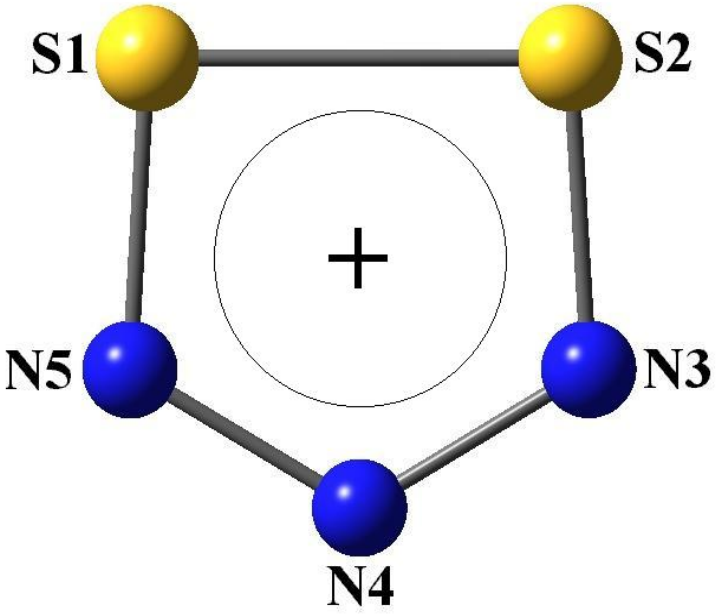
Theoretische Untersuchung zur Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations



Theoretische Untersuchung zur Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations

Diplomarbeit aus dem Fachgebiet
Anorganische Chemie

von

cand. chem. Harald Brand
geboren am 01. Oktober 1971
in Tegernsee

für die Diplomhauptprüfung in Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Datum der mündlichen Prüfung:	10.05.2001
Beginn der Diplomarbeit:	27.06.2001
Diplomarbeit beim Prüfungsausschuss eingereicht am	27.03.2002

E r k l ä r u n g

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT München unter dem Anreger und Anleiter

PROF. DR. THOMAS M. KLAPÖTKE

selbständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benützt habe.

München, den 27.03.2002

.....
(Unterschrift)

1. Berichterstatter:.....PROF. DR. T.M. KLAPÖTKE
2. Berichterstatter:.....PD DR. A. SCHULZ

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
vom 27. Juni 2001 bis 27. März 2002
am Institut für
Anorganische Chemie der LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT München
angefertigt.

Besonderer Dank geht an HERRN PROF. DR. THOMAS M. KLAPÖTKE für die freundliche Betreuung und die Übernahme des Erstgutachtens.

Mein ganz besonderer Dank geht an HERRN PD DR. AXEL SCHULZ für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, die umfassende Betreuung, seine unschätzbare Hilfe bei den unterschiedlichsten Problemen aller Art, unzählbarer Hinweise und Anregungen bei den quantenmechanischen Berechnungen und für die Bereitschaft, die Zweitberichterstattung für diese Arbeit zu übernehmen.

FRAU ANETTE BURDZY danke ich für die freundliche Hilfe bei der Beschaffung von Literatur.

Bedanken möchte ich mich bei meinem Laborkollegen HERRN DIPL.CHEM. SEBASTIAN HERLER für das angenehme Arbeitsklima und viele anregende Gespräche meine Arbeit betreffend.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich besonders Danken für die freundliche Aufnahme, die vielen fachlichen Hinweise, die ich den oft geführten Diskussionen entnehmen konnte und das angenehme Arbeitsklima.

Besonders danken möchte ich meiner Freundin Sabine und meiner Familie für das entgegen gebrachte Verständnis und die Unterstützung bei dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung.....4

2. Allgemeiner Teil.....5

2.1. Abkürzungen.....5

2.2. Masseinheiten.....5

3. Kenntnisstand.....6

3.1. Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen.....6

3.1.1. Trimeres Thiazylchlorid $(NSCl)_3$.....6

3.1.2. Monomeres Thiazylchlorid NSCl.....7

3.2. Binäre Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.....7

3.2.1. 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation $S_2N_3^+$.....8

3.2.2. Monoschwefeldinitrid SN_2.....9

3.2.3. Thiazylkation SN^+.....10

3.3. Schwefeldikationen.....10

4. Ergebnisse der rechnerischen Reaktionsuntersuchungen und deren Diskussion.....12

4.1. Übersicht über die untersuchten Reaktionsrouten und die zugehörigen Kapitel.....12

4.2. Systematische Fehler.....12

4.3. Erläuterung der Farbgebung in Kugel-Stab-Abbildungen von Molekülen.....13

4.4. Dissoziation des trimeren Thiazylchlorids $(NSCl)_3$.....13

4.4.1. Minimumstruktur von trimerem Thiazylchlorid $(NSCl)_3$.....14

4.4.2. Übergangszustand und Energiebarrieren für die Dissoziation von $(NSCl)_3$.....15

4.5. Reaktionen ausgehend von monomerem Thiazylchlorid $NSCl_3$.....16

4.5.1. Dissoziation von NSCl.....16

4.5.1.1. Minimumstruktur von monomerem Thiazylchlorid NSCl.....17

4.5.1.2. Minimumstruktur des Thiazylkations NS^+.....18

4.5.2. Reaktion zwischen den Schwefelatomen von NS^+ und NSCl.....18

4.5.3. Reaktion zwischen dem N-Atom von NS^+ und dem S-Atom von NSCl.....19

4.5.4. Reaktion zwischen dem S-Atom von NS^+ und dem N-Atom von NSCl.....20

4.5.4.1. Minimumstruktur des SN-Adduktes.....21

4.5.5. Reaktion zwischen den Stickstoffatomen von NS^+ und NSCl.....22

4.5.5.1. Minimumstruktur des elektrostatischen NN-Adduktes.....23

4.5.5.2. Minimumstruktur des kovalenten NN-Adduktes.....24

4.5.5.3. Übergangszustand und Energiebarrieren zwischen SN-Addukt und elektrostatischem NN-Addukt.....26

4.5.5.4. Übergangszustand und Energiebarrieren zwischen elektrostatischem NN-Addukt und kovalentem cis-NN-Addukt.....27

4.5.6. Reaktion zwischen einem Chloridion und dem S-Atom des kovalenten cis-NN-Adduktes, das den Chlorsubstituenten trägt.....28

4.5.6.1. Minimumstruktur von Schwefeldichlorid SCl_2.....29

4.5.6.2. Minimumstruktur von Monoschwefeldinitrid SNN.....30

4.5.7. Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein kovalentes cis-NN-Adduktmolekül.....31

4.5.7.1. Minimumstruktur des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations....31

4.5.7.2. Übergangszustand und Energiebarrieren für die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein kovalentes cis-NN-Adduktmolekül.....33

4.5.8. Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein Monoschwefeldinitridmolekül.....34

4.5.8.1. Minimumstruktur des 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazols.....35

4.5.8.2. Übergangszustand und Energiebarrieren für die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein Monoschwefeldinitridmolekül.....36

4.5.9. Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül.....37

4.5.9.1. Minimumstruktur des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations.....39

4.5.9.2. Übergangszustand, Energiebarrieren und Grenzorbitalbetrachtung für die Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül.....40

4.5.10. Abdissoziation des Cl-Substituenten vom 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol.....42

4.5.11. Reaktion zwischen einem Cl^--Ion und dem Chlorsulfenylrest des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations.....43

4.6. Diskussion der Ergebnisse von 4.5. in Verbindung mit den Ergebnissen von 4.4.....44

4.7. Alternativer Reaktionsweg?.....48

4.7.1. Umlagerung des trimeren Thiazylchlorids $(NSCl)_3$.....48

4.7.2. Minimumstruktur des Umlagerungsproduktes.....50

4.7.3. Vergleich der Ergebnisse von 4.7.1. mit Ergebnissen von 4.4. und Schlussfolgerung.....51

4.8. Reaktion des Azidions N_3^- mit dem hypothetischen Dischwefeldikation S_2^{2+}.....51

4.8.1. Minimumstruktur des Azidions.....52

4.8.2. Minimumstruktur des hypothetischen Dischwefeldikations.....53

5. Zusammenfassung.....54

6. Verwendete Rechner und Rechenmethoden.....55

7. Literatur.....56

1. Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Bildung des kürzlich entdeckten 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations $S_2N_3^+$ aus Thiazylchlorid NSCl bzw. aus dessem Trimeren $(NSCl)_3$ kinetisch und thermodynamisch mittels der Computerchemie zu untersuchen.[1,2]

Zuerst werden dazu die Thermodynamik und die Kinetik der Bildung des NSCl durch Dissoziation des trimeren Thiazylchlorids $(NSCl)_3$ näher betrachtet.

Anschliessend werden die Reaktionen ausgehend von Thiazylchlorid NSCl mit quantenmechanischen Rechnungen eingehend untersucht. Um einen plausiblen Reaktionsweg zu erhalten, werden die Potentiale sämtlicher, möglicher Spezies gescannt und diskutiert.

Darüber hinaus wird ein alternativer Reaktionsweg betrachtet, der direkt vom trimeren Thiazylchlorid $(NSCl)_3$ ausgehend zum 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation $S_2N_3^+$ führen soll.[2a]

Zum Abschluss der Arbeit wird die Reaktion des Azidions N_3^- mit dem hypothetischen Dischwefeldikation S_2^{2+} theoretisch untersucht, welche auch zur Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations $S_2N_3^+$ führen könnte.

2. Allgemeiner Teil

2.1. Abkürzungen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut	RT	Raumtemperatur
bzw.	beziehungsweise	Abb.	Abbildung
Ph-	Phenyl-	(s)	fest (solid)
Bz-	Benzyl-	(l)	flüssig (liquid)
zw.	zwischen	(g)	gasförmig (gaseous)
d.h.	das heisst	IR	Infrarot
vgl.	vergleiche	UV	Ultraviolett
d	Abstand	MS	Massenspektroskopie
rel.	relativ	PES	Photoelektronenspektroskopie

2.2. Masseinheiten

Die im international gültigen Einheitensystem (SI) geltenden Masseinheiten werden in der Arbeit verwendet. Davon abweichende, in der Arbeit verwendete, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Vom SI-System abweichend verwendete Masseinheiten

Größe, Abkürzung	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung
Länge, l	Å	Ångström	1 Å = $1.0 \cdot 10^{-10}$ m
Temperatur, T	°C	Grad Celsius	°C = K - 273.1
Zeit, t	d	Tag	1 d = 86400 s
Wellenzahl, $\tilde{\nu}$	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	1 cm^{-1} = 100 m^{-1}
Energie, E	cal	Kalorie	1 cal = 4.184 J
	eV	Elektronenvolt	1 eV = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ J
	H	Hartree	1 H = 1 au = 27.2 eV
			= 2627.25 kJ/mol
			= 627.51 kcal/mol

3. Kenntnisstand

3.1. Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen

In der Reihe der Schwefelnitridhalogenide $(NSX)_n$ (n = 1, 3, 4 für X = F; n = 1, 3 für X = Cl), NSX_3 (X = F), $[NSX_2]^-$ (X = F, Cl), $N_4S_4X_2$ (X = F, Cl) und $N_2S_3X_2$ (X = F, Cl, Br) nimmt allgemein die Affinität des Schwefels zu Halogenen steigender Masse ab. Neben den vielen Fluoriden und Chloriden ist bis jetzt jedoch nur ein Bromid ($N_2S_3Br_2$) und keine Iod-Verbindung bekannt.[3]

3.1.1. Trimeres Thiazylchlorid $(NSCl)_3$

Ein gebräuchlicher Weg zur Darstellung von trimerem Thiazylchlorid $(NSCl)_3$ ist die Chlorierung von Trischwefeldistickstoffdichlorid, welches durch die Umsetzung von Ammoniumchlorid mit Dischwefeldichlorid erhalten wird.[4]

$$3\ S_3N_2Cl_2\,(s) + 3\ Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\ (NSCl)_3\,(s) + 3\ SCl_2\,(g)$$

$$2\ NH_4Cl\,(s) + 4\ S_2Cl_2\,(l) \longrightarrow S_3N_2Cl_2\,(s) + 8\ HCl\,(g) + 5/8\ S_8\,(s)$$

Trimeres Thiazylchlorid $(NSCl)_3$ liegt bei Raumtemperatur als gelber Feststoff vor, welcher nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff bei 91 °C schmilzt.[4]
Im $(NSCl)_3$-Molekül liegt nach experimentellen Strukturuntersuchungen ein alternierender SN-Sechsring in flacher Sesselkonformation vor, wobei alle Chlorsubstituenten an den Schwefelatomen axial sitzen.[5]

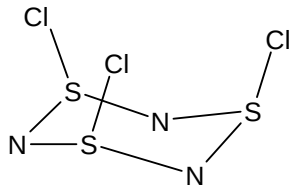


Abbildung 1 Struktur des $(NSCl)_3$-Moleküls

3.1.2. Monomeres Thiazylchlorid NSCl

Das monomere, gelbgrüne Thiazylchlorid NSCl bildet sich in reversibler Reaktion aus dem trimeren, gelben Thiazylchlorid $(NSCl)_3$. In der Gasphase und in der Lösung[6] besteht ein reinheits- und temperaturbedingtes Dissoziationsgleichgewicht:

$$(NSCl)_3 \rightleftharpoons 3\ NSCl$$

Dieses Gleichgewicht liegt sowohl in der verdünnten Gasphase als auch in der Lösung schon bei Temperaturen über 50 °C weitgehend auf der rechten Seite.[3]
Die experimentell ermittelte Struktur des NSCl-Moleküls weist C_S-Symmetrie und folgende Parameter auf: Die NS-Bindungslänge beträgt 1.450 Å, die SCl-Bindung ist 2.161 Å lang, der NSCl-Winkel beträgt 117.4°.[7]

3.2. Binäre Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Wie die Zusammenstellung in Tabelle 3 zeigt, existieren eine Reihe von geladenen und ungeladenen, binären SN-Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung, die bereits in den letzten 30 Jahren eingehend experimentell untersucht worden sind.[8]

Tabelle 3 Binäre Schwefel-Stickstoff-Spezies

Anionen	Neutrale Moleküle	Kationen
S_2N^-	SN	SN^+
$S_3N_3^-$	SN_2	S_2N^+
S_4N^-	S_2N_2	$S_2N_3^+$
$S_4N_5^-$	S_3N_4	$S_3N_2^+$
$S_6N_5^-$	S_4N_2	$S_3N_2^{2+}$
	S_4N_4	$S_3N_5^+$
	S_4N_6	$S_4N_3^+$
	S_5N_4	$S_4N_4^+$
	S_5N_6	$S_4N_4^{2+}$
	S_6N_6	$S_4N_5^+$
	$[SN]_x$	$S_5N_2^{2+}$
		$S_5N_5^+$
		$S_5N_6^{2+}$
		$S_6N_3^+$
		$S_6N_7^+$
		$S_7N_6^+$

3.2.1. 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation $S_2N_3^+$

Das 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation $S_2N_3^+$ ist - allerdings in schlechten Ausbeuten - in Form von schwerlöslichen Salzen erhältlich, die entweder das Pentachlorotelluratanion $TeCl_5^-$ oder, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, das Hexachlorodimercuratdianion $Hg_2Cl_6^{2-}$ bzw. das Decachlorotrimercurattetraanion $Hg_3Cl_{10}^{4-}$ enthalten.[1,2]

Allgemein wird zur Darstellung der 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumsalze wie folgt verfahren [1,2]: In 1 - 3 Tagen wird eine klare Lösung aus trimerem Thiazylchlorid $(NSCl)_3$ und Tellurtetrachlorid $TeCl_4$ bzw. aus trimerem Thiazylchlorid $(NSCl)_3$ und Quecksilberdichlorid $HgCl_2$ in Dichlormethan hergestellt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur mehrere Tage bis Wochen zur Kristallisation stehen gelassen. Zur Darstellung des Decachlorotrimercurats gibt man vorher noch Hexan zu. Die 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumsalze fallen als gelbe Kristalle an.

Für die Bildung des Bis(1,2-dithia-3,4,5-triazolium)hexachlorodimercurats $[S_2N_3]^+_2[Hg_2Cl_6]^{2-}$ wurde folgende Reaktionsabfolge postuliert [1]: Gelöstes $HgCl_2$ abstrahiert Cl^- von NSCl unter Bildung von $HgCl_4^{2-}$-Anionen und SN^+-Kationen. $HgCl_4^{2-}$ bildet mit einem weiteren neutralen $HgCl_2$-Molekül das Anion $Hg_2Cl_6^{2-}$. Im nächsten Schritt reagieren ein SN^+-Kation und zwei Moleküle NSCl unter Bildung des $S_2N_3^+$-Ringes und SCl_2.

$$4\ NSCl + 2\ SN^+ \longrightarrow 2\ S_2N_3^+ + 2\ SCl_2$$
$$2\ NSCl + HgCl_2 \longrightarrow 2\ SN^+ + HgCl_4^{2-}$$
$$HgCl_4^{2-} + HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_6^{2-}$$

$$6\ NSCl + 2\ HgCl_2 \longrightarrow [S_2N_3]^+_2[Hg_2Cl_6]^{2-} + 2\ SCl_2$$

Nach der Röntgenstrukturanalyse von 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumsalz-Einkristallen liegt das planare, ringförmige $S_2N_3^+$-Kation in leicht verzerrter C_{2v}–Symmetrie vor.[1,2]

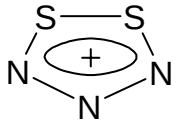
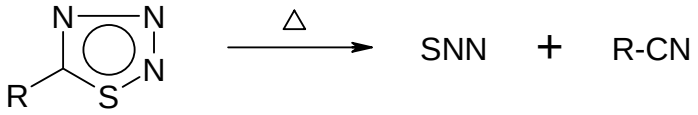


Abbildung 2 Struktur des $S_2N_3^+$-Kations

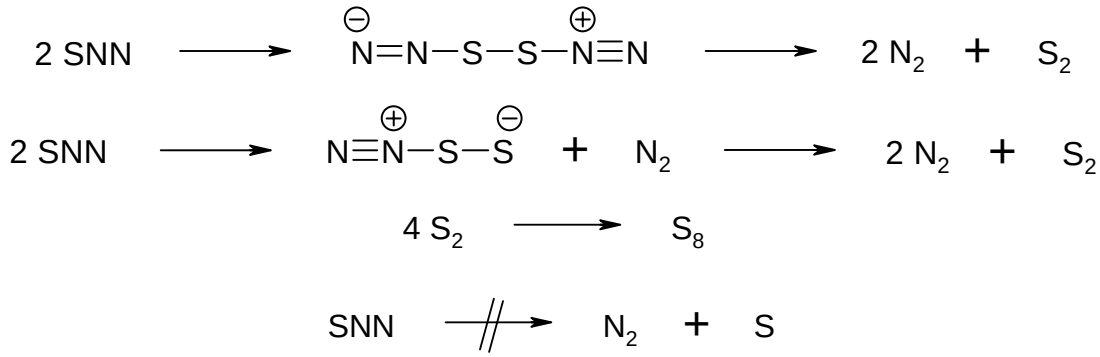
3.2.2. Monoschwefeldinitrid SN_2

Monoschwefeldinitrid SN_2 entsteht als kurzlebige Spezies bei der pyrolytischen und, als eines der beiden primären Hauptprodukte, auch bei der photolytischen (UV-Licht) Cycloreversion von 5-substituierten 1,2,3,4-Thiatriazolen.[9]

So zerfällt beispielsweise 5-Phenyl-1,2,3,4-thiatriazol (R = Ph) ab 90 °C, während 5-Benzyl-1,2,3,4-thiatriazol (R = Bz) bereits bei Raumtemperatur fragmentiert wird [9,10]:



Nach spektroskopischen Untersuchungen (MS, PES) ist für den „Zerfall“ des Monoschwefeldinitrids SN_2 zu Schwefel S_8 und Stickstoff N_2 primär ein bimolekularer Prozess verantwortlich, für den zwei mögliche Mechanismen aufgestellt wurden; während die monomolekulare Reaktion ausgeschlossen werden kann [9]:



Monoschwefeldinitrid SN_2 ist deshalb in hoher Verdünnung bzw. im Hochvakuum und / oder bei tiefen Temperaturen relativ stabil.

