

# Frontorbitale und 1,2-Hybridwanderungen in Carbeniumionen

Frontier Orbitals and 1,2-Hydrogen Shifts in Carbenium Ions

Gernot Frenking\* und Helmut Schwarz

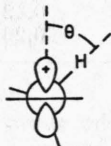
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **36b**, 797-801 (1981); eingegangen am 10. März 1981

Carbocation Chemistry, 1,2-Hydrogen Migration, Frontier Orbitals,  
Quantum Mechanical Calculations, Transition States

For various carbenium ions it is shown that the energy value and the degree of localization of the LUMO have a significant influence on the energy barriers of 1,2-hydrogen shifts. The structures of the transition states are in line with the Hammond-Postulate.

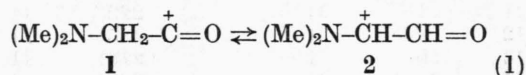
1,2-Wasserstoffverschiebungen spielen in der Chemie der Carbeniumionen eine zentrale Rolle [1]. In verschiedenen Untersuchungen ist versucht worden, diejenigen Faktoren zu ermitteln, die für die Aktivierungsschwelle entscheidend sind. So haben Brouwer *et al.* [2] aufgrund der wesentlich geringeren H-Wanderungsgeschwindigkeit aromatischer gegenüber aliphatischer Carbeniumionen die Ladungsdichte am positiven Zentrum als ein Kriterium aufgeführt, da diese bei den aromatischen Carbokationen stärker delokalisiert ist. Die Forderung eines Diederwinkels von  $\theta = 0^\circ$  als notwendige Bedingung für eine niedrige Aktivierungsschwelle wurde eben-



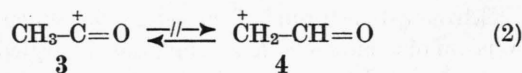
falls von Brouwer *et al.* [3] erkannt. Kürzlich konnten Chandrasekhar und Schleyer [4] die Ringgrößenabhängigkeit für 1,2-Wanderungen an cyclischen Carbeniumionen mit der unterschiedlichen Ringspannung der jeweiligen Übergangszustände erklären.

Bei unseren Arbeiten über den Reaktionsverlauf unimolekularer Dissoziationen von Radikalkationen in der Gasphase [5], die häufig durch Umlagerungen gekennzeichnet sind, stießen wir auf folgendes Problem: Die durch 1,2-Wasserstoffverschiebung ineinander überführbaren N,N-Dimethylaminoacetyl-

kation (1) und N,N-Dimethylamino- $\beta$ -oxocarbeniumion (2) haben nach MNDO-Rechnungen [6] eine vergleichbare Stabilität (s. Tab. I).



Dies ist nicht weiter überraschend, da sowohl in 1 als auch in 2 die positive Ladung jeweils durch benachbarte „lone-pair“-Elektronen stabilisiert werden kann. Verblüffend ist jedoch die nach der Rechnung enorm hohe Barriere, die in Reaktion (1) die beiden Carbeniumionen voneinander trennt. Sie beträgt 46 kcal/mol für die Hinreaktion und 56 kcal/mol für die Rückreaktion. Zwar werden von MNDO H-überbrückte Carbokationen generell zu instabil berechnet und damit Aktivierungsbarrieren für die H-Wanderungen zu hoch, doch zeigt ein Vergleich mit anderen berechneten Umlagerungen, daß in der Tat für die Reaktion (1) eine hohe Barriere zu erwarten ist. Ganz andere Ergebnisse als für 1/2 liefert MNDO für die Umlagerung des nicht-substituierten Acetylkations 3 zum  $\beta$ -Oxocarbeniumion (4):



Hier wird 3 um 55 kcal/mol stabiler berechnet als 4 und die Aktivierungsbarriere für die Rückreaktion beträgt nur 9 kcal/mol (s. Tab. I). Tatsächlich gibt es auch keine experimentellen Hinweise für die Existenz von 4 [7].

Bei der Suche nach einer Erklärung für diese überraschenden Befunde erweisen sich alle eingangszitierten Kriterien als nicht aussagekräftig. Keines der vier berechneten Kationen benötigt eine zusätz-

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Frenking.  
0340-5087/81/0700-0797/\$ 01.00/0

Tab. I. Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  (kcal/mol), Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^*$  (kcal/mol), Eigenwerte  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  (eV), Verteilungskoeffizienten  $\sum_{\mu} c_{i\mu}^2$  (LUMO), Reaktivitätsindices  $\alpha_n$  und  $\alpha_n'$  sowie Partialladungen  $q_i$  der berechneten Kationen.

