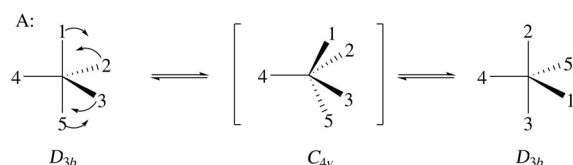


Konfigurationsänderung in trigonal-bipyramidalen Systemen: eine einheitliche Beschreibung

Christina Moberg*

Fluxionale Strukturen · Phosphor · Pseudorotation ·
Trigonale Bipyramiden · „Turnstile“-Rotation

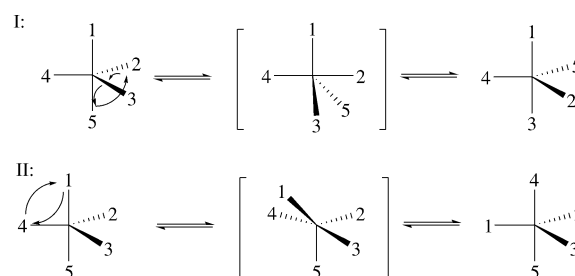
Der Mechanismus des gegenseitigen Austauschs axialer und äquatorialer Liganden in fünffach koordinierten bipyramidalen Strukturen ist seit der Entdeckung des fluxionalen Verhaltens von PF_5 in Lösung^[1] intensiv untersucht worden. Zahlreiche trigonal-bipyramidale Strukturen mit P-, Si- und Übergangsmetall-Zentralatomen gehen analoge Konfigurationsänderungen ein wie PF_5 . 1960 schlug Berry einen Umlagerungsmechanismus vor, der D_{3h} -symmetrische Strukturen (mit fünf identischen Liganden) über einen quadratisch-pyramidalen, C_{4v} -symmetrischen Übergangszustand ineinander überführt, wobei während des gesamten Prozesses stets mindestens eine C_{2v} -Symmetrie erhalten bleibt (Schema 1).^[2] Vier der fünf Substituenten sind an der Umlagerung beteiligt, die fünfte Gruppe wirkt als Angelpunkt. Das Auftreten dieser Berry-Pseudorotation (BPR) wurde später durch experimentelle Ergebnisse gestützt.^[3] Die Tatsache, dass sich MX_5 -Strukturen entlang der Berry-Koordinate vom D_{3h} - in Richtung eines C_{4v} -symmetrischen Zustands verformen, lässt den Mechanismus zusätzlich plausibel erscheinen.^[4]



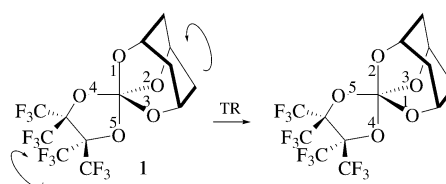
Schema 1. Eine Berry-Pseudorotation mit dem Liganden 4 als Angelpunkt.

Muetterties prüfte danach weitere Platztausch-Mechanismen, doch bei zumindest zwei davon werden planare Übergangszustände durchlaufen.^[5] Die aus experimenteller Sicht wahrscheinlichsten Alternativen zur BPR sind in Schema 2 gezeigt; sie sehen einen C_1 - oder C_s -symmetrischen Übergangszustand vor.

Ein weiterer Mechanismus wurde von Ugi et al. vorgeschlagen, die Berrys Pseudorotation erfolglos auf ein überbrücktes System anzuwenden versuchten (Schema 3, **1**). Auf



Schema 2. Von Muetterties vorgeschlagene Isomerisierungsmechanismen.



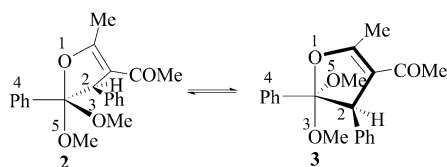
Schema 3. Ugis „Turnstile“-Rotation (TR).

der Grundlage von gruppentheoretischen Überlegungen schlug Ugi den Drehkreuz-Mechanismus – oder „Turnstile“-Rotation (TR) – vor, bei dem drei der fünf Gruppen um 60° gegen die übrigen beiden rotieren.^[6] Bei dieser Rotation werden apikale und äquatoriale Substituenten paarweise ausgetauscht. Dies ist ebenfalls in Übereinstimmung mit experimentellen Daten, doch anders als die BPR erfordert die TR eine externe Rotation, und die Symmetrie ist im Übergangszustand erniedrigt. Ugi schloss, dass die BPR als Austauschmechanismus in manchen Systemen bevorzugt sein könnte, während die TR für cyclische Moleküle sowie für einige andere Systeme vorteilhaft ist.