Durch hochauflösende IR-Spektroskopie von Monoschwefeldinitrid SN_2 in der verdünnten Gasphase konnte gezeigt werden, dass das SN_2-Molekül wie das isovalenzelektronische Distickstoffmonoxid N_2O linear gebaut ist und $C_{\infty v}$-Symmetrie besitzt, ausserdem konnten die SN-Bindungslänge zu 1.578 Å und die NN-Bindungslänge zu 1.139 Å bestimmt werden.[9,11]

3.2.3. Thiazylkation SN^+

Die Schreibweise NS^+ für das Thiazylkation ist besser, da die positive Ladung stark am Schwefelatom lokalisiert ist (vgl. dazu mit Tabelle 13 unter 4.4.1.2.), deshalb wird dieser Schreibweise in dieser Arbeit nun auch der Vorzug gegeben.

Lösungen der Salze des Thiazylkations NS^+ lassen sich in situ leicht generieren, man kann zum Beispiel eine Lösung von trimerem Thiazylchlorid $(NSCl)_3$ in Dichlormethan mit einer Lewis-Säure wie Aluminiumtrichlorid $AlCl_3$ umsetzen.[3,12]

Das Salz Thiazyltetrachloroaluminat $[NS]^+[AlCl_4]^-$ lässt sich präparativ (Ultraschall steigert Ausbeute) auch lösungsmittelfrei gewinnen und durch Sublimation reinigen [12]:

$$(NSCl)_3\ (s) + 3\ AlCl_3\ (s) \xrightarrow[50\ °C]{\text{Ultra-schall}} 3\ [NS]^+[AlCl_4]^-\ (s)$$

3.3. Schwefeldikationen

Die drei Schwefeldikationen S_{19}^{2+}, S_8^{2+} und S_4^{2+} sind gut bekannt und charakterisiert. Man erhält sie zum Beispiel in Form von metastabilen, farbigen Lösungen beim Lösen von elementarem Schwefel in SO_3-haltiger Schwefelsäure (Oleum). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Molverhältnis $SO_3 : H_2SO_4$, Umsetzungsdauer) entstehen rote, blaue oder gelbe Lösungen, deren Farbe nach Untersuchungen von R.J. Gillespie[13] auf das rote Nonadecaschwefeldikation S_{19}^{2+}, das blaue Octaschwefeldikation S_8^{2+} sowie das blassgelbe Tetraschwefeldikation S_4^{2+} zurückgeht (Anmerkung: Nach H.S. Low[14] soll das Radikalkation S_5^+ für die blaue Farbe von Lösungen und Salzen des S_8^{2+} verantwortlich sein.).

Alle drei Schwefeldikationen können präparativ, in Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit, als bei Raumtemperatur stabile Hexafluoroarsenat-Salze erhalten werden [15,16]:

$$S_8 + 6\ AsF_5 \xrightarrow{SO_2,\ RT,\ [Br_2]} 2\ [S_4]^{2+}[AsF_6]^-_2 + 2\ AsF_3$$

$$S_8 + 3\ AsF_5 \xrightarrow{SO_2,\ RT} [S_8]^{2+}[AsF_6]^-_2 + AsF_3$$

$$19/8\ S_8 + 3\ AsF_5 \xrightarrow{SO_2,\ SO_2ClF,\ RT} [S_{19}]^{2+}[AsF_6]^-_2 + AsF_3$$

Im Gegensatz zu den drei oben genannten Schwefeldikationen ist über das Dischwefeldikation S_2^{2+} nur wenig bekannt; seine Existenz gilt als nicht gesichert.

Zum einen wird in einem japanischen Patent[17] ein Polymerisationskatalysator erwähnt, der angeblich aus dem Salz Dischwefelbistetrafluoroborat $[S_2]^{2+}[BF_4]^-_2$ besteht. Dies ist aber mehr als zweifelhaft, da sich der mutmassliche Ausgangsstoff Difluordisulfan FSSF sehr leicht - geringe Erwärmung oder Anwesenheit von Fluorid F^- in Spuren reicht - zum thermodynamisch stabileren Thiothionylfluorid SSF_2 umlagert, welches seinerseits in Anwesenheit von Bortrifluorid BF_3 leicht zu Schwefel S_8 und Schwefeltetrafluorid SF_4 disproportioniert [18]:

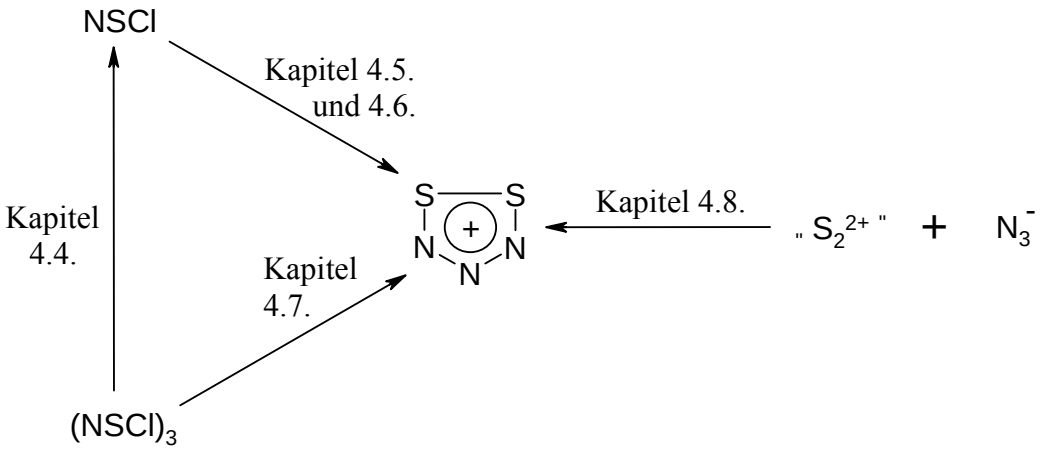
$$FSSF \xrightarrow{\triangle\ /\ [F^-]} SSF_2$$

$$2\ SSF_2 \xrightarrow{BF_3} 3/8\ S_8 + SF_4$$

Zum anderen wird in einer Studie, bei der spektrophotometrisch die anodische Oxidation von elementarem Schwefel S_8 in einer Natriumchlorid-Aluminiumchlorid-Schmelze verfolgt wird, über die Anwesenheit der Spezies S_2^{2+} spekuliert, in der Schwefel die Oxidationsstufe +1 aufweisen würde. Letztendlich konnte in dieser Studie aufgrund der Messungenauigkeit von kommerziell verfügbaren Spektrophotometern aber die Anwesenheit von S_2^{2+} nicht zweifelsfrei bewiesen werden.[19]

4. Ergebnisse der rechnerischen Reaktionsuntersuchungen und deren Diskussion

4.1. Übersicht über die untersuchten Reaktionsrouten und die zugehörigen Kapitel



4.2. Systematische Fehler

Die thermodynamische Untersuchung zur Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations wird in dieser Arbeit bei der absoluten Temperatur von 298.15 Kelvin (25.00 °C) und einem Druck von 1013.25 Hektopascal vorgenommen. Ausserdem gelten die getroffenen Aussagen nur mit einigen starken Einschränkungen.

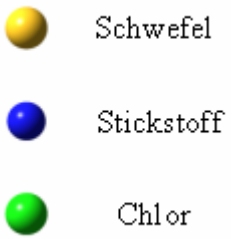
- **Gasphase:** Alle Berechnungen werden an einzelnen, isolierten Molekülen in der Gasphase vorgenommen. Das bedeutet, dass keinerlei Lösungsmitteleffekte oder andere Umgebungseinflüsse berücksichtigt werden. Dies kann weitreichende Konsequenzen haben, so können Solvatisierungsenergien von Ionen oder starken Dipolen in polaren Lösungsmitteln durchaus beachtliche Werte erreichen. So ist zum Beispiel anzunehmen, dass in einem polaren Lösungsmittel eine Ionentrennung nur noch schwach endergonisch, wenn nicht sogar exergonisch ist.

- **Lewis-Säuren:** Die Darstellung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations wird gewöhnlich unter Zugabe einer Lewis-Säure wie Quecksilberdichlorid $HgCl_2$ oder Tellurtetrachlorid $TeCl_4$ durchgeführt. Dieser Umstand wird bei der Berechnung wegen des resultierenden Aufwandes nicht mit berücksichtigt, obwohl die meisten der zu unter-

suchenden Spezies Lewis-Basen sind und in der Reaktionslösung wahrscheinlich als Lewis-Säure-Base-Addukte vorliegen. Das bedeutet, einige Reaktionsschritte können in der realen Thermodynamik energetisch günstiger sein als es die Berechnung vorhersagt.

- **Katalysatoren:** Es wird nicht untersucht, ob neben der Lewis-Säure noch andere katalytische Spezies entstehen oder in die Reaktionen eingreifen.

4.3. Erläuterung der Farbgebung in Kugel-Stab-Abbildungen von Molekülen



4.4. Dissoziation des trimeren Thiazylchlorids $(NSCl)_3$

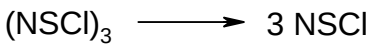


Tabelle 4 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	3.1	15.0	6.7
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	4.5	16.6	8.3
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-22.8	-11.1	-19.7

Die Dissoziationsreaktion des $(NSCl)_3$ ist exergonisch ($\Delta_R G < 0$, siehe Tabelle 4), obwohl sie endotherm ist ($\Delta_R H > 0$, siehe Tabelle 4), weil die Bildung der drei NSCl-Teilchen stark entropisch begünstigt ist. Demnach sollte die Reaktion, thermodynamisch gesehen, freiwillig ab-laufen, sie ist aber kinetisch gehemmt, wie Abbildung 3, Tabelle 8 und Experimente[6] zeigen.

Abbildung 3 auf der nächsten Seite zeigt ein Potential mit einem Übergangszustand, das für eine Gleichgewichtsreaktion typisch ist. Als Nullpunkt der Energieskala wird die abs. Energie

der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur von $(NSCl)_3$ gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

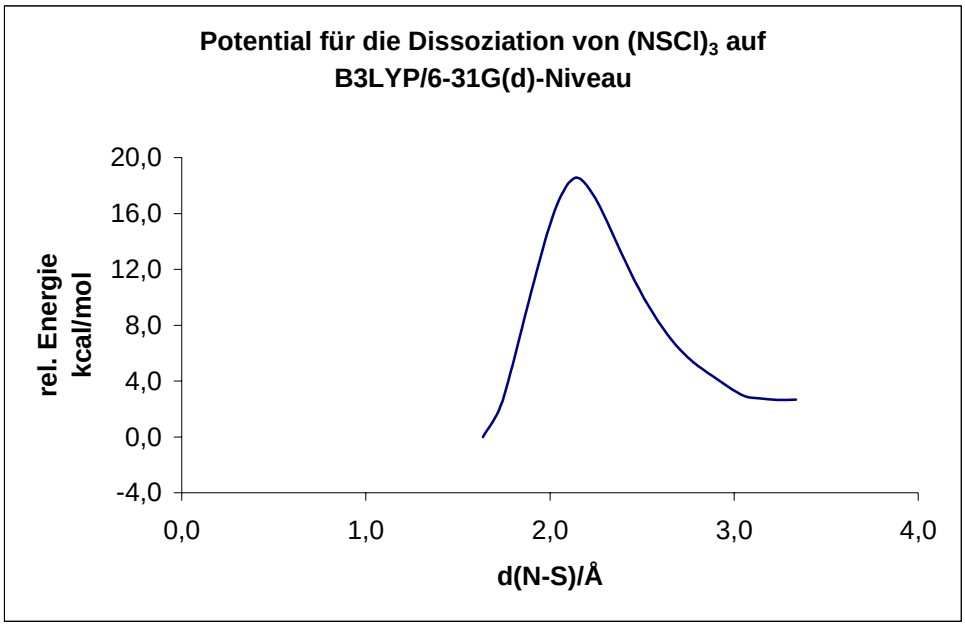


Abbildung 3

4.4.1. Minimumstruktur von trimerem Thiazylchlorid $(NSCl)_3$

Für das $(NSCl)_3$-Molekül sind folgende, experimentell bestimmte Parameter bekannt: Die NS-Bindungslänge beträgt 1.600 - 1.610 Å, die SCl-Bindung ist 2.080 - 2.150 Å lang, der NSN-Winkel beträgt 113.0 - 114.1° und der SNS-Winkel beträgt 123.0 - 124.9°.[5]

Tabelle 5 Geometrie des $(NSCl)_3$-Moleküls

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(N-S) [Å]	1.635	1.605	1.626
d(S-Cl) [Å]	2.193	2.155	2.162
∠ (NSN) [°]	113.1	112.4	112.9
∠ (SNS) [°]	123.5	124.6	123.0
∠ (NSCl) [°]	105.2	104.7	105.0
∠ (ClSN) [°]	105.4	104.8	105.1
abs. Energie [H]	-2739.21655	-2739.54527	-2735.34675

In Abbildung 4 auf der folgenden Seite ist zu sehen, dass die berechnete Minimumstruktur von $(NSCl)_3$, wie die experimentell ermittelte Struktur[5] (vgl. Abb. 1 unter 3.1.1.), aus einem

alternierenden SN-Sechsring in flacher Sesselkonformation besteht und alle Cl-Atome an den S-Atomen axial sitzen.

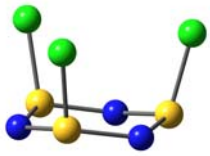


Abbildung 4 Berechnete $(NSCl)_3$-Minimumstruktur (B3LYP/6-31G(d))

Nach Tabelle 6 liegen im $(NSCl)_3$-Molekül stark polare, kovalente Bindungen vor, wobei sich die negative Gesamtladung im Verhältnis 4 zu 1 auf die N- und Cl-Atome verteilt und die S-Atome die gesamte positive Ladung tragen.

Tabelle 6 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom			Bindungsordnung	
S	N	Cl	(N-S)	(S-Cl)
+1.28	-1.03	-0.25	0.886	0.699

4.4.2. Übergangszustand und Energiebarrieren für die Dissoziation von $(NSCl)_3$

Tabelle 7 Geometrie des Übergangszustandes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2N, 3S-4N, 5S-6N) [Å]	1.503	1.474	1.473
d(2N-3S, 4N-5S, 6N-1S) [Å]	2.142	2.180	2.348
d(S-Cl) [Å]	2.203	2.168	2.274
∠ (NSN) [°]	111.2	110.2	101.5
∠ (SNS) [°]	123.0	123.9	128.6
∠ (NSCl) [°]	94.6	94.2	89.7
∠ (ClSN) [°]	116.6	116.1	122.5
$\tilde{\nu}$ (imaginär) [cm^{-1}]	-243	-235	-231
abs. Energie [H]	-2739.18695	-2739.49900	-2735.33808

Abbildung 5 auf der nächsten Seite zeigt die B3LYP/6-31G(d)-Struktur des Übergangszustandes für die Dissoziation des $(NSCl)_3$. Da sich diese Struktur nicht wesentlich von den Strukturen abhebt, die mit B3LYP/6-311+G(3df) und MP2/6-31G(d) erhalten werden, wird von einer Visualisierung dieser abgesehen, zumal sich die Geometrien (siehe Tabelle 7) auch nicht frappierend unterscheiden.

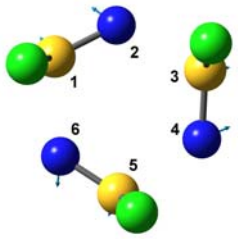


Abbildung 5 Berechnete Struktur des Übergangszustandes (B3LYP/6-31G(d))

In Tabelle 8 sind die Aktivierungsenergien für die Hin- und die Rückreaktion des Dissoziationsgleichgewichtes aufgeführt. Man erkennt, dass die Hinreaktion, die Dissoziation des $(NSCl)_3$, stärker kinetisch gehemmt ist als die Rückreaktion, nämlich die Assoziation von drei NSCl-Molekülen.

$$(NSCl)_3 \underset{E_A\,2}{\overset{E_A\,1}{\rightleftharpoons}} 3\ NSCl$$

Tabelle 8 Kinetik der Reaktionen

Energiebarriere [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Aktivierungsenergie E_A 1	18.6	29.0	5.4
Aktivierungsenergie E_A 2	11.2	9.3	4.7

4.5. Reaktionen ausgehend von monomerem Thiazylchlorid NSCl

4.5.1. Dissoziation von NSCl

$$NSCl \longrightarrow NS^+ + Cl^-$$

Tabelle 9 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	181.2	177.8	157.3
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	181.9	178.5	157.9
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	175.5	172.1	151.7

Die Dissoziationsreaktion des NSCl ist stark endergonisch ($\Delta_R G >> 0$, siehe Tabelle 9) und gleichzeitig stark endotherm ($\Delta_R H >> 0$, siehe Tabelle 9), d.h. bei der Reaktion spielt die Entropie nur eine untergordnete Rolle, obwohl aus einem Teilchen, entropisch günstig, zwei Teilchen entstehen. Die Reaktion läuft daher in der Gasphase in Abwesenheit einer Lewis-

Säure nur unter starkem Zwang - also starker Energiezufuhr - ab, wie es auch Abbildung 6 veranschaulicht.

