$  (wir nennen diesen Basisatz „cc-pVTZ-A“). Die Symbole sind wie folgt festgelegt: Quadrate bei durchgezogener Linie:  $E_{pv}$ (RPA/cc-pVTZ-A), Kreise bei gestrichelter Linie:  $E_{pv}$ (RPA/aug-cc-pVDZ), Kreuze bei gestrichelter Linie:  $E_{pv}$ (RPA/cc-pVDZ), Kreise bei durchgezogener Linie:  $E_{pv}$ (RPA/6-311G(d)), Kreuze bei durchgezogener Linie:  $E_{pv}$ (RPA/6-31G(d)). Einige Torsionsniveaus  $\nu_i$  sind eingezeichnet.

Torsionsaufspaltungen  $\Delta E_\pm(f)$  an die einfache Gleichung (1) angepasst:

$$\lg\left(\frac{\Delta E_\pm(f)}{hc \text{ cm}^{-1}}\right) = P_1 \lg \sqrt{f} + P_2 - P_3 \sqrt{f} \quad (1)$$

Dabei sind  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  Parameter. Schließlich verwenden wir diese Parameter und Gleichung (1), um die Torsionstunnelaufspaltungen  $\Delta E_\pm(f)$  auf den Fall mit  $f=1$  zu extrapolieren. Die Tunnelaufspaltung der tiefsten Schwingungszustände des ursprünglichen, unskalierten Torsionspotentials ergibt sich folglich zu Gleichung (2).

$$\Delta E_\pm = \Delta E_\pm(f=1) = (hc)10^{P_2-P_3} \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

Abbildung 3 zeigt die berechneten Torsionstunnelaufspaltungen  $\Delta E_\pm(f)$  und die hervorragende Anpassung durch Gleichung (1). Mit den Parametern ( $P_1 = 1.16(5)$ ,  $P_2 = 2.59(10)$  und  $P_3 = 78.73(24)$ ) und Gleichung (1) erhalten wir  $\Delta E_\pm/hc \approx 10^{-76} \text{ cm}^{-1}$  für die Grundzustandstunnelaufspaltung von CISSCl. Die physikalische Bedeutung von Gleichung (1) kann anhand eines kürzlich vorgestellten Ausdrucks für die Tunnelaufspaltung zwischen den tiefsten Niveaus eines symmetrischen Doppelminimumpotentials  $V(x)$ , welcher aus der

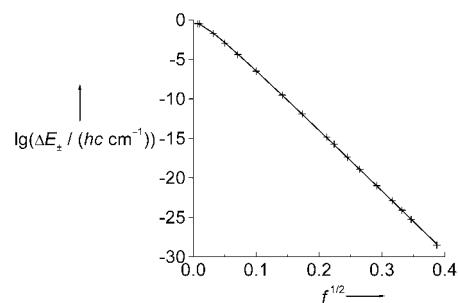


Abbildung 3. Dekadischer Logarithmus der mit dem quasiadiabatischen Kanal-Reaktionspfad-Hamilton-Operator-Ansatz für unterschiedlich skalierte Torsionspotentiale  $V(\tau;f)=fV(\tau)$  berechneten Torsionstunnelaufspaltungen  $\Delta E_\pm(f)$  (+ für RPM, sowie angepasste Funktion nach [Gl. (1)], durchgezogene Linie).

semiklassischen Wentzel-Kramers-Brillouin(WKB)-Theorie erhalten wurde,<sup>[24]</sup> erläutert werden [Gl. (3)].

$$\Delta E_\pm = 2\hbar\omega \sqrt{\frac{m\omega a^2}{\pi\hbar}} e^A e^{-S_0/\hbar} \quad (3)$$

Dabei sind  $S_0$  und  $A$  durch Gleichung (4) bzw. (5) gegeben.