Nr.	Kation	$\Delta H_f$	$\Delta H^*$	$\epsilon_{\text{LUMO}}$	$\sum_{\mu} c_{i\mu}^2$ (LUMO)	$\alpha_n$	$\alpha_n'$	$q_i$
1	(Me) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -C <sup>+</sup> =O	167	46	-6,38	0,672	4,29	4,36	0,39
2	(Me) <sub>2</sub> N- <sup>+</sup> CH-CH=O	157	56	-6,31	0,668	4,22	4,15	0,19
3	CH <sub>3</sub> -C <sup>+</sup> =O	162	64	-7,16	0,657	4,70	0,44	0,46
4	<sup>+</sup> CH <sub>2</sub> -CH=O	217	9	-9,32	0,961	8,96	13,22	0,51
	RCH <sub>2</sub> -C <sup>+</sup> HR'							
	R            R'							
5	H            F	165	34	-8,63	0,815	7,04	5,62	0,59
6	H            Cl	212	24	-8,68	0,823	7,14	6,16	0,41
7	H            OMe	141	55	-6,86	0,741	5,09	2,47	0,41
8	H            Me	201	23	-8,17	0,850	6,95	6,34	0,43
9	H            N(Me) <sub>2</sub>	171	62	-6,00	0,668	4,01	0,50	0,26
10	F            H	189	11	-9,17	0,922	8,46	9,88	0,49
11	Cl           H	222	14	-8,99	0,903	8,12	9,10	0,53
12	OMe        H	185	11	-8,46	0,911	7,71	10,33	0,51
13	Me         H	213	11	-8,41	0,899	7,56	8,17	0,52
14	N(Me) <sub>2</sub> H	228	5	-8,21	0,916	7,52	11,03	0,51
15	Me         F	159	26	-8,46	0,815	6,90	6,38	0,59
16	Me         Cl	206	18	-8,52	0,846	7,21	7,41	0,42
17	Me         OMe	136	46	-6,74	0,745	5,02	3,14	0,42
18	Me         N(Me) <sub>2</sub>	167	53	-5,90	0,673	3,97	1,24	0,28
19	F            Me	168	17	-8,64	0,858	7,42	7,94	0,39
20	Cl           Me	203	21	-8,52	0,823	7,01	6,81	0,43
21	OMe        Me	166	16	-8,04	0,859	6,90	8,78	0,43
22	N(Me) <sub>2</sub> Me	209	11	-7,77	0,863	6,70	9,43	0,42
23	H            H	220	15	-8,59	0,902	7,75	7,75	0,52
24	F            F	132	28	-9,08	0,828	7,52	7,52	0,55
25	Cl           Cl	214	24	-9,02	0,821	7,41	7,41	0,41
26	OMe        OMe	106	37	-6,71	0,752	5,04	5,04	0,42
27	N(Me) <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub>	180	38	-5,65	0,682	3,85	3,85	0,26

liche Aktivierungsenergie, um die Konformation mit  $\theta=0^\circ$  zu erzwingen; auch die Analyse der Ladungsverteilung (s. Tab. I) gibt keine vernünftige Begründung für die unterschiedlichen Reaktivitäten.

Die genauere Untersuchung der berechneten Elektronenstrukturen lieferte schließlich einen Hinweis auf eine mögliche Erklärung. Die Energieeigenwerte der niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO) zeigen, daß **1** und **2** relativ hochliegende LUMOs von etwa gleichem Energiewert besitzen, **3** liegt etwas darunter, während das LUMO von **4** wesentlich tiefer liegt (Tab. I). Fernerhin ist das LUMO von **4** wesentlich lokalisiert als bei den übrigen drei Kationen.