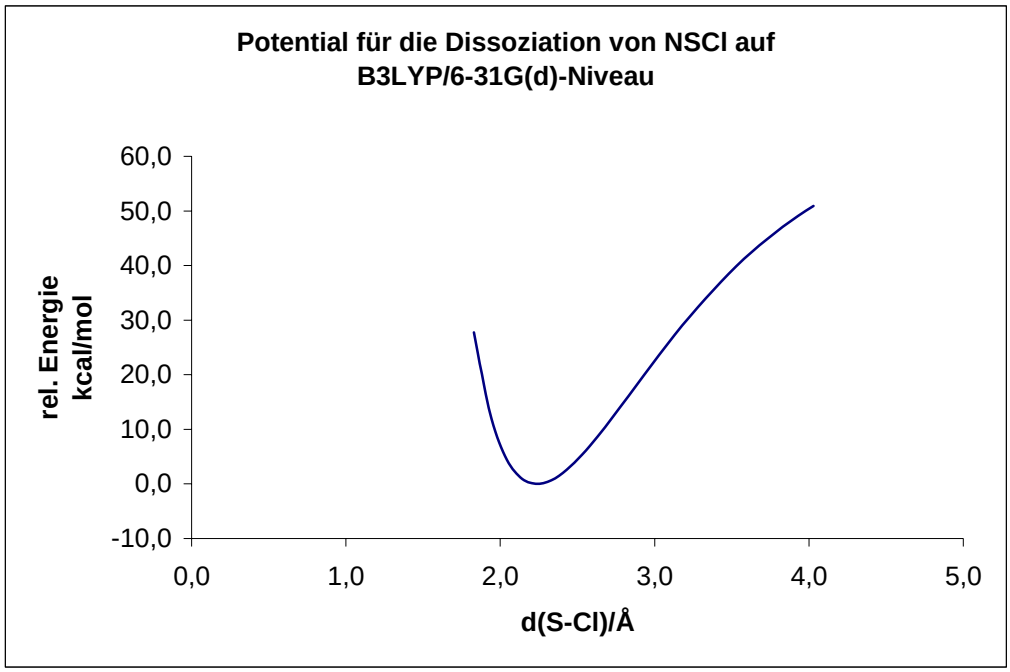


Abbildung 6

Abbildung 6 zeigt ein Potential, das für eine Dissoziationsreaktion typisch ist. Ein Übergangszustand ist nicht erkennbar. Als Nullpunkt der Energieskala wird die abs. Energie der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur von monomerem Thiazylchlorid NSCl gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

4.5.1.1. Minimumstruktur von monomerem Thiazylchlorid NSCl

Wie unter 3.1.2. bereits erwähnt, weist das NSCl-Molekül C_S-Symmetrie und folgende experimentell ermittelte Parameter auf: Die NS-Bindungslänge beträgt 1.450 Å, die SCl-Bindung ist 2.161 Å lang und der NSCl-Winkel beträgt 117.4°.[7]

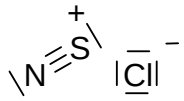
Tabelle 10 Geometrie des NSCl-Moleküls

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(N-S) [Å]	1.467	1.447	1.451
d(S-Cl) [Å]	2.239	2.197	2.309
∠ (NSCl) [°]	118.6	118.3	123.0
abs. Energie [H]	-913.06827	-913.17129	-911.77656

Tabelle 11 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom			Bindungsordnung	
S	N	Cl	(N-S)	(S-Cl)
+0.9	-0.54	-0.36	2.155	0.409

Nach Tabelle 11 wird die S-Cl-Bindung stark ionisch beschrieben. Die Resonanzstruktur mit dem grössten Gewicht besteht daher aus einem Thiazylkation und einem Chloridanion.



4.5.1.2. Minimumstruktur des Thiazylkations NS^+

Das NS^+-Kation besitzt einen experimentell bestimmten NS-Abstand[20] von 1,420 Å und weist $C_{\infty v}$-Symmetrie auf.

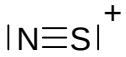
Tabelle 12 Geometrie des NS^+-Kations

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(N-S) [Å]	1.440	1.427	1.482
abs. Energie [H]	-452.52616	-452.58292	-451.87162

Tabelle 13 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom		Bindungsordnung
S	N	(N-S)
+1.20	-0.20	2.716

Wie Tabelle 13 zeigt, trägt das S-Atom die positive Gesamtladung und die Bindungsordnung zwischen dem S-Atom und dem N-Atom ist fast drei, die Resonanzstruktur mit dem grössten Gewicht ist deshalb:



4.5.2. Reaktion zwischen den Schwefelatomen von NS^+ und NSCl

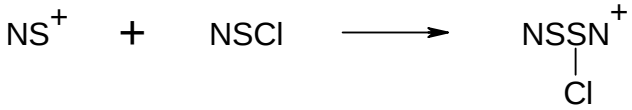


Abbildung 7 auf der folgenden Seite zeigt ein Potential, das für eine abstossende Wechselwirkung typisch ist, d.h. die hier beschriebene Reaktion findet nicht statt.

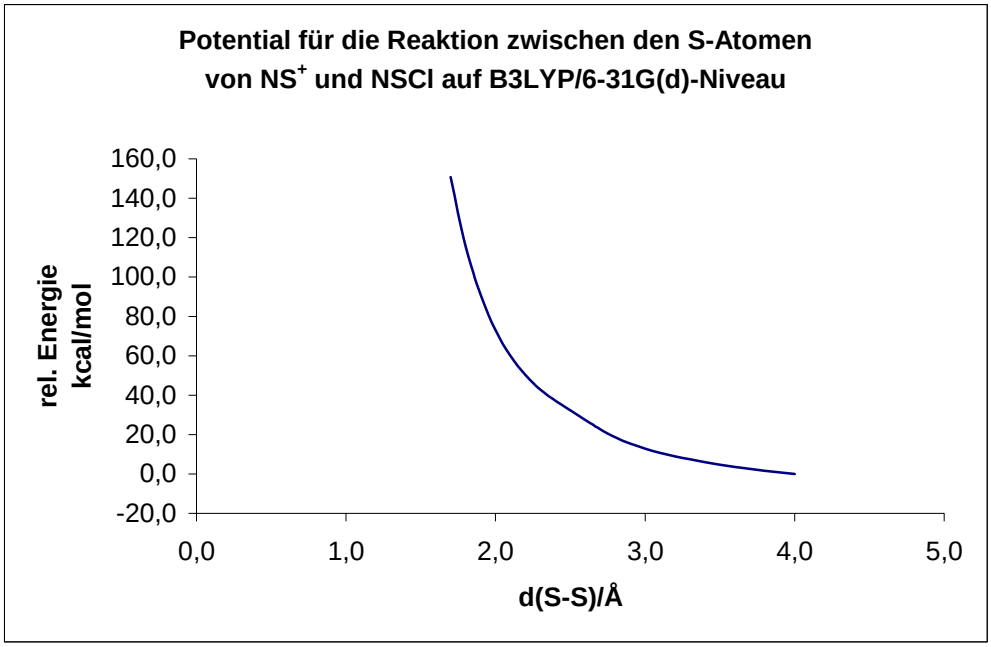
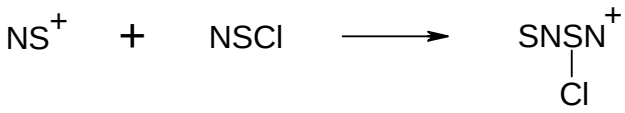


Abbildung 7

4.5.3. Reaktion zwischen dem N-Atom von NS^+ und dem S-Atom von NSCl



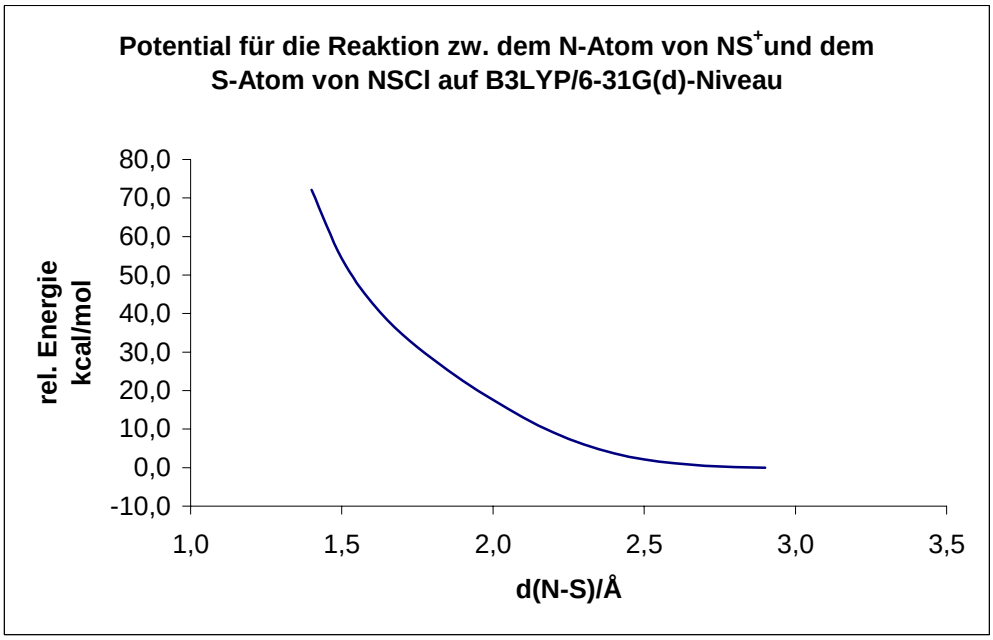


Abbildung 8

Abbildung 8 zeigt ein Potential, das für eine abstossende Wechselwirkung typisch ist, d.h. die nach obiger Gleichung beschriebene Reaktion findet nicht statt.

4.5.4. Reaktion zwischen dem S-Atom von NS^+ und dem N-Atom von NSCl

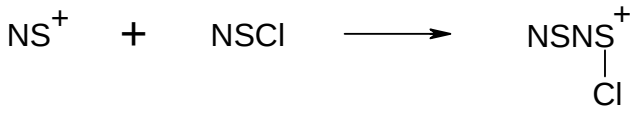


Tabelle 14 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-23.5	-25.7	-16.4
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-23.5	-25.8	-16.3
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-15.6	-17.6	-8.7

Die Reaktion zwischen dem S-Atom von NS^+ und dem N-Atom von NSCl ist exergonisch ($\Delta_R G < 0$, siehe Tabelle 14) und gleichzeitig exotherm ($\Delta_R H < 0$, siehe Tabelle 14), d.h. bei der Reaktion spielt die Entropie nur eine untergordnete Rolle, obwohl aus zwei Teilchen, entropisch ungünstig, ein „Teilchen“ (vgl. mit Abschnitt 4.5.4.1.) entsteht. Die Reaktion läuft demnach freiwillig ab, wie es auch Abbildung 9 veranschaulicht.

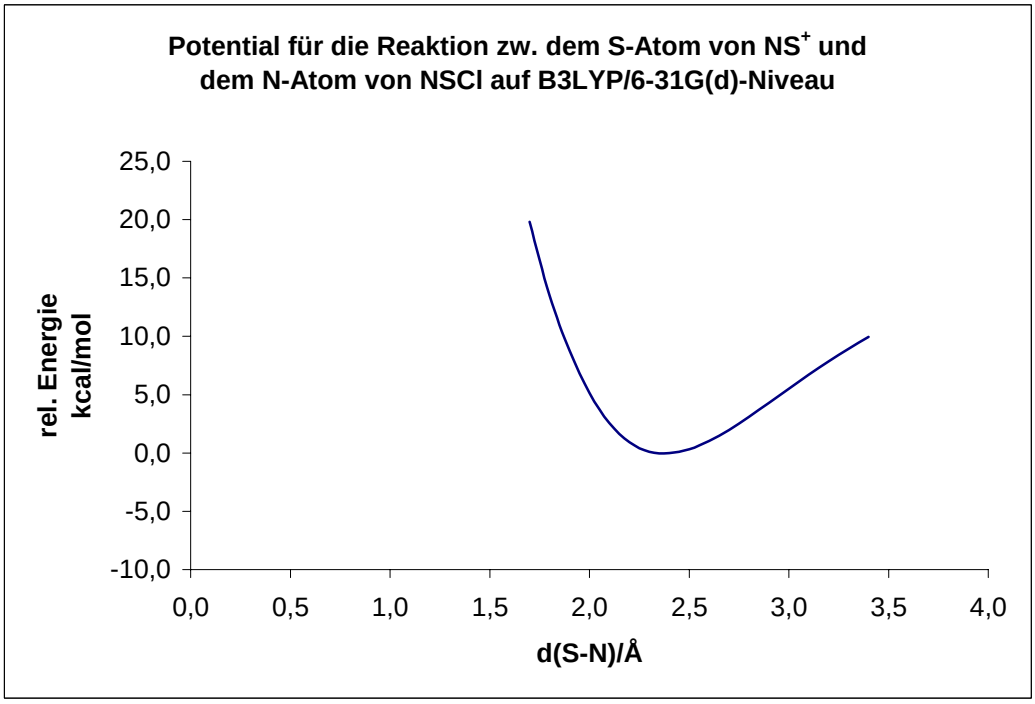


Abbildung 9

Abbildung 9 zeigt ein Potential, das für eine Assoziationsreaktion typisch ist. Ein Übergangszustand ist nicht erkennbar. Als Nullpunkt der Energieskala wird die abs. Energie der

B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur des SN-Adduktes gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

4.5.4.1. Minimumstruktur des SN-Adduktes

Für das planare SN-Addukt besteht die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie. Bei der rechnerischen Optimierung aller, möglicher Isomere stellte sich heraus, dass nur das C_S-symmetrische all-cis-Isomer stabil ist, und sich alle anderen, möglichen Isomere in dieses bei der Optimierung umwandeln.

Tabelle 15 Geometrie des planaren all-cis-SN-Adduktes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1N-2S) [Å]	1.448	1.433	1.472
d(2S-3N) [Å]	2.382	2.313	2.550
d(3N-4S) [Å]	1.483	1.464	1.464
d(4S-5Cl) [Å]	2.106	2.062	2.137
∠ (1N,2S,3N) [°]	119.2	118.4	120.1
∠ (2S,3N,4S) [°]	138.5	139.3	136.7
∠ (3N,4S,5Cl) [°]	116.8	117.3	117.8
abs. Energie [H]	-1365.63342	-1365.79660	-1363.67596

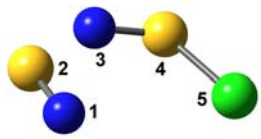


Abbildung 10 Berechnete Minimumstruktur des planaren all-cis-SN-Adduktes (B3LYP/6-31G(d))

Tabelle 16 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom					Bindungsordnung			
1N	2S	3N	4S	5Cl	(1N-2S)	(2S-3N)	(3N-4S)	(4S-5Cl)
-0.33	+1.10	-0.71	+1.01	-0.13	2.474	0.109	1.845	0.770

Nach den Tabellen 15 und 16 ist die 1N-2S-Bindung ungefähr vergleichbar mit der Dreifachbindung, die im Thiazylkation vorliegt (vgl. mit Abschnitt 4.5.1.2.).
Die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen 3, 4 und 5 (siehe Tabellen 15 und 16) entsprechen nahezu denen beim Thiazylchlorid (vgl. mit Abschnitt 4.5.1.1.).

Die 2S-3N-Bindung wird am besten als lange (vgl. Tabelle 15), schwache (vgl. Tabelle 16) Van-der-Waals-Bindung beschrieben, also lässt sich das „Teilchen“ als ein lockeres, elektrostatisches SN-Addukt eines NS^+-Kations an ein NSCl-Molekül charakterisieren.

4.5.5. Reaktion zwischen den Stickstoffatomen von NS^+ und NSCl

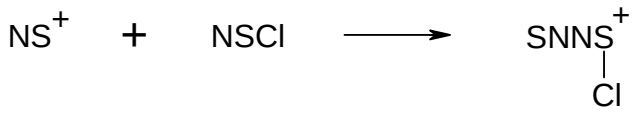
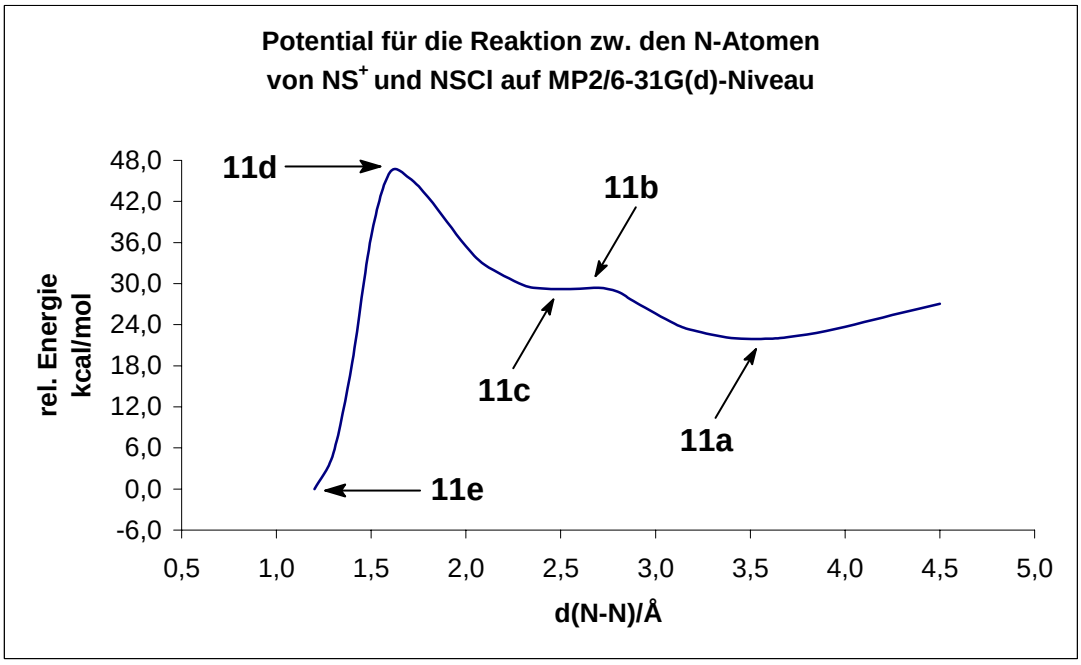
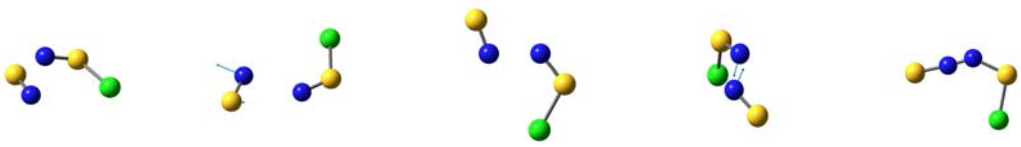


Tabelle 17 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung, Bildung des cis-NN-Adduktes)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-48.7	-45.4	-35.7
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-49.4	-46.2	-36.8
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-38.8	-35.5	-25.1

Die Reaktion zwischen den N-Atomen von NS^+ und NSCl unter ausschliesslicher Bildung des planaren, kovalenten cis-NN-Adduktes (siehe Abb. 11e und Abschnitt 4.5.5.2.) ist exergonisch ($\Delta_R G < 0$, siehe Tabelle 17) und gleichzeitig exotherm ($\Delta_R H < 0$, siehe Tabelle 17). Obwohl aus zwei Teilchen, entropisch ungünstig, ein Teilchen entsteht, sollte die Reaktion, thermodynamisch gesehen, freiwillig ablaufen, sie ist aber kinetisch gehemmt, wie Abb. 11, Tabelle 23 (siehe Abschnitt 4.5.5.3.) und Tabelle 25 (siehe Abschnitt 4.5.5.4.) zeigen.