$$S_0 = \int_{-a}^a \sqrt{2mV(x)} dx \quad (4)$$

$$A = \int_0^a \left[ \frac{m\omega}{\sqrt{2mV(x)}} - \frac{1}{a-x} \right] dx \quad (5)$$

Hierbei ist  $\omega$  die klassische Kreisfrequenz der Bewegung kleiner Amplitude in der Nähe der harmonischen Potentialmulden bei  $x=a$  und  $x=-a$ , und  $m$  ist die reduzierte Masse. Die Skalierung des symmetrischen Doppelminimumpotentials  $V(x;f)=fV(x)$  führt zu einer Änderung der klassischen Kreisfrequenz  $\omega(f)=\sqrt{f}\omega(f=1)$ . Einsetzen von  $V(x;f)$  und  $\omega(f)$  in die WKB-Formel (3) ergibt die Tunnelaufspaltung zwischen den tiefsten Schwingungsniveaus als Funktion des Skalierungsfaktors  $f$ , die mit  $P_1 = 3/2$ ,  $P_2 = \lg(2\hbar\omega\sqrt{m\omega a^2/\pi\hbar} e^A/J)$  und  $P_3 = S_0/(\hbar\ln 10)$  in die Form von Gleichung (1) gebracht werden kann. In diesem Fall eines Doppelminimumpotentials wird vorausgesetzt, dass nur eine Barriere an der Stelle  $x=0$  zur Tunneldynamik beiträgt. Das Torsionspotential von CISSCl hat aber zwei Pfade mit relativ ähnlichen Barrieren (*cis* und *trans*), die zur Torsionstunnelaufspaltung in einer in Wahrheit sechsdimensionalen Tunneldynamik beitragen.<sup>[22, 23]</sup> Dennoch können wir mit  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  als Parametern die in sechsdimensionalen RPH-Rechnungen ermittelten Torsionstunnelaufspaltungen für das Zweibarrierenproblem anpassen. Diese Ergebnisse im Zusammenhang mit der WKB-Theorie bestätigen also unser Extrapolationsschema. Weiterhin konnten wir im Rahmen von Testrechnungen gute Anpassungen für Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  und für verschiedene Disulfane  $\text{X}_2\text{S}_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{D}$  und  $\text{T}$ ), für welche sehr zuverlässige theoretische und experimentelle Ergebnisse verfügbar sind,<sup>[22, 23]</sup> erhalten. In allen Fällen beobachten wir für große Skalierungsfaktoren eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen  $\lg(\Delta E_\pm(f)/(hc \text{ cm}^{-1}))$  und  $\sqrt{f}$ . Da  $\sqrt{f}$  proportional zur Zahl der Torsionszustände  $N$  ist, welche in der harmonischen Näherung in die Potentialmulde passen, ist  $\lg(\Delta E_\pm(f)/(hc \text{ cm}^{-1}))$  ebenfalls ungefähr proportional zu  $N$ .  $E_{pv}(\tau)$  und  $\Delta E_{pv} \equiv E_{pv}(P\text{-Enantiomer}) -$

$E_{\text{pv}}$ (*M*-Enantiomer) wurden mit dem MC-LR-Verfahren der elektroschwachen Quantenchemie in der RPA (random phase approximation) erhalten.<sup>[10]</sup> Abbildung 2 zeigt die für verschiedene Basissätze mit unserer modifizierten<sup>[10]</sup> Version des Dalton-Programms<sup>[20]</sup> für das *P*-Enantiomer berechneten Werte für  $E_{\text{pv}}(\tau)$ .  $E_{\text{pv}}$  hängt stark von  $\tau$  ab: ausgehend von negativen Werten (d.h. vom stabileren Enantiomer (*P*)-CISSCl für  $0^\circ < \tau < 80^\circ$ ) über einen verschwindenden Wert von  $E_{\text{pv}}(\tau \approx 80^\circ) = 0$  für eine chirale Geometrie<sup>[7]</sup> bis zu positiven Werten (d.h. stabilerem (*M*)-CISSCl für  $80^\circ < \tau < 180^\circ$ ). Diese Abhängigkeit von  $E_{\text{pv}}$  von  $\tau$  ist typisch und wurde auch schon für  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2$  gefunden.<sup>[7, 10, 25]</sup> Tabelle 1 fasst berechnete Werte von  $\Delta E_{\text{pv}}$  für die Gleich-