Studien an überbrückten Strukturen haben zusätzliche Informationen zu Konfigurationsänderungen in trigonal-bipyramidalen Strukturen geliefert. Gorenstein und Westheimer untersuchten die Umwandlung zwischen **2** und **3** (Schema 4).^[7] Sie erkannten die Ähnlichkeit dieses Prozesses mit Muetterties' Mechanismus I (Schema 2), in dem eine axiale und eine äquatoriale Position fixiert werden, während die verbleibenden drei rotieren. Sie schlugen aber einen alternativen Mechanismus vor, der einer Folge aus vier Berry-Pseudorotationen entspricht.

[*] Prof. C. Moberg

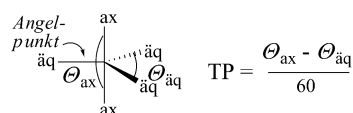
Department of Chemistry, Organic Chemistry
School of Chemical Science and Engineering
KTH Royal Institute of Technology, 10044 Stockholm (Schweden)
E-Mail: kimo@kth.se



Schema 4. Die Umwandlung zwischen **2** und **3** kann nach Muetterties' Mechanismus I verlaufen, als Alternative wurde aber eine Folge von vier Berry-Pseudorotationen vorgeschlagen.

Diesen Vorschlag stützten kürzlich Couzijn, Lammertsma und Mitarbeitern durch theoretische Studien zu den verschiedenen Mechanismen.^[8] Weil sie interne Koordinaten nutzten, um die geometrischen Verhältnisse um das fünffach koordinierte Atom zu beschreiben, mussten sie externe Reorientierungen nicht berücksichtigen. Entscheidend für die Beschreibung der Bewegung entlang der Berry-Koordinate ist der Topologieparameter (TP): Definitionsgemäß ist $TP = 1$ für eine ideale trigonale Bipyramide, $TP = 0$ hingegen für eine quadratische Pyramide (Schema 5). Auf der Reaktionskoordinate der BPR nimmt TP linear von 1 nach 0 ab, bis die Übergangsstruktur erreicht ist und ein umgekehrter Anstieg auf 1 erfolgt. Derselbe Mechanismus wurde für $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ gefunden und auch für PF_4Cl , das aber zwei Arten von Umlagerungen (darunter eine nicht entartete) eingehen kann.

Die Autoren berechneten außerdem die Konfigurationsänderung in Ugis Struktur **1**. Sie erhielten einen V-förmigen Verlauf für den Topologieparameter – es wurden also dieselben Topologien gefunden wie für PF_5 , die einzelnen Strukturen waren aber weniger symmetrisch. Die Äquivalenz der beiden Mechanismen hinsichtlich Platztausch und Topologie, die zuvor schon vermutet worden war,^[9] wurde somit überzeugend nachgewiesen. Die zuvor experimentell bestimmte, vergleichsweise hohe Energiebarriere der Konfigurationsänderung von **1** wurde auf die Verdrehung der zentralen Bindung im Fünfring zurückgeführt; für die eigentliche Umlagerung wurde hingegen, wegen des Spannungsabbaus im Übergangszustand, eine außergewöhnlich niedrige Barriere ermittelt. Die Autoren folgerten daraus, dass BPR und TR lediglich zwei alternative Modelle für denselben allgemeinen Mechanismus darstellen.

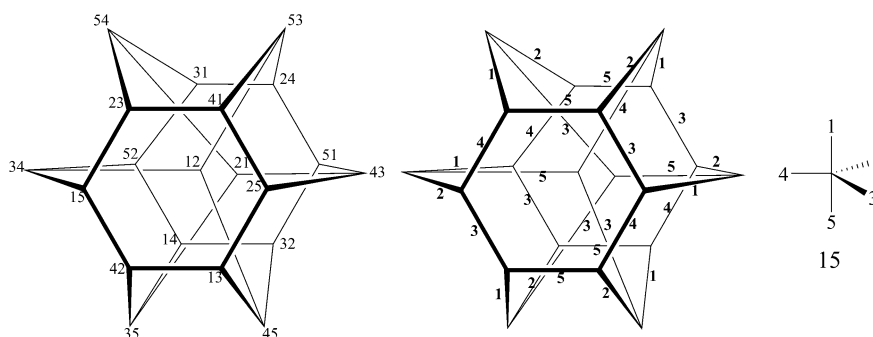


Schema 5. Definition des Topologieparameters TP.

Eine analoge Analyse zu Muetterties' Mechanismus I ergab eine Doppel-V-Kurve für den Topologieparameter (von 1 über 0, 1 und 0 wieder zu 1), was einer Folge von zwei BPRs entspricht, allerdings mit einer einzigen Energiebarriere. Muetterties' Mechanismus II wurde als eine Folge aus drei BPRs identifiziert: Der Topologieparameter durchläuft eine Dreifach-V-Kurve, und auch hier tritt nur eine einzige Energiebarriere auf (oder eine Barriere mit nur wenig ausgeprägtem Minimum).