11a **11b** **11c** **11d** **11e**

Abbildung 11 und Abbildungen 11a – 11e Reaktionsverlauf (MP2/6-31G(d))

Abbildung 11 zeigt ein Potential, das den gesamten Reaktionsverlauf zwischen den Stickstoffatomen von NS^+ und NSCl wiedergibt. Als Nullpunkt der Energieskala wird die abs. Energie der MP2/6-31G(d)-Minimumstruktur des planaren, kovalenten cis-NN-Adduktes (Abb. 11e) gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

Wie man unschwer erkennt, zeigt Abbildung 11a die unter Abschnitt 4.5.4.1. beschriebene Minimumstruktur des (elektrostatischen) SN-Adduktes, und damit kann man in Abbildung 11 auch den Zusammenhang zwischen diesem SN-Addukt und dem sich bildenden, kovalenten cis-NN-Addukt erkennen.

In Abbildung 11b sieht man den Übergangszustand zwischen dem SN-Addukt und dem elektrostatischen NN-Addukt (Abb. 11c), während Abb. 11d den Übergangszustand zwischen diesem elektrostatischen NN-Addukt und dem kovalenten cis-NN-Addukt (Abb. 11e) zeigt.

4.5.5.1. Minimumstruktur des elektrostatischen NN-Adduktes

Für das planare, elektrostatische NN-Addukt (siehe auch Abb. 11c) besteht die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie. Bei der rechnerischen Optimierung aller, möglicher Isomere stellte sich heraus, dass nur das C_S-symmetrische trans-cis-Isomer stabil ist, und sich alle anderen, möglichen Isomere in dieses umwandeln.

Tabelle 18 Geometrie des planaren, elektrostatischen trans-cis-NN-Adduktes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2N) [Å]	1.465	1.448	1.486
d(2N-3N) [Å]	2.286	2.334	2.496
d(3N-4S) [Å]	1.483	1.463	1.458
d(4S-5Cl) [Å]	2.122	2.088	2.181
∠ (1S,2N,3N) [°]	111.4	110.4	107.1
∠ (2N,3N,4S) [°]	122.4	124.8	121.1
∠ (3N,4S,5Cl) [°]	116.6	116.9	118.3
abs. Energie [H]	-1365.62282	-1365.78090	-1363.66433

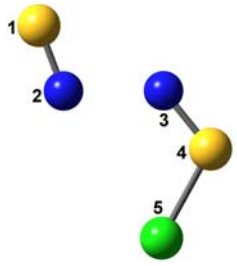


Abbildung 12 Berechnete Minimumstruktur des planaren, elektrostatischen trans-cis-NN-Adduktes (B3LYP/6-31G(d))

Tabelle 19 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom					Bindungsordnung			
1S	2N	3N	4S	5Cl	(1S-2N)	(2N-3N)	(3N-4S)	(4S-5Cl)
+1.01	-0.31	-0.58	+1.02	-0.15	2.493	0.128	1.873	0.745

Nach den Tabellen 18 und 19 ist die 1S-2N-Bindung des planaren, elektrostatischen trans-cis-NN-Adduktes (siehe Abb. 11c und 12) ungefähr vergleichbar mit der Dreifachbindung, die im Thiazylkation vorliegt (vgl. mit Abschnitt 4.5.1.2.).
Die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen 3, 4 und 5 (siehe Tabellen 18 und 19) entsprechen nahezu denen beim Thiazylchlorid (vgl. mit Abschnitt 4.5.1.1.).
Die 2N-3N-Bindung wird am besten als lange (vgl. Tabelle 18), schwache (vgl. Tabelle 19) Van-der-Waals-Bindung beschrieben, also stellt das „Teilchen“ ein lockeres, elektrostatisches NN-Addukt eines NS^+-Kations an ein NSCl-Molekül dar.

4.5.5.2. Minimumstruktur des kovalenten NN-Adduktes

Für das planare, kovalente NN-Addukt besteht die Möglichkeit einer cis-trans-Isomerie. Bei der rechnerischen Optimierung der beiden möglichen Isomere stellte sich heraus, dass beide Formen stabil sind, obwohl nur für die Bildung des planaren, kovalenten cis-NN-Adduktes (vgl. auch mit Abb. 11e) ein Reaktionsweg gefunden wurde.

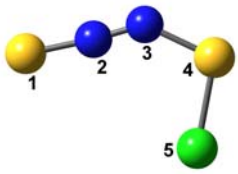
Tabelle 20 Geometrien der beiden, planaren, kovalenten NN-Addukt-Isomere

Isomer	Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
cis	d(1S-2N) [Å]	1.524	1.511	1.527
	d(2N-3N) [Å]	1.174	1.167	1.171
	d(3N-4S) [Å]	1.705	1.675	1.723
	d(4S-5Cl) [Å]	2.029	2.003	2.005
	∠ (1S,2N,3N) [°]	175.9	176.2	175.6
	∠ (2N,3N,4S) [°]	138.5	139.0	153.6
	∠ (3N,4S,5Cl) [°]	104.8	105.0	100.5
	abs. Energie [H]	-1365.67608	-1365.83058	-1363.71092
	d(1S-2N) [Å]	1.526	1.514	1.527
	d(2N-3N) [Å]	1.172	1.164	1.173
	d(3N-4S) [Å]	1.727	1.695	1.735

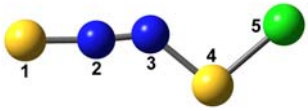
trans	d(4S-5Cl) [Å]	2.011	1.986	1.993
	∠ (1S,2N,3N) [°]	174.9	175.4	174.7
	∠ (2N,3N,4S) [°]	135.2	136.7	148.2
	∠ (3N,4S,5Cl) [°]	100.4	101.3	98.605
	abs. Energie [H]	-1365.67528	-1365.82905	-1363.70917

Tabelle 21 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))
der beiden, planaren, kovalenten NN-Addukt-Isomere

Iso-mer	Partialladung je Atom					Bindungsordnung			
	1S	2N	3N	4S	5Cl	(1S-2N)	(2N-3N)	(3N-4S)	(4S-5Cl)
cis	+0.70	-0.16	-0.18	+0.67	-0.02	1.391	1.794	0.653	0.914
tran s	+0.67	-0.16	-0.17	+0.64	-0.02	1.406	1.802	0.625	0.965



cis-Form



trans-Form

Abbildung 13 Berechnete Minimumstrukturen der beiden, planaren,
kovalenten NN-Addukt-Isomere (B3LYP/6-31G(d))

Die N2-N3-Bindung bei beiden Isomeren ist nach Tabelle 20 sehr kurz und besitzt nach Tabelle 21 Doppelbindungscharakter, damit bestätigt sich die kovalente Natur des hier, in beiden Formen, beschriebenen NN-Adduktes im Vergleich zum elektrostatischen NN-Addukt, das unter 4.5.5.1. besprochen wurde. Darüber hinaus zeigt sich bei diesem Vergleich, dass in beiden Formen des kovalenten NN-Adduktes die Bindungen 1S-2N und 3N-4S schwächer sind, und die 4S-5Cl-Bindung stärker ist, als im elektrostatischen NN-Addukt.
Zusammenfassend lässt sich für beide Formen des kovalenten NN-Adduktes eine Valenzstrichformel aufstellen, bei der die Atome 1S, 2N und 3N über Doppelbindungen und die Atome 3N, 4S und 5Cl über Einfachbindungen miteinander verbunden sind, und das Atom 2N eine positive Formalladung trägt.

Der Vergleich von Bindungslängen und -ordnungen (siehe Tabellen 20 und 21) bei beiden Isomeren des kovalenten NN-Adduktes zeigt, dass bei der trans-Form die 3N-4S-Bindung etwas schwächer ist als bei der cis-Form, während bei der cis-Form alle übrigen Bindungen geringfügig schwächer sind als bei der trans-Form.

Ausserdem unterscheiden sich die beiden Isomerformen in ihren absoluten Energien (siehe Tabelle 20), die trans-Form liegt energetisch geringfügig höher als die cis-Form. Es ergibt sich eine Energiedifferenz von 0,5 kcal/mol auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, von 1,0 kcal/mol auf B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau und von 1,1 kcal/mol auf MP2/6-31G(d)-Niveau.

Für die Drehung des 5Cl-Atoms um die 3N-4S-Bindung, aus der Ebene der trans-Form in die der cis-Form, erhält man die folgende Rotationsbarriere: 2,7 kcal/mol auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau, 2,0 kcal/mol auf B3LYP/6-311+G(3df)-Niveau und 2,5 kcal/mol auf MP2/6-31G(d)-Niveau.
Da die erhaltenen Energiedifferenzen und Rotationsbarrieren zwischen den beiden Isomeren klein sind, kann man davon ausgehen, dass sich die beiden Isomeren sehr leicht ineinander umwandeln und deshalb immer Gemische aus beiden vorliegen.

4.5.5.3. Übergangszustand und Energiebarrieren zwischen SN-Addukt und elektrostatischem NN-Addukt

Der Übergangszustand (vgl. mit Abb. 11b) zwischen dem elektrostatischen SN-Addukt (siehe Abschnitt 4.5.4.1.) und dem elektrostatischen NN-Addukt (siehe Abschnitt 4.5.5.1.) ist planar.

Tabelle 22 Geometrie des planaren Übergangszustandes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2N) [Å]	1.448	1.434	1.483
d(2N-3N) [Å]	2.763	2.724	2.698
d(3N-4S) [Å]	1.479	1.460	1.456
d(4S-5Cl) [Å]	2.126	2.089	2.176
∠ (1S,2N,3N) [°]	80.5	83.9	91.6
∠ (2N,3N,4S) [°]	161.8	158.7	130.9
∠ (3N,4S,5Cl) [°]	115.0	115.4	118.2
$\tilde{\nu}$ (imaginär) [cm^{-1}]	-129	-121	-92
abs. Energie [H]	-1365.61680	-1365.77749	-1363.66400

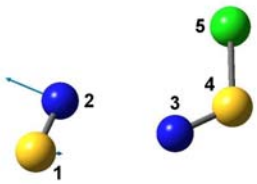


Abbildung 14 Berechnete Struktur des Übergangs-

zustandes (B3LYP/6-31G(d))

Abbildung 14 zeigt die B3LYP/6-31G(d)-Struktur des planaren Übergangszustandes für die Umlagerung. Da sich diese Struktur nicht wesentlich von den Strukturen abhebt, die mit B3LYP/6-311+G(3df) und MP2/6-31G(d) erhalten werden, wird von einer Visualisierung dieser abgesehen.

In Tabelle 23 sind die Aktivierungsenergien für die Hin- und die Rückreaktion des Umlagerungsgleichgewichtes aufgeführt. Man erkennt, dass die Hinreaktion, Bildung des elektrostatischen NN-Adduktes $[SN\text{-}NSCl]^+$, stärker kinetisch gehemmt ist als die Rückreaktion, nämlich die Bildung des (elektrostatischen) SN-Adduktes $[NS\text{-}NSCl]^+$.

$$[NS\text{-}NSCl]^+ \underset{E_A\,2}{\overset{E_A\,1}{\rightleftharpoons}} [SN\text{-}NSCl]^+$$

Tabelle 23 Kinetik der Reaktionen

Energiebarriere [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Aktivierungsenergie E_A 1	10.4	12.0	7.5
Aktivierungsenergie E_A 2	3.8	2.1	0.2

4.5.5.4. Übergangszustand und Energiebarrieren zwischen elektrostatischem NN-Addukt und kovalentem cis-NN-Addukt

Der Übergangszustand (siehe Abb. 11d) zwischen dem elektrostatischen NN-Addukt (siehe Abschnitt 4.5.5.1.) und dem kovalenten cis-NN-Addukt (siehe Abschnitt 4.5.5.2.) ist nicht planar.

Tabelle 24 Geometrie des Übergangszustandes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2N) [Å]	1.502	1.488	1.505
d(2N-3N) [Å]	1.731	1.719	1.621
d(3N-4S) [Å]	1.510	1.490	1.521
d(4S-5Cl) [Å]	2.074	2.038	2.034
∠ (1S,2N,3N) [°]	120.7	120.9	129.1
∠ (2N,3N,4S) [°]	122.5	123.4	123.7
∠ (3N,4S,5Cl) [°]	113.9	114.4	113.9

∠ (1S,2N,3N,4S) [°]	144.7	141.2	135.2
∠ (2N,3N,4S,5Cl) [°]	-36.5	-35.1	-49.4
$\tilde{\nu}$ (imaginär) [cm^{-1}]	-457	-464	-702
abs. Energie [H]	-1365.61454	-1365.77170	-1363,63698

Abbildung 15 zeigt die B3LYP/6-31G(d)-Struktur des Übergangszustandes für die Ausbildung bzw. die Lösung der kovalenten NN-Bindung. Da kein besonderer Unterschied zwischen dieser Struktur und den Strukturen besteht, die mit MP2/6-31G(d) und B3LYP/6-311+G(3df) erhalten werden, wird von einer Abbildung dieser Strukturen abgesehen.

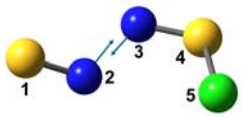


Abbildung 15 Berechnete Struktur des Übergangszustandes (B3LYP/6-31G(d))

In Tabelle 25 sind die Aktivierungsenergien für die Lösung und die Ausbildung der kovalenten NN-Bindung aufgeführt. Man erkennt, dass die Lösung der Bindung, d.h. die Bildung des elektrostatischen NN-Adduktes $[SN\text{-}NSCl]^+$, stärker kinetisch gehemmt ist als deren Ausbildung, also die Entstehung des kovalenten cis-NN-Adduktes $[SNNSCl]^+$.

$$[SNNSCl]^+ \underset{E_A\,2}{\overset{E_A\,1}{\rightleftharpoons}} [SN\text{-}NSCl]^+$$

Tabelle 25 Kinetik der Reaktionen

Energiebarriere [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Aktivierungsenergie E_A 1	38.6	36.9	46.4
Aktivierungsenergie E_A 2	5.2	5.8	17.2

4.5.6. Reaktion zwischen einem Chloridion und dem S-Atom des kovalenten cis-NN-Adduktes, das den Chlorsubstituenten trägt

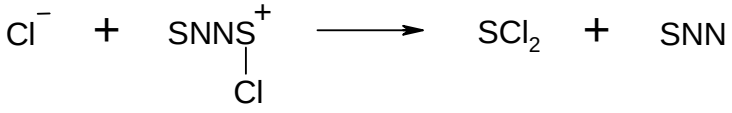


Tabelle 26 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-182.6	-172.2	-177,5
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-182.9	-172.4	-177,4
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-184.7	-174.3	-180,1

Die Reaktion zwischen einem Chloridion und dem S-Atom des kovalenten cis-NN-Adduktes, das den Chlorsubstituenten trägt, ist stark exergonisch ($\Delta_R G << 0$, siehe Tabelle 26) und gleichzeitig stark exotherm ($\Delta_R H << 0$, siehe Tabelle 26). Die Reaktion läuft, thermodynamisch gesehen, freiwillig und, wie Abbildung 16 zeigt, kinetisch ungehemmt ab.

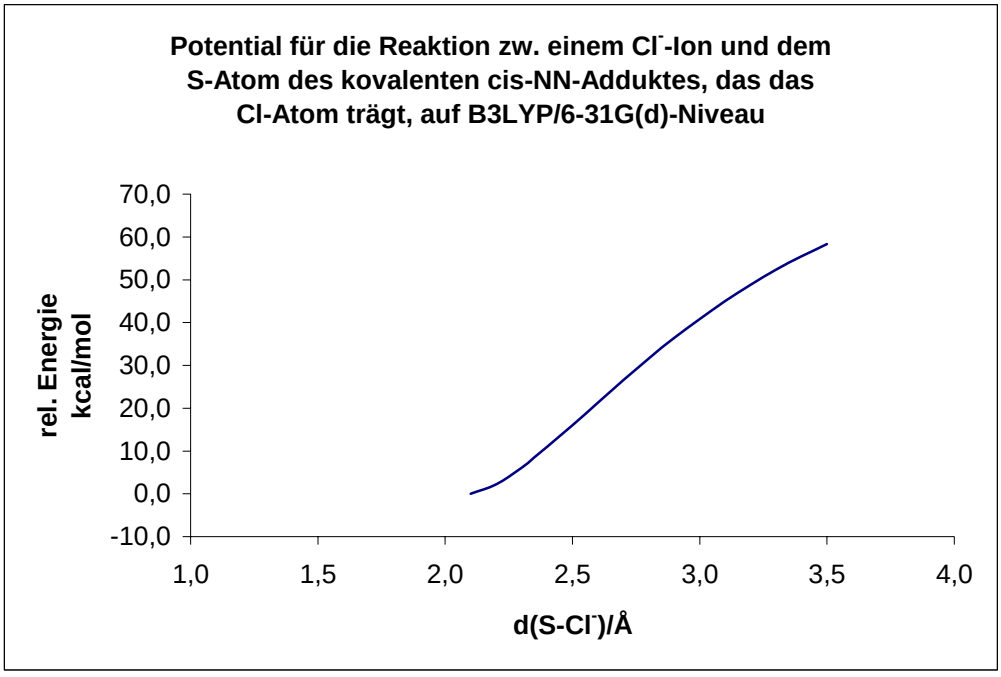


Abbildung 16

Abbildung 16 zeigt ein Potential, in dem kein Übergangszustand erkennbar ist. Als Nullpunkt der Energieskala wird die Summe der abs. Energien der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstrukturen von Schwefeldichlorid SCl_2 und Monoschwefeldinitrid SNN gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

4.5.6.1. Minimumstruktur von Schwefeldichlorid SCl_2

Für das C_{2v}-symmetrische SCl_2-Molekül sind folgende, experimentell bestimmte Parameter bekannt: Beide SCl-Bindungen sind 2.00 Å lang und der ClSCl-Winkel beträgt 102.7°.[21]

Tabelle 27 Geometrie des SCl_2-Moleküls

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(S-Cl) [Å]	2.065	2.037	2.036
∠ (ClSCl) [°]	104.6	104.1	103.3
abs. Energie [H]	-1318.55496	-1318.66885	-1316.81276

Tabelle 28 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom		Bindungsordnung
S	Cl	(S-Cl)
+0.26	-0.13	0.836

Nach Tabelle 28 liegen im SCl_2-Molekül polare, kovalente Bindungen vor, wobei jedes Chloratom die Hälfte der negativen Gesamtladung und das Schwefelatom die gesamte positive Ladung trägt.