Eigenwerte und Eigenvektoren von Frontorbitalen sind häufig als Maß für die Reaktivität von Molekülen herangezogen worden, wengleich in den

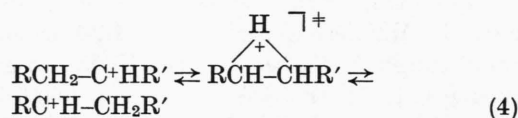
meisten Fällen *intermolekulare* und nicht *intra*-molekulare Reaktionen analysiert wurden [8]. Der vorliegende Befund führte uns dazu, aufbauend auf den Energieeigenwerten und der Lokalisierung der LUMOs ein Reaktivitätsmodell für die 1,2-Wasserstoffverschiebung in Carbeniumionen zu entwickeln. In Analogie zu den von Fukui entwickelten Konzepten der Delokalisierbarkeit [9] und Superdelokalisierbarkeit [10] haben wir einen Reaktivitätsindex  $\alpha_n$  definiert:

$$\alpha_n = - \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 (\text{LUMO}) \times \epsilon_{\text{LUMO}} \quad (3)$$

$c_{i\mu}$  (LUMO) repräsentiert den  $\mu$ -ten AO-Koeffizienten am Atom  $i$  im LUMO mit dem Eigenwert  $\epsilon_{\text{LUMO}}$ . Das  $i$ -te Atom entspricht in den von uns untersuchten Fällen dem Kohlenstoffatom  $i$  als positivem Ladungszentrum, welches bei der 1,2-Wasserstoffverschiebung die neue C-H-Bindung ausbildet.

Wir haben auch versucht, unter Berücksichtigung des höchsten besetzten MO's (HOMO) eine Korrelation der Aktivierungsenthalpien mit dem Orbitalabstand  $\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}$  zu erzielen; die Ergebnisse waren sehr unbefriedigend, nicht zuletzt, weil es wegen des stark lokalisierten Charakters der  $\sigma$ -MO's recht willkürlich ist, ein bestimmtes MO als C-H HOMO auszuzeichnen.

Um die Gültigkeit unseres Reaktivitätsmodells zu untersuchen, haben wir für eine Serie von substituierten Ethylcarbeniumionen  $\text{RCH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{HR}'$  die Aktivierungsbarrieren für die 1,2-Wasserstoffverschiebung und die  $a_n$ -Werte berechnet:



Die Ergebnisse sollen im einzelnen diskutiert werden.

### Details der Berechnungen

Die Berechnungen der Kationen erfolgte nach dem MNDO-Verfahren [6] unter Optimierung aller Geometrievariablen. Fernerhin wurden sämtliche Kationen mit einem festgehaltenen Diederwinkel von  $\theta = 0^\circ$  und Optimierung der restlichen Geometrieparameter berechnet. Die in den Tabellen angegebenen LUMO-Eigenwerte und Koeffizienten beziehen sich auf Rechnungen mit  $\theta = 0^\circ$ ; diese unterscheiden sich nur gering von denjenigen mit  $\theta \neq 0^\circ$ . So betragen in allen Fällen die Unterschiede in den Bildungsenthalpien mit optimiertem Winkel bzw.  $\theta = 0^\circ$  weniger als 1 kcal/mol. Durch Gradientenminimalisierung wurden jene Maxima entlang der Reaktionskoordinate ermittelt, die einen und nur einen negativen Eigenwert der Kraftkonstantenmatrix besitzen und somit Übergangszustände repräsentieren.

### Ergebnisse und Diskussion

In den Tabn. I und II sind die berechneten Daten aller untersuchten Kationen zusammengetragen. Abb. 1 zeigt den Versuch, die berechneten Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^*$  mit den Werten für  $a_n$  zu korrelieren. Das Ergebnis ist sehr unbefriedigend. Zwar läßt sich ein Trend erkennen, wonach große Aktivierungsbarrieren kleine  $a_n$ -Werte bedingen und umgekehrt, aber eine quantitative Aussage läßt das Diagramm nicht zu. Für einige Systeme läßt

Tab. II. Mit MNDO berechnete differentielle Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  (kcal/mol) und Strukturparameter  $C_{(1)}\text{H}^+/C_{(2)}\text{H}^+$  der Übergangszustände der 1,2-Wasserstoffwanderungen für einige Kationen.