Wie lassen sich diese neuen Resultate mit den Vorschlägen von Gorenstein und Westheimer vereinbaren? Diese Frage kann mithilfe der Graphentheorie beantwortet werden. Mislow illustrierte alle möglichen Umwandlungen unter Verwendung eines Desargues-Levi-Graphs, wobei jede der 20 Ecken für eines der 20 Permutationsisomere des trigonalbipyramidalen Systems steht, und auf den Kanten sind die Angelpunkte der jeweiligen Umwandlungen angegeben (Schema 6).^[10] Weil jede bipyramidale Struktur über drei äquatoriale Substituenten als potenzielle Angelpunkte verfügt, sind drei Drehungen möglich, die prinzipiell zu drei unterschiedlichen Isomeren führen können. Die Zahl der Kanten, entlang derer man sich bei der Umwandlung von einem Isomer in ein anderes bewegen muss, ergibt die Zahl an Berry-Pseudorotationen, die erforderlich sind, um diese Umwandlung zu erreichen – vorausgesetzt, die Strukturen der Zwischenstufen sind aus sterischer und elektronischer Sicht erreichbar. Die Energie ist am niedrigsten, wenn die elektronegativen Gruppen apikale Positionen besetzen, und Umlagerungen über solche Zwischenstufen sind folglich begünstigt.

Muetterties' Mechanismus I entspricht dem Pfad von 15 nach 13 (siehe Schema 2 und 6) und erfordert somit zwei BPRs (über 42) und eine Doppel-V-Kurve für den Topologieparameter.^[8] Die Umwandlung zwischen **2** und **3** entspricht ebenso dem Übergang von 15 zu 13. In diesem Fall ist der Weg über das Isomer 42 aber aus energetischen Gründen



Schema 6. Im Desargues-Levi-Graph entsprechen Ecken den Isomeren (links) und Kanten den Angelpunkten (Mitte). Zur Bezeichnung der Isomere werden die apikalen Substituenten angegeben, und zwar in der Form, dass die Nummern der äquatorialen Substituenten aus der Perspektive des ersten apikalen Substituenten im Uhrzeigersinn zunehmen (rechts).

nicht gangbar, weil dieses Isomer durch die äquatoriale Positionierung von drei elektronegativen Elementen destabilisiert wäre; somit ist die Route über 23, 41 und 25 günstiger. Die Interpretation dieser Umwandlung als eine Folge aus vier BPRs durch Gorenstein und Westheimer^[7] wird durch die hier diskutierte Studie gestützt.^[8]

Muettert's Mechanismus II (Schema 2) umfasst ein Umwandlung von 15 in 45 und somit drei BPRs (über 42 und 13; Schema 6). Dies ist vereinbar mit der TP-Kurve entlang der Reaktionskoordinate, allerdings mit nur einer Energiebarriere.

Couzijn, Lammertsma und Mitarbeiter haben also gezeigt, dass die Berry-Pseudorotation und Ugi's Drehkreuz-Mechanismus äquivalent sind. Sie erscheinen nur unterschiedlich, weil in der TR alle fünf Substituenten betroffen sind, während in der BPR ein äquatorialer Substituent zwingend in einer äquatorialen Position verbleibt. Die beiden von Muettert vorgeschlagenen Mechanismen haben unterschiedliche Energieprofile, doch aus topologischer Sicht sind sie mit der Pseudorotation identisch. Schließlich regen die Autoren an, Muettert's Mechanismus I in „Turnstile“-Rotation umzubenennen, weil dieser Mechanismus – anders als Ugi's Mechanismus – der Bewegung eines echten Drehkreuzes entspricht. Auf jeden Fall wurde überzeugend demonstriert, dass die Berry-Pseudorotation der grundlegende

Mechanismus für die Umwandlung fünffach koordinierter Isomere ist.

Eingegangen am 17. Mai 2011

Online veröffentlicht am 24. August 2011

- [1] H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 279–292.
- [2] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
- [3] G. M. Whitesides, H. L. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5384–5386.
- [4] a) E. L. Muettert, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756; b) H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461–475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 460–473; c) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153–161.
- [5] a) E. L. Muettert, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1636–1643; b) E. L. Muettert, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4115–4122.
- [6] I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 288–296.
- [7] a) D. Gorenstein, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 634–644; b) D. Gorenstein, F. H. Westheimer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, *58*, 1747–1752.
- [8] E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18127–18140.
- [9] P. Meakin, E. L. Muettert, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5271–5285.
- [10] a) K. E. DeBruin, K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7031–7040; b) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 321–331.