4.5.6.2. Minimumstruktur von Monoschwefeldinitrid SNN

Wie unter 3.2.2. bereits erwähnt, weist das SNN-Molekül $C_{\infty v}$-Symmetrie und folgende experimentell ermittelte Parameter auf: Die SN-Bindungslänge beträgt 1.578 Å und die NN-Bin-dung ist 1.139 Å lang.[9,11]

Tabelle 29 Geometrie des SNN-Moleküls

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(S-N) [Å]	1.595	1.582	1.566
d(N-N) [Å]	1.133	1.122	1.174
abs. Energie [H]	-507.66400	-507.73941	-506.83042

Tabelle 30 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom			Bindungsordnung	
1S	2N	3N	(S-N)	(N-N)
+0.11	-0.18	+0.06	0.805	2.321

Rein formal ergibt sich für das SNN eine Valenzformel mit einer Dreifachbindung zwischen den N-Atomen und einer Einfachbindung zwischen dem Atom 2N (Formalladung +1) und dem Atom 1S (Formalladung -1). Dagegen ist nach den Tabellen 29 und 30 die SN-Bindung eine wenig polare, relativ lange Einfachbindung mit umgekehrter Polarität. Die Diskrepanz zwischen Formalladung und Partialladung zeigt, dass die elektronische Struktur des SNN-Moleküls mit einer Valenzstrichformel nur unzureichend beschrieben wird. Die deutlich nie-

drigere Bindungsordnung von 2.321 statt 3.0 für die formale NN-Dreifachbindung kann damit erklärt werden, dass diese Bindung durch Wechselwirkung der antibindenden π^*-Orbitale mit den freien Elektronenpaaren des Schwefels geschwächt ist.

4.5.7. Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein kovalentes cis-NN-Addukt-molekül

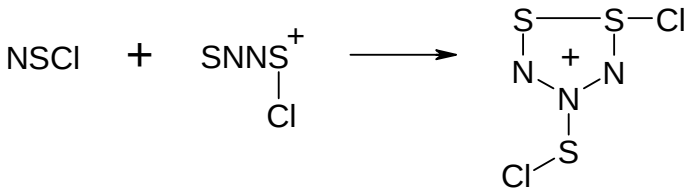


Tabelle 31 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-10.1	-11.4	-4.5
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-10.9	-12.3	-5.1
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	3.4	2.0	8.4

Die [3+2]-Cycloaddition eines kovalenten cis-NN-Adduktmoleküls an ein NSCl-Molekül ist endergonisch ($\Delta_R G > 0$, siehe Tabelle 31), obwohl sie exotherm ist ($\Delta_R H < 0$, siehe Tabelle 31), weil die Ringbildung nicht entropisch begünstigt ist. Thermodynamisch gesehen läuft die Reaktion daher nur unter Energiezufuhr ab, darüber hinaus ist sie kinetisch gehemmt, wie Tabelle 35 in Abschnitt 4.5.7.2. zeigt.

4.5.7.1. Minimumstruktur des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations

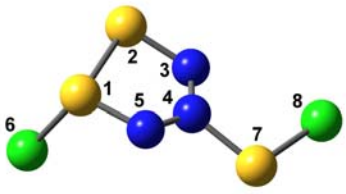


Abbildung 17 Berechnete Minimumstruktur des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations (B3LYP/6-31G(d))

Der 5-Ring in Abbildung 17 weist annähernd die Form eines Briefumschlags auf, wobei die Atome 2S, 3N, 4N und 5N nahezu in einer Ebene liegen und das Atom 1S unter dieser liegt. Der Chlorsubstituent (Atom 6Cl) hängt „axial“ an Atom 1S und zeigt von der Ebene weg. Das Atom 7S liegt in der Ebene und das Atom 8Cl darüber.

Die Minimumstrukturen des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations, die man mit B3LYP/6-311+G(3df) und MP2/6-31G(d) erhält, unterscheiden sich nicht wesentlich von der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur aus Abbildung 17 und werden deshalb nicht gezeigt, zumal das 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkation mit allen drei Methoden in C_1-Symmetrie optimiert wurde und die Geometrien (siehe Tabelle 32) in etwa vergleichbar sind.

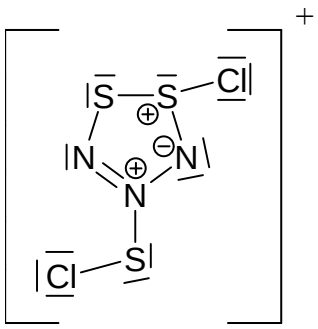
Tabelle 32 Geometrie des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2S) [Å]	2.189	2.162	2.121
d(1S-5N) [Å]	1.622	1.597	1.633
d(2S-3N) [Å]	1.659	1.641	1.651
d(3N-4N) [Å]	1.268	1.261	1.320
d(4N-5N) [Å]	1.354	1.352	1.335
d(1S-6Cl) [Å]	2.123	2.088	2.092
d(4N-7S) [Å]	1.793	1.762	1.775
d(7S-8Cl) [Å]	2.010	1.983	1.991
∠ (1S,2S,3N) [°]	91.8	92.0	94.1
∠ (1S,5N,4N) [°]	113.6	114.1	112.9
∠ (2S,3N,4N) [°]	114.6	114.9	111.6
∠ (2S,1S,5N) [°]	91.9	91.9	92.5
∠ (3N,4N,5N) [°]	125.1	123.9	125.2
∠ (4N,7S,8Cl) [°]	101.2	101.6	100.0
∠ (5N,1S,6Cl) [°]	110.2	110.2	107.6
∠ (5N,4N,7S) [°]	111.0	111.3	112.5
∠ (3N,2S,1S,5N) [°]	13.6	14.3	16.5
∠ (3N,2S,1S,6Cl) [°]	-97.9	-97.0	-92.9
∠ (3N,4N,7S,8Cl) [°]	10.17	7.8	22.5
abs. Energie [H]	-2278.76415	-2279.02402	-2275.49660

Tabelle 33 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom							
1S	2S	3N	4N	5N	6Cl	7S	8Cl
+0.88	+0.55	-0.32	-0.07	-0.52	-0.12	+0.61	-0.01
Bindungsordnung							
(1S-2S)	(1S-5N)	(2S-3N)	(3N-4N)	(4N-5N)	(1S-6Cl)	(4N-7S)	(7S-8Cl)
0.866	0.970	0.854	1.540	0.989	0.805	0.541	0.941

Nach den Tabellen 32 und 33 befinden sich alle Bindungen des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations nahezu im Bereich einer Einfachbindung. Auffallend sind nur die etwas längere und schwächere SN-Bindung - zwischen den Atomen 4N und 7S - und die etwas kürzere Bindung zwischen den Atomen 3N und 4N, die Doppelbindungscharakter besitzt. Dies erklärt auch, warum sich die Atome 2S, 3N, 4N, 5N und 7S nahezu in einer Ebene befinden. Gemäss Tabelle 33 kann man folgende Valenzstrichformel für das 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkation schreiben:



4.5.7.2. Übergangszustand und Energiebarrieren für die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein kovalentes cis-NN-Adduktmolekül

Tabelle 34 Geometrie des Übergangszustandes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2S) [Å]	2.940	2.791	2.955
d(1S-5N) [Å]	1.511	1.488	1.542
d(2S-3N) [Å]	1.563	1.549	1.538
d(3N-4N) [Å]	1.190	1.180	1.251
d(4N-5N) [Å]	1.942	1.996	1.656
d(1S-6Cl) [Å]	2.129	2.102	2.104
d(4N-7S) [Å]	1.724	1.687	1.743
d(7S-8Cl) [Å]	2.024	1.999	2.010
∠ (1S,2S,3N) [°]	76.8	79.5	76.6
∠ (1S,5N,4N) [°]	110.9	109.4	118.3
∠ (2S,3N,4N) [°]	144.2	143.9	139.7
∠ (2S,1S,5N) [°]	90.5	93.3	83.6
∠ (3N,4N,5N) [°]	112.1	108.9	115.0
∠ (4N,7S,8Cl) [°]	103.3	103.7	100.1
∠ (5N,1S,6Cl) [°]	116.1	116.3	114.1
∠ (5N,4N,7S) [°]	108.5	109.7	115.5
∠ (3N,2S,1S,5N) [°]	16.6	16.0	15.4
∠ (3N,2S,1S,6Cl) [°]	-99.6	-100.9	-98.7
∠ (3N,4N,7S,8Cl) [°]	-0.6	-3.4	79.9

$\tilde{\nu}$ (imaginär) [cm^{-1}]	-244	-236	-364
abs. Energie [H]	-2278.73055	-2278.98837	-2275.48208

Abbildung 18 auf der nächsten Seite zeigt die B3LYP/6-31G(d)-Struktur des Übergangszustandes für die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein kovalentes cis-NN-Adduktmolekül. Da der einzige signifikante Unterschied zwischen der MP2-Geometrie und den beiden B3LYP-Geometrien darin besteht, dass sich der (3N,4N,7S,8Cl)-Diederwinkel um rund 80 Grad unterscheidet (vgl. mit Tabelle 34), wird von einer Abbildung der MP2/6-31G(d)- und der B3LYP/6-311+G(3df)-Struktur abgesehen.

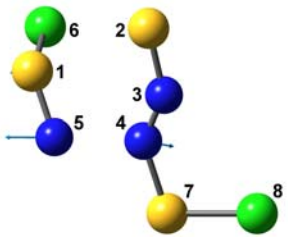


Abbildung 18 Berechnete Struktur des Übergangszustandes (B3LYP/6-31G(d))

In Tabelle 35 sind die Aktivierungsenergien für die Cycloaddition und die Cycloreversion angegeben. Man erkennt, dass die Cycloreversion des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations stärker kinetisch gehemmt ist als die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein kovalentes cis-NN-Adduktmolekül.

Tabelle 35 Kinetik der Cycloaddition und -reversion

Energiebarriere [kcal/mol]	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(3df)	MP2/ 6-31G(d)
Aktivierungsenergie (Cycloreversion)	21.1	22.4	9.1
Aktivierungsenergie (Cycloaddition)	8.7	8.5	3.4

4.5.8. Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein Monoschwefeldinitridmolekül

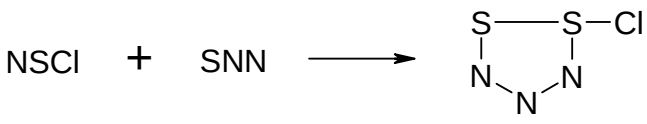


Tabelle 36 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	13.6	14.3	20.2
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	12.9	13.4	19.2
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	24.5	25.4	31.2

Die [3+2]-Cycloaddition eines Monoschwefeldinitridmoleküls an ein NSCl-Molekül ist endergonisch ($\Delta_R G > 0$, siehe Tabelle 36) und gleichzeitig endotherm ($\Delta_R H > 0$, siehe Tabelle 36). Thermodynamisch gesehen läuft die Reaktion daher nur unter Energiezufuhr ab, darüber hinaus ist sie kinetisch gehemmt, wie Tabelle 40 in Abschnitt 4.5.8.2. zeigt.

4.5.8.1. Minimumstruktur des 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazols

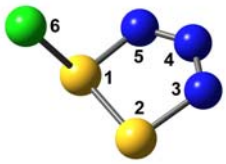


Abbildung 19 Berechnete Minimumstruktur des 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazols (B3LYP/6-31G(d))

Der 5-Ring in Abbildung 19 besitzt annähernd die Form eines Briefumschlags, wobei die Atome 2S, 3N, 4N und 5N nahezu in einer Ebene liegen und das Atom 1S über dieser liegt. Der Chlorsubstituent (Atom 6Cl) sitzt „axial“ an Atom 1S und zeigt von der Ebene weg.

Das 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazolmolekül wurde mit allen drei Methoden in C_1-Symmetrie optimiert und die erhaltenen Geometrien (siehe Tabelle 37) sind in etwa vergleichbar, deshalb werden die B3LYP/6-311+G(3df)- und die MP2/6-31G(d)-Minimumstruktur nicht abgebildet.

Tabelle 37 Geometrie des 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazols

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2S) [Å]	2.032	2.035	2.044
d(1S-5N) [Å]	1.698	1.635	1.645
d(2S-3N) [Å]	1.792	1.731	1.683
d(3N-4N) [Å]	1.250	1.248	1.300
d(4N-5N) [Å]	1.310	1.325	1.335
d(1S-6Cl) [Å]	2.273	2.234	2.379
∠ (1S,2S,3N) [°]	92.9	92.7	94.0
∠ (1S,5N,4N) [°]	113.5	115.4	116.7
∠ (2S,3N,4N) [°]	112.0	114.0	115.5
∠ (2S,1S,5N) [°]	94.7	94.2	93.6

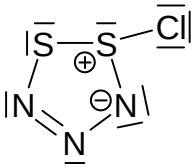
∠ (3N,4N,5N) [°]	125.8	122.4	119.3
∠ (5N,1S,6Cl) [°]	106.4	107.7	110.2
∠ (3N,2S,1S,5N) [°]	8.2	9.2	7.5
∠ (3N,2S,1S,6Cl) [°]	-100.8	-100.6	-104.5
abs. Energie [H]	-1420.71247	-1420.89012	-1418.57737

Tabelle 38 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom					
1S	2S	3N	4N	5N	6Cl
+0.71	+0.32	-0.31	+0.07	-0.47	-0.32
Bindungsordnung					
(1S-2S)	(1S-5N)	(2S-3N)	(3N-4N)	(4N-5N)	(1S-6Cl)
1.088	0.987	0.892	1.761	1.192	0.643

Nach der Tabelle 37 auf der vorhergehenden Seite und der Tabelle 38 befinden sich alle Bindungen des 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazols nahezu im Bereich einer Einfachbindung. Nur die relativ kurze Bindung zwischen den Atomen 3N und 4N hat Doppelbindungscharakter, dass erklärt auch, warum sich die Atome 2S, 3N, 4N und 5N nahezu in einer Ebene befinden.

Gemäss Tabelle 38 kann man folgende Valenzstrichformel für das 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol aufstellen:



4.5.8.2. Übergangszustand und Energiebarrieren für die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein Monoschwefeldinitridmolekül

Tabelle 39 Geometrie des Übergangszustandes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2S) [Å]	2.486	2.422	2.324
d(1S-5N) [Å]	1.528	1.505	1.552
d(2S-3N) [Å]	1.613	1.600	1.610
d(3N-4N) [Å]	1.197	1.185	1.254
d(4N-5N) [Å]	1.682	1.713	1.524
d(1S-6Cl) [Å]	2.262	2.228	2.293
∠ (1S,2S,3N) [°]	83.5	84.6	87.1
∠ (1S,5N,4N) [°]	117.0	115.6	119.1
∠ (2S,3N,4N) [°]	136.0	135.7	129.0
∠ (2S,1S,5N) [°]	92.3	93.6	91.9

∠ (3N,4N,5N) [°]	110.0	109.0	111.7
∠ (5N,1S,6Cl) [°]	115.2	114.9	114.4
∠ (3N,2S,1S,5N) [°]	8.1	8.8	7.3
∠ (3N,2S,1S,6Cl) [°]	-107.7	-106.9	-107.7
$\tilde{\nu}$ (imaginär) [cm^{-1}]	-374	-383	-504
abs. Energie [H]	-1420.69803	-1420.87571	-1418.57031

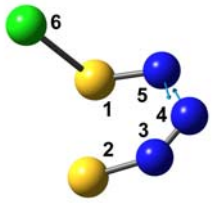


Abbildung 20 Berechnete Struktur des Übergangszustandes (B3LYP/6-31G(d))

Abbildung 20 zeigt die B3LYP/6-31G(d)-Struktur des Übergangszustandes für die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein Monoschwefeldinitridmolekül. Von einer Abbildung der MP2/6-31G(d)- und der B3LYP/6-311+G(3df)-Struktur wird abgesehen, weil die Geometrien des Übergangszustandes (siehe Tabelle 39) bei allen drei Methoden relativ gut übereinstimmen.

In Tabelle 40 sind die Aktivierungsenergien für die Cycloaddition und die Cycloreversion angegeben. Man erkennt, dass die Cycloaddition eines NSCl-Moleküls an ein Monoschwefeldinitridmolekül stärker kinetisch gehemmt ist als die Cycloreversion des 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazols.