Tabelle 1. Paritätsverletzende Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{pv}} = E_{\text{pv}}(P) - E_{\text{pv}}(M)$  für die optimierte Gleichgewichtsstruktur von CISSCl (Abbildung 1), berechnet mit MC-LR/RPA für verschiedene Basissätze.

Methode/Basissatz	$\Delta E_{\text{pv}}/\hbar c [10^{-12} \text{ cm}^{-1}]$
RPA/6-31G(d)	1.31
RPA/6-311G(d)	1.29
RPA/cc-pVDZ	1.62
RPA/aug-cc-pVDZ	1.14
RPA/cc-pVTZ-A	1.29

gewichtsstruktur von CISSCl zusammen. Die Werte zeigen, dass (*M*)-CISSCl in der Gleichgewichtsgeometrie um etwa  $10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  stabiler ist als (*P*)-CISSCl. Weiterhin führt die Berechnung der Energiedifferenz der beiden tiefsten Torsionsniveaus ( $\Delta E_{0,1}^{\text{pv}}$ ) mit zum ursprünglichen effektiven Torsionspotential addiertem  $E_{\text{pv}}(\tau)$  zu  $\Delta E_{0,1}^{\text{pv}}/\hbar c = 1.35 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  (cc-pVTZ-A, siehe Abbildung 2), was fast mit dem Wert  $\Delta E_{\text{pv}}/\hbar c = 1.29 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  für die Gleichgewichtsgeometrie übereinstimmt und gleich dem Erwartungswert  $\langle \Delta E_{\text{pv}} \rangle$  für die lokalisierten Schwingungszustände ist.

Eine Vergrößerung des Basissatzes bei der Berechnung von  $E_{\text{pv}}$  erniedrigt die paritätsverletzende Energiedifferenz geringfügig, sie bleibt jedoch etwa 64 Größenordnungen größer als die Torsionstunnelaufspaltung in den tiefsten Schwingungszuständen [Gl. (6)].

$$\Delta E_{\text{pv}}/\hbar c \approx 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \gg 10^{-76} \text{ cm}^{-1} \approx \Delta E_{\pm}/\hbar c \quad (6)$$

Mit unserem RPH-Ansatz berechnen wir ohne irgendeine Extrapolation für ein mit  $\sqrt{f} \approx 0.17$  skaliertes effektives Torsionspotential eine Torsionstunnelaufspaltung in den tiefsten Schwingungsniveaus von  $10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ . Die De-lege-Symmetriebrechung aufgrund von Paritätsverletzung dominiert somit unabhängig von der detaillierten Genauigkeit des Extrapolationsverfahrens die Dynamik der Chiralität in CISSCl. Verglichen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$  und [*N*-D<sub>1</sub>]Anilin, deren molekulare Chiralität durch De-facto-Symmetriebrechung dominiert wird,<sup>[21–23, 26]</sup> ist der grundlegende Unterschied eine viel größere effektive, reduzierte „tunnelnde Masse“<sup>[21]</sup> und höhere Barrieren für die Stereomutation in CISSCl. Folglich haben in diesem Molekül die Eigenzustände geringer Energie eine wohldefinierte Chiralität (*P* oder *M*). Wenn man einen Superpositionszustand wohldefinierter Parität (+ oder –) mittels der in Lit. [2, 19] vorgeschlagenen Methoden erzeugt,