Edukt	Reaktion	$\Delta H_f$	$C_{(1)}\text{H}^+/C_{(2)}\text{H}^+$
$\text{CH}_3\text{-}\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$	<b>3</b> $\rightarrow$ <b>4</b>	55	1,28
$(\text{Me})_2\text{N-}\overset{+}{\text{C}}\text{H-CH}=\text{O}$	<b>2</b> $\rightarrow$ <b>1</b>	10	1,01
$\text{RCH}_2\text{-}\overset{+}{\text{C}}\text{HR}'$			
R	R'		
H	F	<b>5</b> $\rightarrow$ <b>10</b>	24
H	Cl	<b>6</b> $\rightarrow$ <b>11</b>	10
H	OMe	<b>7</b> $\rightarrow$ <b>12</b>	44
H	Me	<b>8</b> $\rightarrow$ <b>13</b>	12
H	N(Me) <sub>2</sub>	<b>9</b> $\rightarrow$ <b>14</b>	57
Me	F	<b>15</b> $\rightarrow$ <b>19</b>	9
Cl	Me	<b>20</b> $\rightarrow$ <b>16</b>	3
Me	OMe	<b>17</b> $\rightarrow$ <b>21</b>	30
Me	N(Me) <sub>2</sub>	<b>18</b> $\rightarrow$ <b>22</b>	42

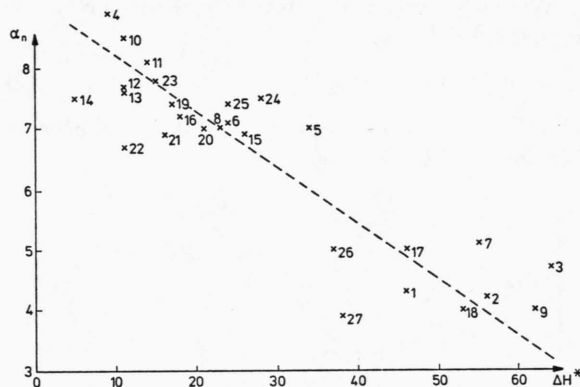


Abb. 1. Korrelation von  $a_n$  mit den berechneten Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^*$  (kcal/mol).

sich nicht einmal eine qualitativ sinnvolle Korrelation zwischen  $\Delta H^*$  und  $a_n$  herstellen. So steigen z. B. in der Reihe **22**, **21**, **20** sowohl die  $\Delta H^*$ -Werte (von 11 auf 21 kcal/mol) als auch die  $a_n$ -Werte an, obwohl beide durch eine *inverse* Proportionalität verknüpft sein sollten.

Andererseits erkennt man aber auch, daß für Paare isomerer Kationen, die durch 1,2-H-Wanderung getrennt sind, das stabilere Isomere *immer* den niedrigeren  $a_n$ -Wert besitzt. Auch scheint die Differenz der  $a_n$ -Werte mit wachsender Stabilitätsdifferenz isomerer Paare zu steigen. In Abb. 2 sind die  $\Delta a_n$ -Werte gegen die  $\Delta H_f$ -Daten aufgetragen: Das Resultat ist eine verblüffend hohe lineare Korrelation. Demnach ist die Höhe der Aktivierungsenthal-

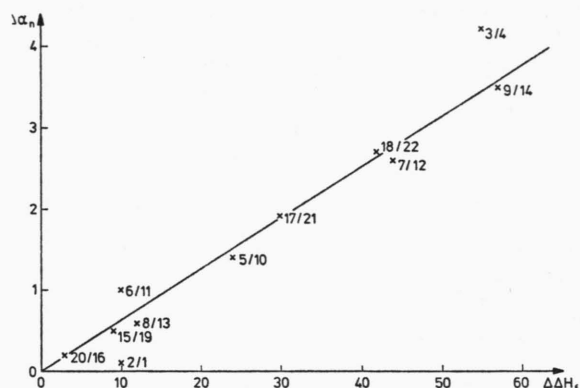


Abb. 2. Korrelation der  $\Delta a_n$ -Werte ( $\Delta a_n = a_n$ , Reaktant -  $a_n$ , Produkt) mit den differentiellen Bildungsenthalpien  $\Delta \Delta H_f$  (kcal/mol).

pie nicht allein vom Absolutwert von  $a_n$  abhängig, sondern auch vom Abstand  $\Delta a_n$  des jeweiligen Isomerenpaares.

Wir haben dieses Resultat in einer neuen Größe  $a_n'$  berücksichtigt:

$$a_n' = a_n + \Delta a_n \quad (5)$$

Dabei ist  $\Delta a_n$  positiv für das instabilere und negativ für das stabilere Isomere.