Tabelle 40 Kinetik der Cycloaddition und -reversion

Energiebarriere [kcal/mol]	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(3df)	MP2/ 6-31G(d)
Aktivierungsenergie (Cycloreversion)	9.1	9.0	4.4
Aktivierungsenergie (Cycloaddition)	21.5	22.0	23.0

4.5.9. Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül

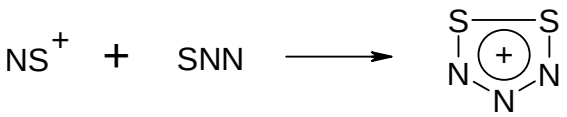


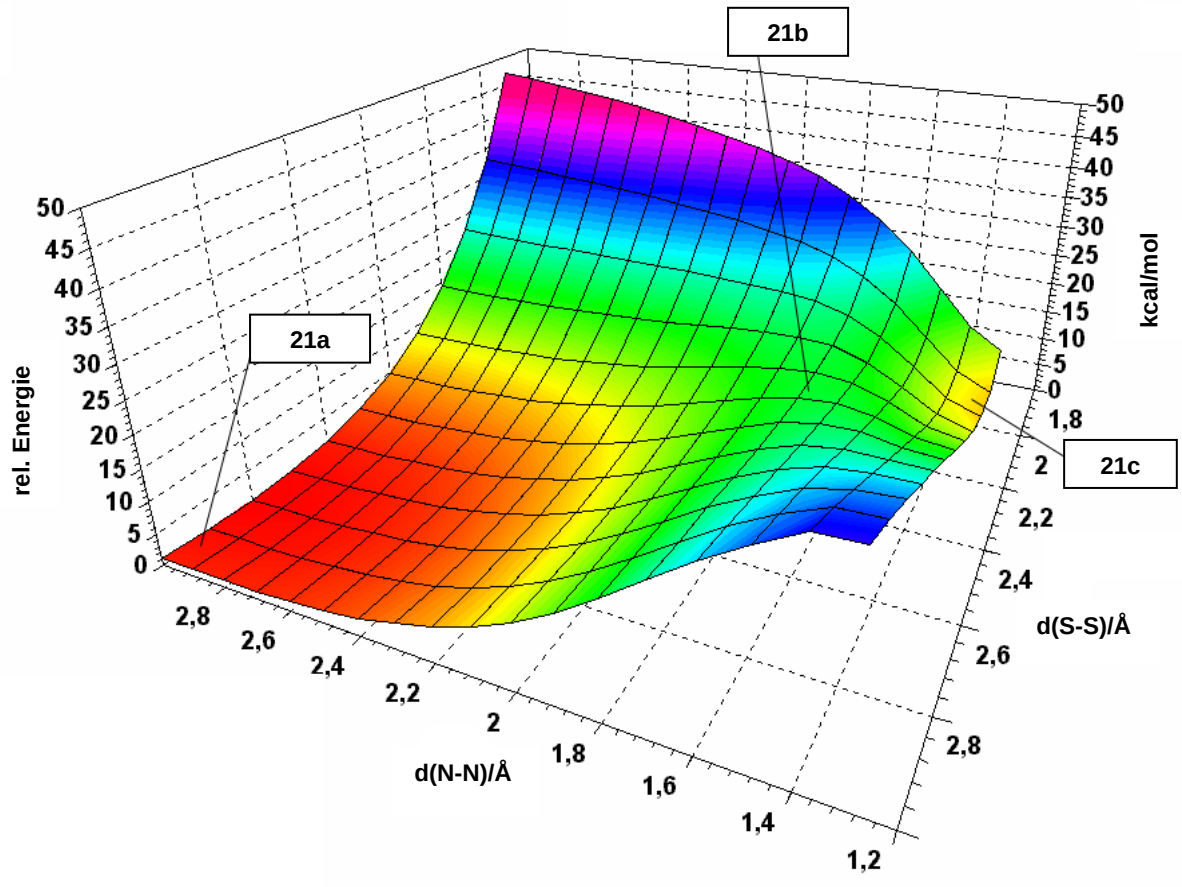
Tabelle 41 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

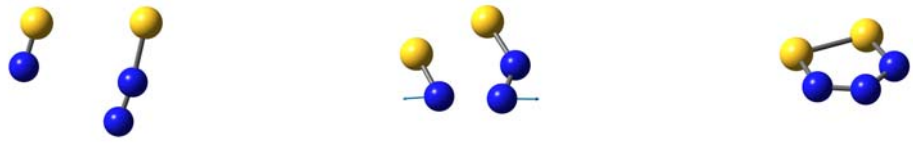
Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)

Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-12.8	-16.8	6.0
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-14.1	-18.1	4.8
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-2.9	-7.2	15.4

Mit B3LYP/6-31G(d) und B3LYP/6-311+G(3df) ergibt sich für die [3+2]-Cycloaddition eines Monoschwefeldinitridmoleküls an ein Thiazylkation ein schwach exergonischer ($\Delta_R G < 0$, siehe Tabelle 41) und gleichzeitig exothermer ($\Delta_R H < 0$, siehe Tabelle 41) Reaktionverlauf, dagegen ist dieser bei MP2/6-31G(d) endergonisch ($\Delta_R G > 0$, siehe Tabelle 41) und gleichzeitig schwach endotherm ($\Delta_R H > 0$, siehe Tabelle 41). Thermodynamisch gesehen läuft die Reaktion daher bei B3LYP/6-31G(d) und B3LYP/6-311+G(3df) freiwillig und bei MP2/6-31G(d) nur unter Energiezufuhr ab. Darüber hinaus ist die Cycloaddition kinetisch gehemmt, wie Abbildung 21 und Tabelle 45 in Abschnitt 4.5.9.2. zeigen.

Potentialfläche für die Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül auf MP2/6-31G(d)-Niveau





21a 21b 21c

Abbildung 21 und Abbildungen 21a – 21c Verlauf der Cycloaddition (MP2/6-31G(d))

Abbildung 21 zeigt eine Potentialfläche, die den Verlauf der Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül wiedergibt. Als Nullpunkt der Energieskala wird die Summe der abs. Energien der MP2/6-31G(d)-Minimumstrukturen von Monoschwefeldinitrid SNN (siehe Abschnitt 4.5.6.2.) und einem Thiazylkation NS^+ (siehe Abschnitt 4.5.1.2.) gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.
In Abbildung 21a sieht man die beiden Edukte der Cycloaddition, ein Monoschwefeldinitridmolekül und ein Thiazylkation. Abbildung 21b zeigt den Übergangszustand der Cycloaddition und Abbildung 21c das Produkt, das 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation.

4.5.9.1. Minimumstruktur des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations

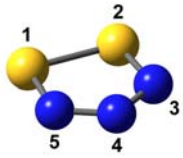


Abbildung 22 Berechnete Minimumstruktur des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations (B3LYP/6-31G(d))

Der 5-Ring in Abbildung 22 ist planar. Das 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation wurde mit allen drei Methoden in C_{2v}-Symmetrie optimiert und die erhaltenen Geometrien (siehe Tabelle 42) sind in etwa vergleichbar, deshalb werden die B3LYP/6-311+G(3df)- und die MP2/6-31G(d)-Minimumstruktur nicht abgebildet.
Die experimentell bestimmten und die mit B3LYP berechneten Daten zu Geometrie und Bindung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations in den Tabellen 42 und 43, wurden bereits von A. Schulz et al. veröffentlicht.[1]

Tabelle 42 Geometrie des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations

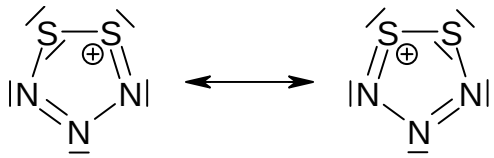
Parameter	Experiment (gemittelt)	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(3df)	MP2/ 6-31G(d)
d(1S-2S) [Å]	2.023	2.051	2.026	1.945
d(1S-5N) = d(2S-3N) [Å]	1.583	1.641	1.622	1.823
d(3N-4N) = d(4N-5N) [Å]	1.336	1.303	1.297	1.270
∠ (1S,2S,3N) = ∠ (2S,1S,5N) [°]	95.4	93.3	93.6	95.5
∠ (1S,5N,4N) = ∠ (2S,3N,4N) [°]	114.5	117.4	117.3	109.8
∠ (3N,4N,5N) [°]	119.9	118.6	118.3	129.3

abs. Energie [H]	-	-960.21310	-960.35177	-958.69608

Tabelle 43 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom					Bindungsordnung				
1S	2S	3N	4N	5N	(1S-2S)	(1S-5N)	(2S-3N)	(3N-4N)	(4N-5N)
+0.73	+0.73	-0.28	+0.10	-0.28	1.126	0.994	1.297	1.308	1.652

Für das 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation, formal ein 6π Hückel-Aromat, können gemäss Tabelle 43 folgende mesomere Grenzformeln geschrieben werden:



4.5.9.2. Übergangszustand, Energiebarrieren und Grenzorbitalbetrachtung für die Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül

Der Übergangszustand, der bei der Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül auftritt, ist planar.

Tabelle 44 Geometrie des planaren Übergangszustandes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(1S-2S) [Å]	2.310	2.261	2.269
d(1S-5N) [Å]	1.521	1.503	1.533
d(2S-3N) [Å]	1.605	1.597	1.578
d(3N-4N) [Å]	1.199	1.187	1.233
d(4N-5N) [Å]	1.689	1.708	1.605
∠ (1S,2S,3N) [°]	86.1	86.7	86.7
∠ (1S,5N,4N) [°]	114.8	113.5	115.0
∠ (2S,3N,4N) [°]	134.4	134.1	132.3
∠ (2S,1S,5N) [°]	96.1	97.4	95.9
∠ (3N,4N,5N) [°]	108.6	108.2	110.1
$\tilde{\nu}$ (imaginär) [cm^{-1}]	-471	-470	-691
abs. Energie [H]	-960.18264	-960.31305	-958.67252

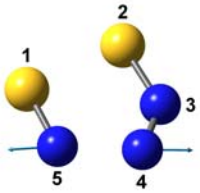


Abbildung 23 Berechnete Struktur des Übergangszustandes (B3LYP/6-31G(d))

Abbildung 23 zeigt die B3LYP/6-31G(d)-Struktur des Übergangszustandes für die Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül. Von einer Abbildung der MP2/6-31G(d)- und der B3LYP/6-311+G(3df)-Struktur wird abgesehen, weil die Geometrien des Übergangszustandes (siehe Tabelle 44) bei allen drei Methoden gut vergleichbar sind.

Tabelle 45 Kinetik der Cycloaddition und -reversion

Energiebarriere [kcal/mol]	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-311+G(3df)	MP2/ 6-31G(d)
Aktivierungsenergie (Cycloreversion)	19.1	24.3	14.8
Aktivierungsenergie (Cycloaddition)	4.7	5.8	18.5

In Tabelle 45 sind die Aktivierungsenergien für die Cycloaddition und die Cycloreversion angegeben. Man erkennt, dass bei B3LYP/6-31G(d) und bei B3LYP/6-311+G(3df) die Cycloreversion des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations stärker kinetisch gehemmt ist als die Cycloaddition eines Thiazylkations an ein Monoschwefeldinitridmolekül. Dagegen ist bei MP2/6-31G(d) die Cycloaddition stärker kinetisch gehemmt als die Cycloreversion.

Die Reaktion eines Monoschwefeldinitridmoleküls mit einem Thiazylkation repräsentiert den Prototyp für die zwei anderen [3+2]-Cycloadditionen, die in dieser Arbeit in den Abschnitten 4.5.7. und 4.5.8. betrachtet werden.

Ähnliche Reaktionen, bei denen ebenfalls fünfgliedrige Ringe gebildet werden, sind aus der organischen Chemie bekannt, zum Beispiel die Reaktion eines Allylanions mit einem Alken. Solche konzertiert ablaufenden, pericyclischen Reaktionen gehorchen den Woodward-Hoffmann-Regeln, sie sind suprafacial. Darüber hinaus ist es in der organischen Chemie gebräuchlich, dass man Vorhersagen über die Regioselektivität bei Cycloadditionen aufgrund der quali-tativen Betrachtung der Grösse der Grenzorbitallappen von den beteiligten Reaktanden trifft. Dabei ist zu berücksichtigen, dass man für den elektronenreichen Reaktionsteilnehmer das HOMO (= höchstes, besetztes Molekülorbital) und für den elektronenarmen Reaktionspartner das LUMO (= niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital) wählt.[22]

Aufgrunddessen werden in Abbildung 24 das HOMO des Monoschwefeldinitrids SNN und das LUMO des Thiazylkations NS^+ gezeigt.

HOMO des SNN

LUMO des NS^+

Abbildung 24 Berechnete Grenzorbitale (B3LYP/6-31G(d))

In Abbildung 25 ist das HOMO des Übergangszustandes zu sehen, das aus der Überlappung der beiden Grenzorbitale von Abbildung 24 resultiert.

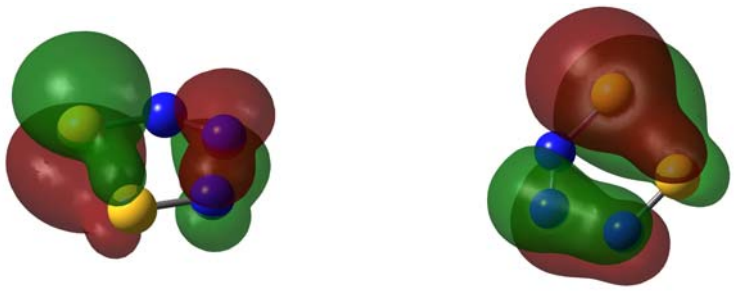


Abbildung 25 HOMO des Übergangszustandes in verschiedenen Perspektiven (B3LYP/6-31G(d))

In den Abbildungen 24 und 25 ist zu erkennen, dass die Überlappung der Grenzorbitale relativ günstig ist, wenn die Orbitallappen der elementgleichen Atome miteinander wechselwirken. Man kann daher, in Analogie zur organischen Chemie, die Vorhersage machen, dass die Bil-dung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations gegenüber der Bildung des isomeren 1,3-Dithia-2,4,5-triazoliumkations bei dieser [3+2]-Cycloaddition bevorzugt ist.

4.5.10. Abdissoziation des Cl-Substituenten vom 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol

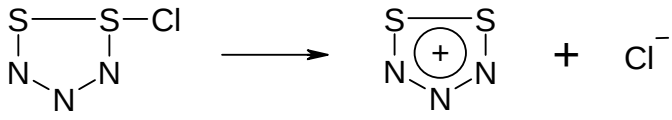


Tabelle 46 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	154.8	146.8	143.1
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	154.8	147.0	143.5
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	148.1	139.5	135.9

Die Abdissoziation des Chlorsubstituenten vom 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol ist stark endergonisch ($\Delta_R G >> 0$, siehe Tabelle 46) und gleichzeitig stark endotherm ($\Delta_R H >> 0$, siehe

Tabelle 46), d.h. bei der Reaktion spielt die Entropie nur eine untergordnete Rolle, obwohl aus einem Teilchen, entropisch günstig, zwei Teilchen entstehen. Die Reaktion läuft daher nur unter starker Energiezufuhr ab, wie es auch Abbildung 26 auf der nächsten Seite veranschaulicht.

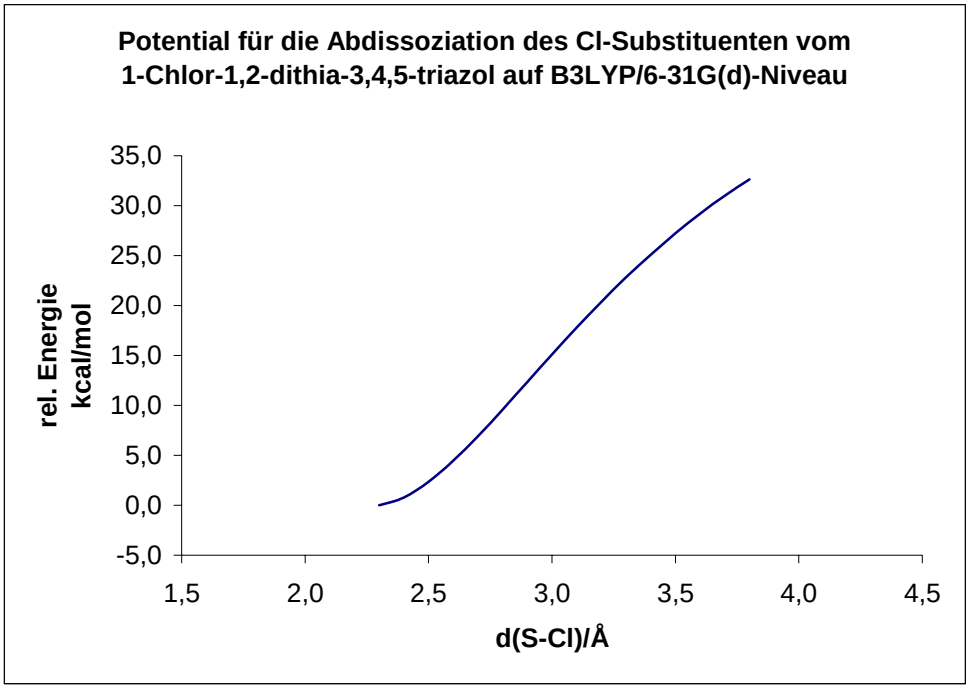


Abbildung 26

Abbildung 26 zeigt ein Potential, das für eine Dissoziationsreaktion typisch ist. Ein Übergangszustand ist nicht erkennbar. Die abs. Energie der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur von 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol (siehe Abschnitt 4.5.8.1.) wird als Nullpunkt der Energieskala gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

4.5.11. Reaktion zwischen einem Cl^--Ion und dem Chlorsulfenylrest des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations

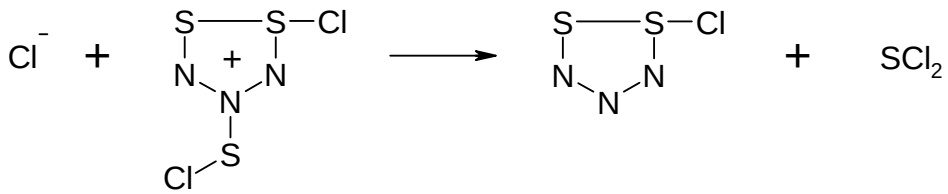


Tabelle 47 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-159.0	-146.5	-152.8

Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-159.1	-146.7	-153.1
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-163.6	-151.0	-157.2

Die Reaktion zwischen einem Chloridion und dem Chlorsulfenylrest des 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkations ist stark exergonisch ($\Delta_R G << 0$, siehe Tabelle 47) und gleichzeitig stark exotherm ($\Delta_R H << 0$, siehe Tabelle 47). Die Reaktion läuft, thermodynamisch gesehen, freiwillig und, wie Abbildung 27 zeigt, kinetisch ungehemmt ab.