entspricht der Wert von  $\Delta E_{\text{pv}}$  in CISSCl einer Periode für den Wechsel der Parität von etwa 30 s. Die anfängliche Zeitentwicklung der Paritätsänderung im  $\mu\text{s}$ -bis ms-Bereich sollte mit der in Lit. [19] vorgeschlagenen Technik messbar sein. Schwingungskorrekturen für  $\Delta E_{\text{pv}}^{[27]}$  sind klein. Ebensowenig werden die bescheidenen relativistischen Korrekturen<sup>[28]</sup> unsere Schlussfolgerungen ändern. Auch Stöße oder Superauswahlregel-Effekte<sup>[2, 30–32]</sup> ändern nicht die Schlussfolgerungen hinsichtlich der hier gezeigten *relativen* Bedeutung von  $\Delta E_{\pm}$  und  $\Delta E_{\text{pv}}$  und könnten ohnehin durch die gleiche Art von Experiment geprüft werden.<sup>[19]</sup> Wir weisen besonders auf die Superauswahlregel-Hypothese von Pfeiffer und Primas hin,<sup>[30, 33]</sup> welche versucht, die Stabilität von Enantiomeren in den Grenzen hoher Barriere *ohne* Zuhilfenahme der Paritätsverletzung zu erklären, und somit eine Alternative zur gegenwärtigen Hypothese mit Paritätsverletzung darstellt. Die beiden Zugänge würden völlig unterschiedliche Resultate für das von Pfeiffer erwähnte<sup>[30]</sup> „Quacksche Experiment“ vorhersagen (siehe auch die kritische Diskussion in Lit. [2]). Gegenüber Fluoroxiran<sup>[29]</sup> und Methanderivaten sowie Methanisotopomeren<sup>[34]</sup> oder den in der Biologie wichtigen Aminosäuren<sup>[6, 7, 35–40]</sup> – alles Moleküle im Grenzfall hoher Barriere – hat Dischweifeldichlorid den Vorteil, dass nun zusätzlich zur Paritätsverletzung auch dessen Stereomutationsdynamik gut verstanden ist. Diese Ergebnisse führen zu einer neuen Vorstellung von molekularer Chiralität, welche sich fundamental von der Hundschen paritätserhaltenden Beschreibung unterscheidet.<sup>[1, 2]</sup>

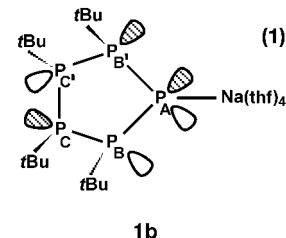
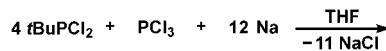
Eingegangen am 15. Juni 2001 [Z 17292]

- [1] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *43*, 805–826.
- [2] M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588–604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 571–586.
- [3] T. D. Lee, C. N. Yang, *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 254–258.
- [4] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hopps, R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1413–1415.
- [5] M. Quack, *Nova Acta Leopold.* **1999**, *81*, 137–173.
- [6] „Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life“: A. Bakasov, T.-K. Ha, M. Quack in *Proc. 4th Trieste Conf. 1995* (Hrsg.: J. Chela-Flores, F. Raulin), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 287–296.
- [7] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7263–7285.
- [8] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2329–2341.
- [9] S. F. Mason, G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1091–1111.
- [10] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3148–3158.
- [11] P. Lazzaretti, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 349–354.
- [12] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 4439–4453.
- [13] B. Beagley, G. H. Eckersley, D. P. Brown, D. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 2300–2307.
- [14] C. J. Marsden, R. D. Brown, P. D. Godfrey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 399–401.
- [15] F. M. Bickelhaupt, M. Sola, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 465–477.
- [16] D. R. Alleres, D. L. Cooper, T. P. Cunningham, J. Gerratt, P. B. Karadakov, M. Raimondi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3357–3362.
- [17] P. von R. Schleyer, M. Mauksch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2879–2881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2756–2758.
- [18] D. Das, S. L. Whittenburg, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2134–2140.
- [19] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 147–153.
- [20] T. Helgaker, H. J. Jensen, P. Jørgenson, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P.

- Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, O. Vahtras, *Dalton: An electronic structure program*, Release 1.0 ed., 1997.
- [21] B. Fehrensen, D. Luckhaus, M. Quack, *Z. Phys. Chem. (München)* **1999**, 209, 1–19.
- [22] B. Fehrensen, D. Luckhaus, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 312–320.
- [23] M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1846–1861.
- [24] A. Garg, *Am. J. Phys.* **2000**, 68, 430–437.
- [25] A. Bakasov, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 547–557.
- [26] B. Kuhn, T. R. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2565–2587.
- [27] M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3807–3810.
- [28] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3811–3814.
- [29] R. Berger, M. Quack, J. Stohner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1716–1719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1667–1670.
- [30] „Energy Storage and Redistribution in Molecules“: P. Pfeiffer in *Proc. of Two Workshops, Bielefeld in June 1980* (Hrsg.: J. Hinze), Plenum, New York, **1983**, S. 315–326.
- [31] R. A. Harris, L. Stodolski, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 2145–2155.
- [32] M. Simonius, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 980–983.
- [33] H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Berlin, **1981**.
- [34] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. v. R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 207–225.
- [35] R. Berger, M. Quack, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 57–60.
- [36] R. N. Zare, W. Bonner, P. Frank in *Chemistry for the 21st Century* (Hrsg.: E. Keinan, I. Schechter), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 175–208.
- [37] „Theories of the Origin of Biomolecular Homochirality“: R. Janoschek in *Chirality* (Hrsg.: R. Janoschek), Springer, Berlin, **1991**, S. 18.
- [38] G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1985**, 56, 825–838.
- [39] O. Kiyonaga, K. Morihashi, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2041–2043.
- [40] J. Laerdahl, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem* **2000**, 1, 60–62.

$(P_5Ph_4)]^{[5]}$  und  $Li[cyclo-(P_nBu_{n-1})]$  ( $n=3-5$ )<sup>[6, 7]</sup> nicht in reiner Form isoliert und nur in nicht trennbaren Gemischen  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch identifiziert; über ihr komplexchemisches Verhalten ist bisher nichts bekannt. Einige wenige Komplexe mit linearen Oligophosphanidliganden  $P_nR_n^{2-}$  wurden bisher beschrieben: Metallocentriphosphan-1,3-diyl-Komplexe  $[Cp_2M(P_3R_3)]$  ( $M=Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ;  $R=Me$ ,  $Et$ ,  $Ph$ ,  $tBu$ ),<sup>[8]</sup> ein Nickeltetraphosphan-1,4-diyl-Komplex  $[\text{Ni}(\eta^2-P_2tBu_2)(P_4tBu_4)]^{[9]}$  und die Stannatetraphospholane  $(tBuP)_4SnR_2$  ( $R=tBu$ ,  $nBu$ ,  $Ph$ ) und  $(tBuP)_4Sn(Cl)nBu$ .<sup>[10]</sup>

Wie wir feststellten, liefert die Reaktion von Natrium mit  $tBuPCl_2$  und  $PCl_3$  im Verhältnis 12:4:1 in THF ein Produktgemisch aus  $Na[cyclo-(P_3tBu_2)]$ ,<sup>[3, 7]</sup>  $Na[cyclo-(P_4tBu_3)]$ ,<sup>[7]</sup>  $cyclo-(P_4tBu_4)$ ,<sup>[11]</sup>  $Na_2(P_4tBu_4)^{[3]}$  und Natriumtetra-*tert*-butylcyclopentaphosphanid  $Na[cyclo-(P_5tBu_4)]$  **1a**. Wir haben nun die Synthese von **1a** durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen optimiert. Bereits beim achtständigen Erwärmen des Gemisches auf 80 °C bildet sich als Hauptprodukt  $cyclo-(P_4tBu_4)$  ( $\delta(^3P)=-58.4$ ), das sich nach fünf Tagen weitgehend zu **1a** und geringen Mengen der anderen Natriumsalze umgesetzt hat [Gl. (1)]. Da  $cyclo-(P_4tBu_4)$