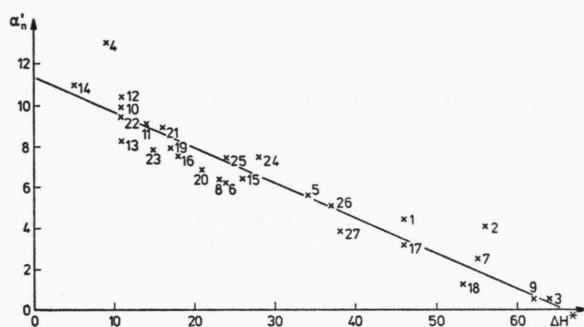


Abb. 3. Korrelation von  $a_n'$  mit den berechneten Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^*$  (kcal/mol).

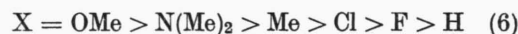
In Tab. I sind die Werte für  $a_n'$  aufgeführt, in Abb. 3 sind sie gegen die berechneten Aktivierungsenthalpien [13] aufgetragen. Die Darstellung läßt eine deutlich bessere Korrelation als in Abb. 1 erkennen. Für fast alle Substituenten wird der Zusammenhang von  $\Delta H^*$  und  $a_n'$  qualitativ richtig wiedergegeben. Daß keine streng lineare Abhängigkeit resultiert und die einzelnen Daten für  $a_n'$  z.T. eine deutliche Streubreite aufweisen, kann wegen der stark vereinfachten Modellvorstellung nicht verwundern. Das hier vorgestellte Reaktivitäts-

modell kann nur qualitativer, bestenfalls semi-quantitativer Natur sein. Andererseits ist es als einziges der oben genannten Modelle in der Lage, die für einen Satz verschieden substituierter Substrate zu erwartenden Trends der Aktivierungsbarrieren grob abschätzen und eine Antwort auf die eingangs beschriebene Problematik geben zu können. Die hohen Aktivierungsbarrieren bei den Verbindungen 1, 2 und 3 lassen sich nur durch die hohe Delokalisierung und hohen Eigenwerte der LUMOs erklären. Eine Analyse der Ladungsverteilung ergibt in vielen Fällen keine Erklärung für die auftretenden Energiebarrieren.

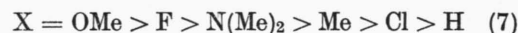
Unsere Untersuchungen lassen folgende Aussage zu: Die Aktivierungsbarriere für 1,2-Wasserstoffwanderungen in Carbeniumionen ist um so größer (kleiner), je höher (tiefer) und je delokalierter (lokalisierter) das LUMO in dem betreffenden Kation ist. Bei nicht-entarteten H-Wanderungen erhöht sich (fällt) die Barriere, je tiefer (höher) und je lokalierter (delokalierter) das LUMO in dem entstehenden Isomeren ist.

Das gleiche Modell sollte prinzipiell auch für die Analyse anderer Umlagerungen, wie etwa die Wanderung von Alkylgruppen, gelten. Untersuchungen hierzu werden zur Zeit durchgeführt.

Die vorliegenden MNDO-Berechnungen legen es nahe, dieses für Grundzustandseigenschaften neutraler Moleküle parametrisierte MO-Verfahren auf seine Verwendbarkeit für die Berechnung thermochemischer Stabilitäten von Kationen hin zu untersuchen. Zwar liegen kaum experimentelle Daten zu den berechneten Verbindungen vor, doch lassen sich die experimentell bestimmten Substituenteneinflüsse auf die Stabilität von Methylkationen mit den hier vorliegenden berechneten Ergebnissen für substituierte Ethyl- und Propylkationen vergleichen. Experimentell wurde für die Reihe  $\text{CH}_2\text{X}^+$  die Sequenz ermittelt [11]:

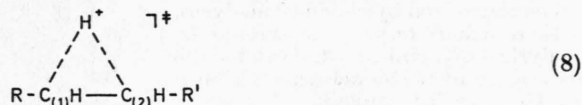


Aus den MNDO-Werten für die Bildungsenthalpien der Kationen 5–9 und 15–18 in Tab. I ergibt sich:



Man erkennt, daß der stabilisierende Einfluß des Fluors auf kationische Zentren – im Gegensatz zu Neutralverbindungen – von MNDO stark überbewertet wird; für die übrigen Substituenten wird die Reihenfolge richtig wiedergegeben.