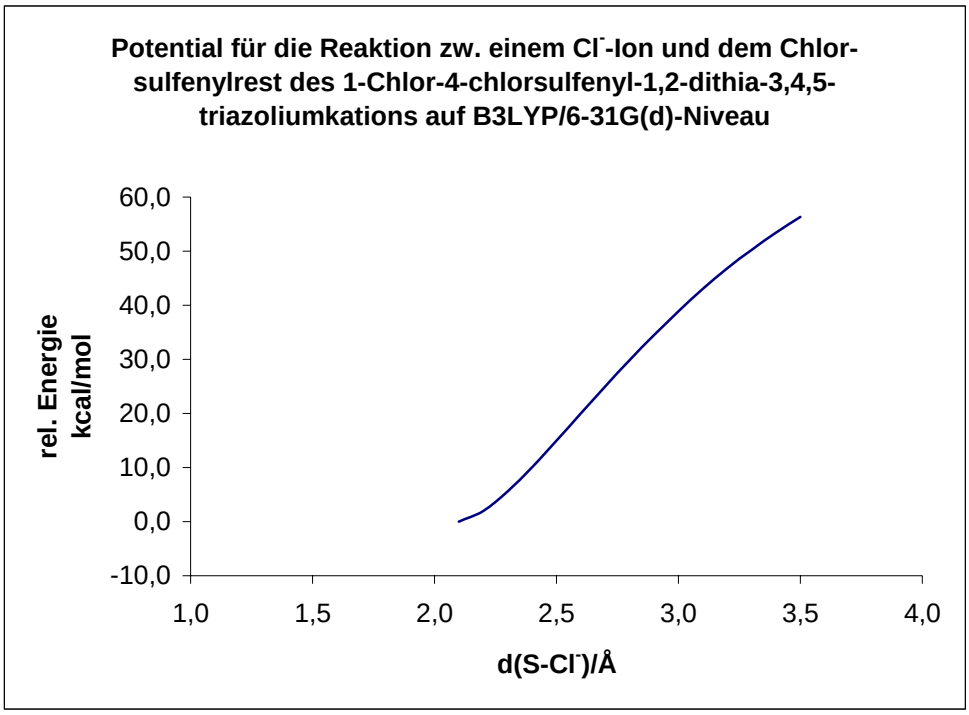


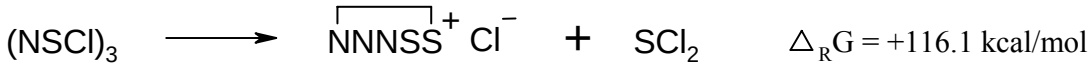
Abbildung 27

Abbildung 27 zeigt ein Potential, in dem kein Übergangszustand erkennbar ist. Als Nullpunkt der Energieskala wird die Summe der abs. Energien der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstrukturen von Schwefeldichlorid (siehe Abschnitt 4.5.6.1.) und 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol (siehe Abschnitt 4.5.8.1.) gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

4.6. Diskussion der Ergebnisse von 4.5. in Verbindung mit den Ergebnissen von 4.4.

In Abbildung 28 ist der in den Kapiteln 4.4. und 4.5. untersuchte Reaktionsweg schematisch dargestellt. Der dazugehörige Verlauf der Freien Enthalpie auf B3LYP/6-311+G(3d,f)-Niveau wird in Abbildung 29 gezeigt. In beiden Abbildungen sind zwei mögliche Abzweigungen und eine (rechnerische) Modifizierung farblich hervorgehoben.

Die allgemeine Gleichung lautet auf B3LYP/6-311+G(3d,f)-Niveau:



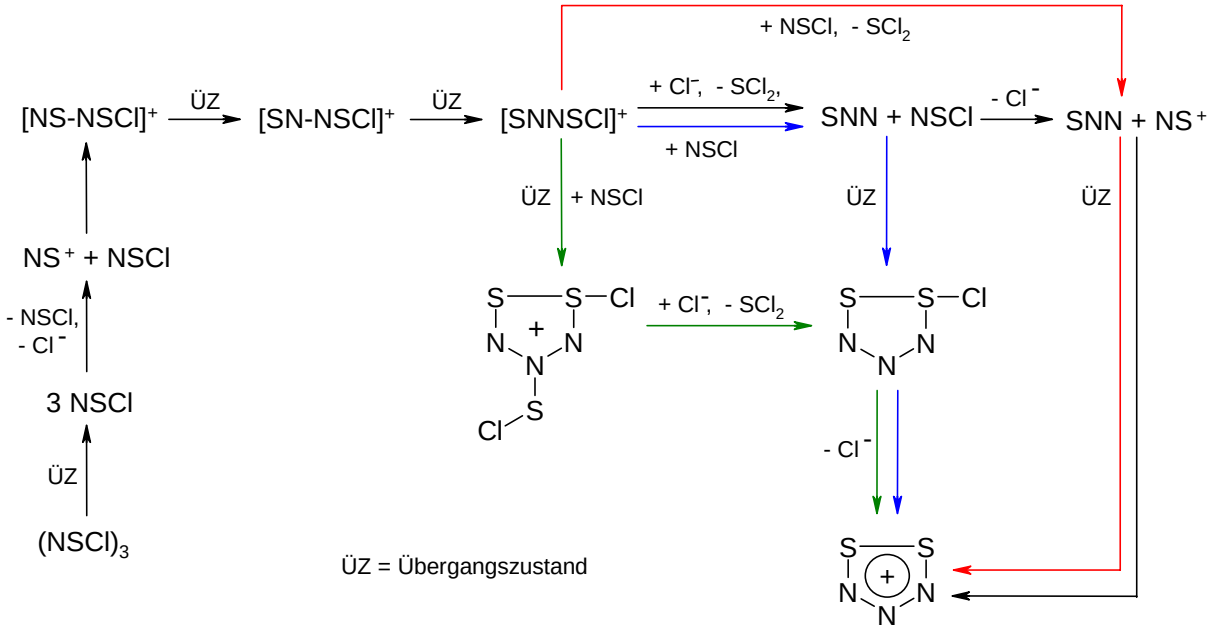


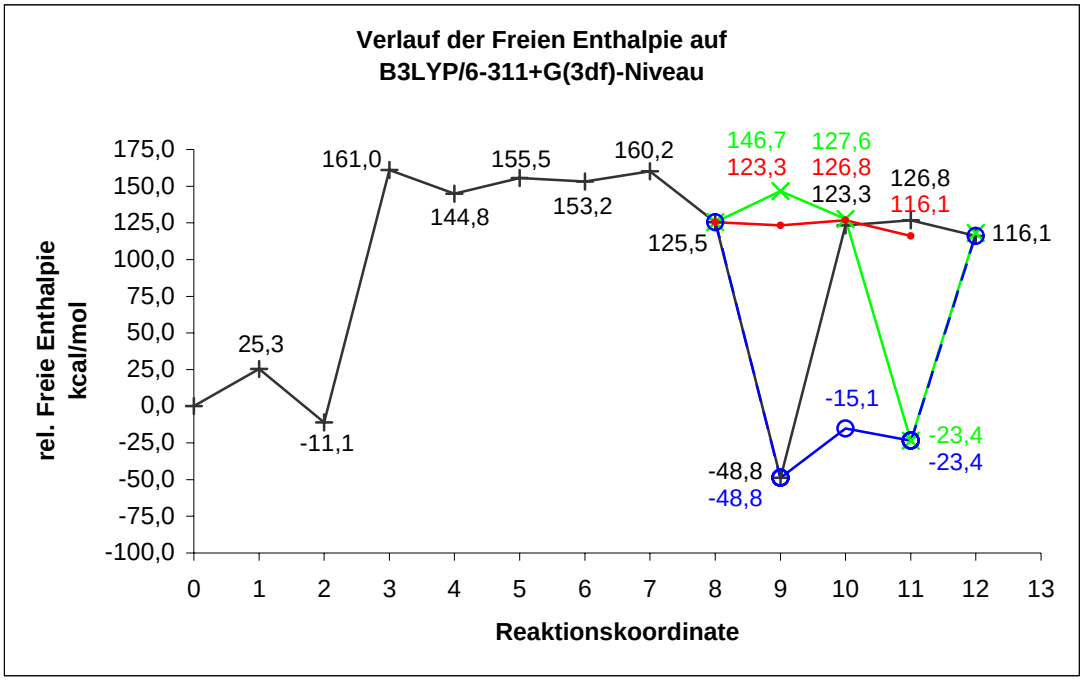
Abbildung 28 Reaktionsschema

Der **Reaktionsweg** (schwarze Pfeile, Abb. 28) beginnt mit der Dissoziation des trimeren Thiazylchlorids $(NSCl)_3$, dessen absoluter Freier Enthalpiewert auf B3LYP/6-311+G(3d,f)-Niveau den Nullpunkt der Enthalpieskala in Abbildung 29 markiert, zu dem alle anderen Wer-te relativ angegeben werden. Die Dissoziation von $(NSCl)_3$ geschieht über einen Übergangs-zustand, der mit einem relativen Freien Enthalpiewert (ΔG-Wert) von 25.3 kcal/mol leicht erreichbar ist. Ausserdem ist die Bildung der drei NSCl-Moleküle exergonisch mit einem Enthalpiegewinn von ΔG = -11.1 kcal/mol.

Danach spaltet sich ein NSCl-Molekül in ein Chloridion und ein Thiazylkation auf, was in der Gasphase mit dem großen Enthalpieaufwand von ΔG = +172.1 kcal/mol verbunden ist. Das entstandene NS^+-Kation assoziiert sich mit einem Enthalpiegewinn von ΔG = -16.2 kcal/mol an ein NSCl-Molekül, dabei entsteht das lockere, elektrostatische SN-Addukt $[NS\text{-}NSCl]^+$. Unter geringer Enthalpiezufuhr (ΔG = +10.7 kcal/mol), zum Erreichen des Übergangszustan-des, lagert sich das SN-Addukt zum elektrostatischen NN-Addukt $[SN\text{-}NSCl]^+$ um, wobei ein sehr kleiner Enthalpiegewinn von ΔG = -2.3 kcal/mol resultiert. Das lockere, elektrostatische NN-Addukt wandelt sich mit geringer Aktivierungsenthalpie (ΔG = +7.0 kcal/mol) über einen

Übergangszustand zum energetisch günstigeren, kovalenten cis-NN-Addukt $[SNNSCl]^+$ um, dabei wird ein Enthalpiegewinn von ΔG = -34.7 kcal/mol erzielt.

Von dem kovalenten cis-NN-Addukt ausgehend ist eine (rechnerische) Modifizierung (rote Pfeile, Abb. 28) des Reaktionsweges (schwarze Pfeile, Abb. 28) denkbar und sind zwei Abzweigungen (grüne und blaue Pfeile, Abb. 28) vom Reaktionsweg möglich, welche im einzelnen diskutiert werden nach Einschub von Abbildung 29, die den Verlauf der Freien Enthalpie bei allen Möglichkeiten wiedergibt, und der weiteren Besprechung des Reaktionsweges.



Die jeweiligen Punkte auf dem Graphen beinhalten die Summe der einzelnen, abs. Freien Enthalpien der beteiligten Teilchen, welche in der unteren Tabelle aufgelistet sind, relativ zum Nullpunkt der Energieskala (abs. Freie Enthalpie von $(NSCl)_3$).

Reaktionsweg				Modifizierung	
Punkt	Teilchen	Punkt	Teilchen	Punkt	Teilchen
0	$(NSCl)_3$	8	$[SNNSCl]^+ + Cl^- + NSCl$	8	$[SNNSCl]^+ + Cl^- + NSCl$
1	ÜZ	9	$SNN + SCl_2 + NSCl$	9	$SNN + SCl_2 + Cl^- + NS^+$
2	3 NSCl	10	$SNN + SCl_2 + Cl^- + NS^+$	10	$ÜZ^+ + Cl^- + SCl_2$
3	$NS^+ + Cl^- + 2$ NSCl	11	$ÜZ^+ + Cl^- + SCl_2$	11	$[S_2N_3]^+ + Cl^- + SCl_2$
4	$[NS\text{-}NSCl]^+ + Cl^- + NSCl$	12	$[S_2N_3]^+ + Cl^- + SCl_2$		
5	$ÜZ^+ + Cl^- + NSCl$				
6	$[SN\text{-}NSCl]^+ + Cl^- + NSCl$				
7	$ÜZ^+ + Cl^- + NSCl$				

1. Abzweigung		2. Abzweigung	
Punkt	Teilchen	Punkt	Teilchen
8	$[SNNSCl]^+ + Cl^- + NSCl$	8	$[SNNSCl]^+ + Cl^- + NSCl$
9	$ÜZ^+ + Cl^-$	9	$SNN + SCl_2 + NSCl$

10	$[ClS_2N_3SCl]^+ + Cl^-$	10	ÜZ + SCl_2
11	$ClS_2N_3 + SCl_2$	11	$ClS_2N_3 + SCl_2$
12	$[S_2N_3]^+ + Cl^- + SCl_2$	12	$[S_2N_3]^+ + Cl^- + SCl_2$

Abbildung 29 mit Tabelle

Im weiteren Verlauf des Reaktionsweges liefert der barrierefreie Angriff eines Chloridions am S-Atom des kovalenten cis-NN-Adduktes $[SNNSCl]^+$, das den Chlorsubstituenten trägt, ein SCl_2- und ein SNN-Molekül. Mit einem Enthalpiegewinn von ΔG = -174.3 kcal/mol ist dieser Reaktionsschritt stark exergonisch.
Danach ist die Aufspaltung eines weiteren NSCl-Moleküls in ein Chloridion und ein Thiazylkation nötig, dieser Vorgang ist, wie bereits erwähnt, in der Gasphase mit dem Enthalpieaufwand von ΔG = +172.1 kcal/mol verbunden und damit stark endergonisch.
Nun erfolgt die [3+2]-Cycloaddition von SNN und NS^+ über einen Übergangszustand mit der geringen Aktivierungsenthalpie von ΔG = +3.5 kcal/mol. Dieser letzte Reaktionsschritt ist mit einem Enthalpiegewinn von ΔG = -7.2 kcal/mol leicht exergonisch.

Für den obigen, weiteren Verlauf des Reaktionsweges ist unter der Annahme, dass ein NSCl-Molekül einen Chlorid-Donator darstellt, eine (rechnerische) **Modifizierung** denkbar. Dabei geht man davon aus, dass ein NSCl-Molekül mit seinem Cl-Atom barrierefrei am S-Atom des kovalenten cis-NN-Adduktes $[SNNSCl]^+$ angreift, das den Chlorsubstituenten trägt, und damit gleichzeitig ein Thiazylkation, ein SCl_2- und ein SNN-Molekül gebildet werden.
Aufgrunddessen werden zwei enthalpisch „extreme“ Vorgänge eingespart und man erhält einen leicht exergonischen Reaktionsschritt, mit einem rechnerischen Enthalpiegewinn von ΔG = -2.2 kcal/mol. Danach erfolgt die [3+2]-Cycloaddition von SNN mit NS^+ wie oben beschrieben und man erhält das 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkation $[S_2N_3]^+$ einen Schritt früher als beim Reaktionsweg, in Abbildung 29 bei Punkt 11 auf der Reaktionskoordinate.

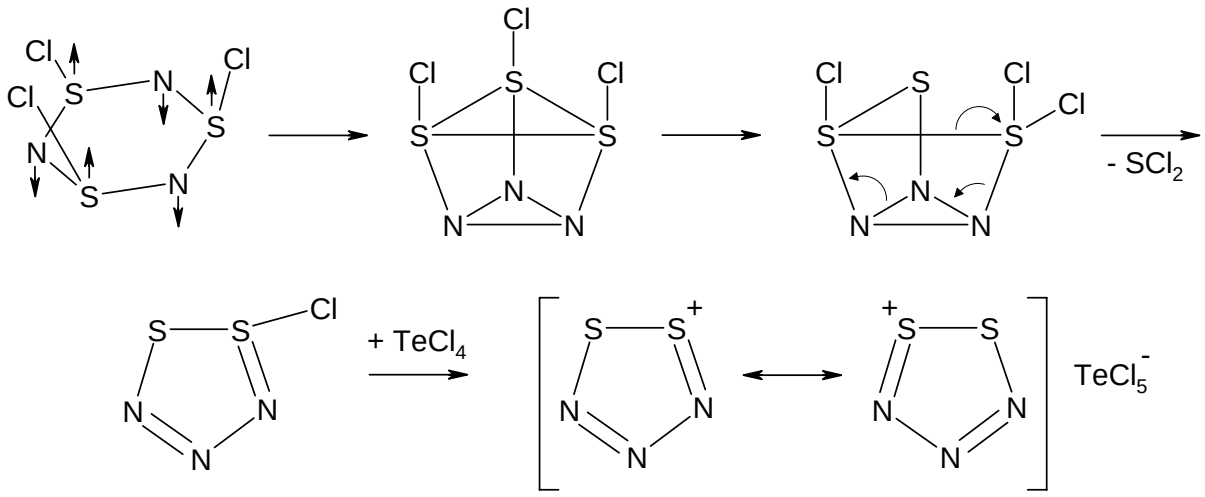
Zu Beginn der **1. Abzweigung** vom Reaktionsweg wird an das kovalente cis-NN-Addukt $[SNNSCl]^+$ ein NSCl-Molekül in einer [3+2]-Cycloaddition angelagert. Dieser Reaktionsschritt geht mit der Aktivierungsenthalpie von ΔG = +21.2 kcal/mol über einen Übergangszustand und ist mit einer Enthalpiebilanz von ΔG = +2.1 kcal/mol nur leicht endergonisch.
Der nun erfolgende barrierefreie Angriff des Chloridions am S-Atom des Chlorsulfenylrestes vom 1-Chlor-4-chlorsulfenyl-1,2-dithia-3,4,5-triazoliumkation und die damit verbundene Abspaltung von SCl_2 ist mit einem Enthalpiegewinn von ΔG = -151.0 kcal/mol stark exergonisch. Der letzte Reaktionsschritt der 1. Abzweigung, die barrierefreie Abtrennung eines

Chloridions vom 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol, ist stark endergonisch mit einem Enthalpieaufwand von ΔG = +139.5 kcal/mol.

Die **2. Abzweigung** beginnt wie der obige, weitere Verlauf des Reaktionsweges mit dem barrierefreien Angriff eines Chloridions am S-Atom des kovalenten cis-NN-Adduktes, das den Chlorsubstituenten trägt. Dieser Reaktionsschritt, bei dem ein SCl_2- und ein SNN-Molekül entstehen, ist mit einem Enthalpiegewinn von ΔG = -174.3 kcal/mol stark exergonisch.
Danach wird das 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol in einer [3+2]-Cycloaddition aus SNN und NSCl gebildet. Diese Cycloaddition geht über einen Übergangszustand mit der Aktivierungsenthalpie von ΔG = +33.7 kcal/mol und ist nach der Enthalpiebilanz endergonisch mit einem ΔG-Bedarf von +25.4 kcal/mol.
Der letzte Reaktionsschritt der 2. Abzweigung ist, wie bei der 1. Abzweigung, die stark endergonische, barrierefreie Abtrennung eines Chloridions vom 1-Chlor-1,2-dithia-3,4,5-triazol mit einem Enthalpieaufwand von ΔG = +139.5 kcal/mol.

4.7. Alternativer Reaktionsweg?

Von A. Haas wurde folgender Reaktionsweg für die Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations vorgeschlagen [2a]:



4.7.1. Umlagerung des trimeren Thiazylchlorids $(NSCl)_3$

Die Umlagerung des trimeren Thiazylchlorids, siehe nächste Seite, ist endergonisch ($\Delta_R G > 0$, siehe Tabelle 49) und gleichzeitig endotherm ($\Delta_R H > 0$, siehe Tabelle 49), d.h. die Reaktion

läuft nur unter Energiezufuhr ab. Ausserdem ist die Umlagerung des trimeren Thiazylchlorids sehr stark kinetisch gehemmt, wie Abbildung 30 auf der nächsten Seite zeigt.