selbst bei mehrtägigem Erhitzen in THF nicht mit Na reagiert, wird **1a** wahrscheinlich durch den direkten Angriff von  $Na_3P$ , das aus Natrium und  $PCl_3$  entsteht, gebildet.<sup>[12]</sup> Da nur **1a** und  $cyclo-(P_4tBu_4)$  in *n*-Pentan löslich sind, können sie von den Nebenprodukten abgetrennt werden. Die Trennung von  $cyclo-(P_4tBu_4)$  und **1a** gelingt nur durch Sublimation; zurück bleibt reines **1a** (Ausbeute 56%). Umkristallisieren aus THF liefert  $[Na(thf)_4][cyclo-(P_5tBu_4)]$  **1b**. Die Verbindung ist unter Schutzgas bei Raumtemperatur beständig, gut löslich in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt **1b** Signale für ein ABB'CC'-Spinsystem.<sup>[13]</sup> Es liegt nur ein Konformationsisomer vor. Von den mit der Spektrensymmetrie verträglichen vier Möglichkeiten<sup>[3]</sup> sollte angesichts der Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppen das all-*trans*-Isomer begünstigt sein, was auch durch die Kopplungskonstanten belegt wird.<sup>[5, 14]</sup>

In Übereinstimmung mit den  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Befunden liegt auch im Feststoff eine all-*trans*-Konfiguration der *tert*-Butylgruppen an den Phosphoratomen mit „Briefumschlag“(Envelope)-Konformation<sup>[15]</sup> des chiralen  $P_5$ -Ringsystems vor (Abbildung 1).<sup>[16]</sup> Der P1-P5-Abstand (213.20(11) pm) ist deutlich kleiner als die übrigen P-P-Bindungslängen (220.35(12)–222.92(11) pm). Das Na-Atom liegt in einer ungewöhnlichen Fünffachkoordination mit vier thf-Molekülen und dem  $P_5tBu_4$ -Ring als Liganden vor.<sup>[17]</sup> Der

## Natriumtetra-*tert*-butylcyclopentaphosphanid – Synthese, Struktur und unerwartete Bildung eines Nickel(0)-tri-*tert*-butylcyclopenta-phosphen-Komplexes\*\*

Andrea Schisler, Peter Lönnecke, Uwe Huniar, Reinhart Ahlrichs und Evamarie Hey-Hawkins\*

Professor Hans Georg von Schnerring zum 70. Geburtstag gewidmet

Während das erste zu Cycloalkanen isolobale Cyclooligophosphan ( $PR_n$ )<sup>[1]</sup> bereits 1877 synthetisiert wurde,<sup>[2]</sup> wurden die ersten Cyclooligophosphanid-Ionen  $cyclo-(P_nR_{n-1})^-$  erst 100 Jahre später beschrieben,<sup>[3, 4]</sup> und bis heute ist die Zahl der gezielt herstellbaren Verbindungen nur gering.<sup>[5]</sup> So wurden die Alkalimetallverbindungen  $K[cyclo-(P_3tBu_2)]$ ,<sup>[3]</sup>  $K[cyclo-$

[\*] Prof. Dr. E. Hey-Hawkins, Dipl.-Chem. A. Schisler, Dr. P. Lönnecke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig  
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-9739319  
E-mail: hey@rz.uni-leipzig.de

Dipl.-Phys. U. Huniar, Prof. Dr. R. Ahlrichs  
Institut für Theoretische Chemie der Universität Karlsruhe  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[\*\*] A.S. dankt der Graduiertenförderung des Landes Sachsen für ein Promotionsstipendium.