Die Kenntnis der genauen Struktur der berechneten Übergangszustände gestattet es, diese im Licht des Hammond-Postulates [12] zu untersuchen. Danach sollte ein Übergangszustand im Hinblick auf seine Geometrie um so produktähnlicher sein, je endothermer eine Reaktion ist. Als Maß für die Produkt/Edukt-Ähnlichkeit bei den 1,2-Wasserstoffwanderungen haben wir das Abstandsverhältnis  $C_{(1)}H^+/C_{(2)}H^+$  im Übergangszustand (8) gewählt.



Die Werte für  $C_{(1)}H^+/C_{(2)}H^+$ , die aus komplett geometrie-optimierten Übergangszuständen entnommen wurden, sowie die Unterschiede in den berechneten Bildungsenthalpien sind in Tab. II aufgeführt und in Abb. 4 graphisch aufgetragen. In allen untersuchten Fällen handelt es sich um endotherme Reaktionen. Die Daten lassen erkennen, daß der Übergangszustand strukturell tatsächlich um so produktähnlicher ist, je endothermer die Reaktion ist. Die Korrelation von  $\Delta\Delta H$  und dem Geometriefaktor  $C_{(1)}H^+/C_{(2)}H^+$  ist nicht schlecht. Die nach MNDO mittels Gradientenminimalisierung bestimmten Übergangszustände entsprechen weitgehend den

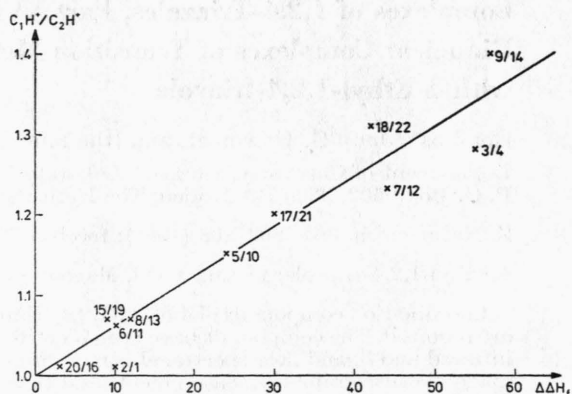


Abb. 4. Korrelation des Verhältnisses  $C_{(1)}H^+/C_{(2)}H^+$  im Übergangszustand mit den differentiellen Bildungsenthalpien von Edukten und Produkten  $\Delta\Delta H$  (kcal/mol).

nach dem Hammond-Postulat geforderten Strukturen.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn. Ferner bedanken wir uns bei Dr. Jayaraman Chandrasekhar, Purdue University, für die Überlassung des Gradientenprogramms sowie bei Prof. Paul von Ragué Schleyer, Universität Erlangen, für anregende Diskussionen.

- [1] Eine Zusammenfassung findet sich in: „Carbonium Ions“, G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Hrsg., Vol. I–V, Wiley-Interscience, New York 1968 bis 1976.
- [2] D. W. Brouwer, C. MacLean und E. L. MacKor, in Ref. 1: Vol. II, Kap. 20.
- [3] a) D. M. Brouwer und H. Hogeveen, Prog. Phys. Org. Chem. **9**, 179 (1972);  
b) D. M. Brouwer und H. Hogeveen, Rec. Trav. Chim. **89**, 211 (1979).
- [4] a) J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Lett. **1979**, 4057;  
b) M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, in P. de Mayo, Hrsg.: „Rearrangements in Ground and Excited States“, Vol. 42 -1, 1, Academic Press, New York (1980).
- [5] a) B. Ciommer, G. Frenking und H. Schwarz, Chem. Ber. **114**, 1503 (1981);  
b) G. Frenking und H. Schwarz, Comput. Chem., zur Publikation eingereicht.
- [6] M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- [7] R. Weber und K. Levsen, Org. Mass Spectrom. **15**, 138 (1980).
- [8] a) I. Fleming, „Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions“, Wiley-Interscience, New York 1976;  
b) K. Fukui, „Theory of Orientation and Stereoselection“, Vol. 2 der Serie „Reactivity and Structure“, Springer Verlag 1975.
- [9] K. Fukui, H. Kato und T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **34**, 1111 (1961).
- [10] K. Fukui, T. Yonezawa und C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **27**, 423 (1954).
- [11] J. L. Franklin, in Ref. 1: Vol. II, Kap. 2, S. 92.
- [12] G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **77**, 334 (1955).
- [13] Nach unseren Rechnungen sind die mit MNDO ermittelten Aktivierungsbarrieren absolut gesehen zu hoch, entsprechen in ihrer Tendenz jedoch experimentellen Werten.