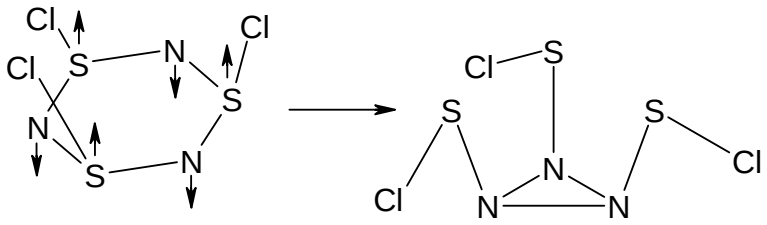


Tabelle 49 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	24.4	25.0
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	25.1	25.6
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	22.7	23.1

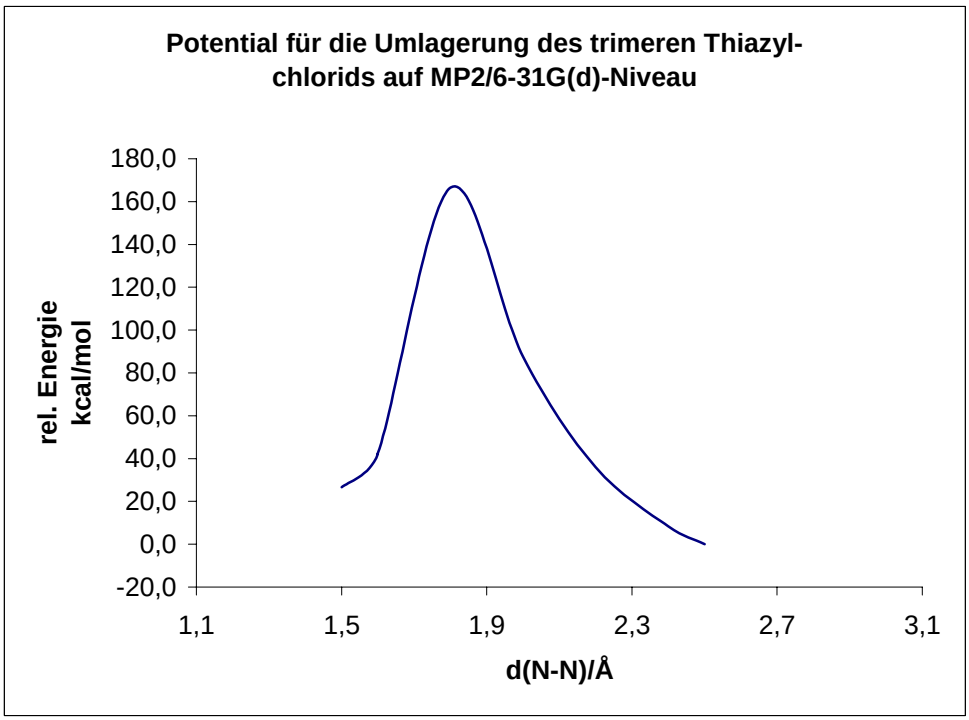


Abbildung 30

Abbildung 30 zeigt ein Potential mit einem Übergangszustand, das für eine Umlagerungsreaktion typisch ist. Als Nullpunkt der Energieskala wird die abs. Energie der MP2/6-31G(d)-Minimumstruktur von trimerem Thiazylchlorid (siehe Abschnitt 4.4.1. in Kapitel 4.4.) gewählt und alle anderen Werte relativ zu dieser angegeben.

Von einer Abbildung des Potentials, das mit B3LYP/6-31G(d) erhalten wurde, wird abgesehen, weil dieses mit dem Potential von Abbildung 30 gut vergleichbar ist. Der Übergangszustand liegt mit MP2/6-31G(d) und B3LYP/6-31G(d) etwa 160 kcal/mol über der Minimumstruktur von trimerem Thiazylchlorid. Er konnte leider nicht genau lokalisiert werden. Aufgrunddessen wurden keine B3LYP/6-311+G(3df)-Rechnungen zu Potential und Übergangszustand angestellt.

4.7.2. Minimumstruktur des Umlagerungsproduktes

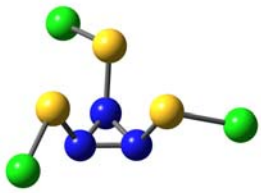


Abbildung 31 Berechnete Minimumstruktur des Umlagerungsproduktes (B3LYP/6-31G(d))

Mit MP2/6-31G(d) und B3LYP/6-311+G(3df) erhält man jeweils eine Minimumstruktur, die wie die B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur in Abbildung 31 aussieht. Diese Minimumstrukturen unterscheiden sich aber von der Struktur, die A. Haas[2a] für das Umlagerungsprodukt postulierte. Die Chloratome liegen nicht über der SSS-Ebene, sondern darunter, und zeigen propellerartig vom Molekülzentrum weg.

Tabelle 50 Geometrie des Umlagerungsproduktes

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(N-N) [Å]	1.463	1.460	1.483
d(N-S) [Å]	1.818	1.784	1.795
d(S-Cl) [Å]	2.061	2.039	2.028
∠ (NNN) [°]	60.0	60.0	60.0
∠ (NNS) [°]	113.9	113.1	113.8
∠ (SNN) [°]	116.8	116.3	117.0
∠ (NSCl) [°]	95.1	95.4	94.4
∠ (SSCl) [°]	111.5	111.7	112.0
∠ (ClSS) [°]	160.3	161.3	159.6
abs. Energie [H]	-2739.17558	-2739.46110	-2735.30440

4.7.3. Vergleich der Ergebnisse von 4.7.1. mit Ergebnissen von 4.4. und Schlussfolgerung

Der erste Schritt im postulierten Reaktionsweg von A. Haas, die Umlagerung des trimeren Thiazylchlorids, ist endergonisch, endotherm und so stark kinetisch gehemmt, dass Bestrahlung mit UV-Licht zur Überwindung der Energiebarriere nötig wäre.
Im Gegensatz dazu ist die Dissoziation des trimeren Thiazylchlorids exergonisch, obwohl sie auch endotherm ist. Ausserdem ist die Dissoziation kinetisch sehr viel weniger gehemmt als die Umlagerung, so dass die Energiebarriere der Dissoziation thermisch sehr leicht überwunden werden kann.

Aufgrund dieser gravierenden Unterschiede macht es keinen Sinn den postulierten Reaktionsweg rechnerisch weiter zu verfolgen, d.h. er stellt keine Alternative zu dem Reaktionsweg dar, der in den Kapiteln 4.4. bis 4.6. besprochen wurde.
Ausserdem liefert A. Haas selbst das beste Argument gegen seinen Reaktionsweg im experimentellen Teil seiner Ausführungen[2a], wenn er schreibt, dass die Reaktionsmischung aus trimerem Thiazylchlorid und Tellurtetrachlorid in Dichlormethan zwei Tage auf 65 °C erhitzt wird. Das bedeutet, wie unter 3.1.2. bereits erwähnt wurde, dass das Dissoziationsgleichgewicht des trimeren Thiazylchlorids weitgehend auf die Seite des monomeren Thiazylchlorids verschoben wird.

4.8. Reaktion des Azidions N_3^- mit dem hypothetischen Dischwefeldikation S_2^{2+}

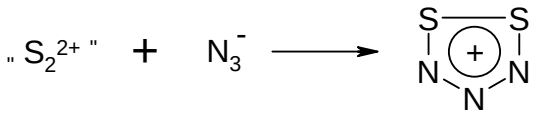


Tabelle 51 Thermodynamik der Reaktion (in Pfeilrichtung)

Energieumsatz [kcal/mol]	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
Reaktionsenergie $\Delta_R E$	-393.8	-377.0	-369.0
Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$	-394.9	-378.3	-370.1
Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$	-384.6	-368.3	-360.4

Die Reaktion des Azidions mit dem hypothetischen Dischwefeldikation ist sehr stark exergonisch ($\Delta_R G << 0$, siehe Tabelle 51) und gleichzeitig sehr stark exotherm ($\Delta_R H << 0$, siehe

Tabelle 51). Die Reaktion läuft, thermodynamisch gesehen, freiwillig und, wie Abbildung 32 zeigt, kinetisch ungehemmt ab.

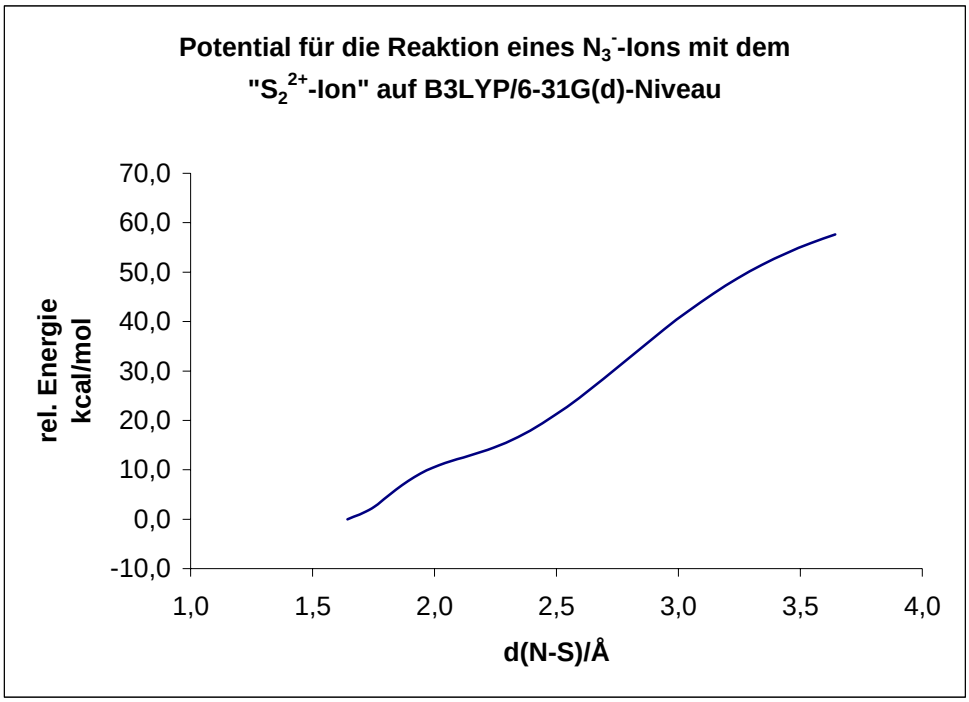


Abbildung 32

Abbildung 32 zeigt ein Potential, das für eine Assoziationsreaktion typisch ist. Ein Übergangszustand ist nicht erkennbar. Die abs. Energie der B3LYP/6-31G(d)-Minimumstruktur des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations (siehe Abschnitt 4.5.9.1.) wird als Nullpunkt der Energieskala gewählt und alle anderen Werte werden relativ zu dieser angegeben.

4.8.1. Minimumstruktur des Azidions

Im $D_{\infty h}$-symmetrischen N_3^--Ion mit äquidistanten N-N-Atomen beträgt die experimentell bestimmte Bindungslänge 1.18 Å.[23]

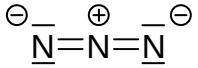
Tabelle 52 Geometrie des Azidions

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(N-N) [Å]	1.190	1.179	1.219
abs. Energie [H]	-164.21309	-164.29745	-163.78988

Tabelle 53 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom			Bindungsordnung	
1N	2N	3N	(1N-2N)	(2N-3N)
-0.56	+0.12	-0.56	1.538	2.127

Nach Tabelle 53 liegen im N_3^--Ion zwei Doppelbindungen vor, das mittlere N-Atom trägt eine leicht positive Ladung und die beiden äusseren N-Atome tragen jeweils die Hälfte der negativen Gesamtladung, die Resonanzstruktur mit dem größten Gewicht ist deshalb:



4.8.2. Minimumstruktur des hypothetischen Dischwefeldikations

Für das $D_{\infty h}$-symmetrische S_2^{2+}-Ion erhält man die in Tabelle 54 aufgeführten, berechneten Parameter.

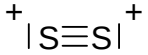
Tabelle 54 Geometrie des Dischwefeldikations

Parameter	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-311+G(3df)	MP2/6-31G(d)
d(S-S) [Å]	1.785	1.768	1.861
abs. Energie [H]	-795.37074	-795.45135	-794.31557

Tabelle 55 NBO-Populationsanalyse (B3LYP/6-31G(d))

Partialladung je Atom		Bindungsordnung
1S	2S	(S-S)
+1.00	+1.00	3.002

Nach Tabelle 55 liegt im S_2^{2+}-Ion eine Dreifachbindung vor, wobei jedes S-Atom die Hälfte der positiven Gesamtladung trägt, die Resonanzstruktur mit dem größten Gewicht ist deshalb:



5. Zusammenfassung

Die theoretische Untersuchung zur Bildung des 1,2-Dithia-3,4,5-triazoliumkations lieferte unter Berücksichtigung systembedingter Einschränkungen (siehe Kapitel 4.2.) und der bereits bekannten, experimentellen Fakten einen plausiblen Reaktionsweg, dessen erste Schritte darin bestehen, dass trimeres Thiazylchlorid monomerisiert und ein entstandenes NSCl-Molekül in ein Chloridion und ein Thiazylkation aufgespalten wird.
Diese Aufspaltung ist zugleich unter energetischen Gesichtspunkten der kritikwürdigste, berechnete Reaktionsschritt. Wenn man aber bedenkt, dass dieser Schritt unter Berücksichtigung von Lösungsmitteleffekten und der Anwesenheit einer Lewis-Säure energetisch viel günstiger ist, so verliert der Reaktionsweg nichts von seiner Plausibilität.

Im Gegensatz dazu wurde bei der rechnerischen Untersuchung des alternativen, von A. Haas[2a] aufgestellten, Reaktionweges schon im ersten Schritt eine sehr hohe Energiebarriere gefunden, die diesen Weg von vornherein in Frage stellt.
Auch das Argument von A. Haas, dass der katalytische Einfluss einer Lewis-Säure diesen Schritt begünstigt, ist schon nach dem experimentellen Kenntnisstand (vgl. mit Abschnitt 3.1.2.) nicht haltbar, weil die Verunreinigung des trimeren Thiazylchlorids, in diesem Fall mit der Lewis-Säure Tellurtetrachlorid, das Dissoziationsgleichgewicht zu Gunsten des monomeren Thiazylchlorids verschiebt.

Die Reaktion des Azidions mit dem Dischwefeldikation wäre nach den Ergebnissen von Kapitel 4.8. thermodynamisch und kinetisch günstig. Die experimentelle Umsetzung dieses Ergebnisses wird aber wohl scheitern an der Nichtverfügbarkeit des Dischwefeldikations oder eines geeigneten Precursors, der dieses liefern könnte.

Im Rahmen einer sich an diese Arbeit anschliessenden Promotion soll der gefundene Reaktionsweg - der über die Monomerisierung des trimeren Thiazylchlorids verläuft - rechnerisch unter Mitberücksichtigung einer Lewis-Säure untersucht werden, so dass der oben schon angesprochene Reaktionsschritt der Aufspaltung eines NSCl-Moleküls in ein Thiazyl- und ein Chloridion seinen stark endergonischen Charakter verliert.

6. Verwendete Rechner und Rechenmethoden

Die Berechnungen wurden unter dem Betriebssystem IRIX 6.5 auf einer Silicon Graphics Origin 2000 (8 Knoten, maximaler Hauptspeicher: 8 Gigabyte) mit Hilfe des quantenchemischen Programmpaketes Gaussian in der UNIX-Version 98 Revision A.6 und unter dem Betriebssystem Windows 98 auf einem PC (Pentium II, 450 Megahertz; Hauptspeicher: 128 Megabyte) mittels der Windowsversion Gaussian 98W Revision A.9 durchgeführt.[24]
Beide Rechner lieferten mit den eingesetzten Gaussianversionen die gleichen Ergebnisse, dies wurde anhand von Vorversuchen überprüft. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Visu-alisierungstool GaussView in der Version 2.08.[25]

Bei der Durchführung der quantenchemischen Rechnungen wurden das Dichtefunktionalverfahren mit dem B3LYP-Formalismus[26] und ein ab-initio-Verfahren, die MP2-Methode[27], benutzt.

Zur Geometrieoptimierung und zur Charakterisierung der stationären Punkte durch Frequenzanalysen diente die B3LYP-Dichtefunktionalmethode in Verbindung mit den Standardbasissätzen 6-31G(d) und 6-311+G(3df), die MP2-Methode wurde dazu nur mit dem Basissatz 6-31G(d) eingesetzt. Die Berechnung der Potentiale erfolgte unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d) hauptsächlich mit der B3LYP-Methode.
Die Bindungs-, Molekülorbital- und Populationsanalysen wurden unter der B3LYP-Methode mit dem NBO-Programm (NBO = Natürliches Bindungsorbital) in der Version 3.1 durchgeführt, das im Gaussian-Programmpaket enthalten ist.[28]

7. Literatur

[1] A. Schulz, S. Herler, P. Mayer, H. Nöth, M. Suter, M. Vogt, *Angew. Chem*, **2001**, *113*(17), 3270-3273.

[2] a) A. Haas, persönliche Mitteilung an A. Schulz, **2001**.

b) A. Olteanu, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.

c) A. Haas, E. Hoppmann, A. Olteanu, Poster vorgestellt auf dem 16th International Symposium on Fluorine Chemistry, University of Durham, Durham, Großbritannien, **2000**.

[3] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 609-612.

[4] M. Villena-Blanco, W.L. Jolly, *Inorg. Syntheses* Vol. IX, McGraw-Hill, **1967**, 98-111.

[5] Gmelin S-N-Verbindungen [B2], Verlag Chemie GmbH: Weinheim, 93.

[6] J. Passmore, M. Schriver, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2749-2751.

[7] T. Beppu, E. Hirota, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, *36*, 386-397.

[8] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 599-609.

[9] C. Wentrup, P. Kambouris, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*(3), 363-373.

[10] W. Kirmse, *Chem. Ber.*, **1960**, *93*, 2353-2356.

[11] R.D. Brown, P.S. Elmes, D. McNaughton, *J. Mol. Spectrosc.*, **1990**, *140*(2), 390-400.

[12] A. Apblett, T. Chivers, J.F. Fait, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1643-1648.

[13] a) R.J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **1975**, *17*, 48-87.

b) R.J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.*, **1979**, *8*, 315-352.

[14] H.S. Low, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 3849.

[15] T.M. Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, **1994**, 359.

[16] J.F. Liebmann et al., *From Atoms to Polymers*, VCH, Weinheim, New York, **1989**, 53-108.

[17] T. Kataoka et al. (Toray Industries Inc., Japan), *Patent JP 45018309*, **1970**.

[18] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 563.

[19] R. Fehrmann, N.J. Bjerrum, F.W. Poulsen, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*(5), 1195-1200.

[20] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1981**, *37*, 548-554.

[21] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 316, 563.

[22] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim,

1990, 101-188.

[23] T.M. Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, **1994**, 264.

[24] Gaussian 98 (Revision A.6 und A.9), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, 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. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[25] GaussView Version 2.08, Semichem Inc., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[26] a) C.W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *231*, 277.

b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.

c) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.

d) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

e) S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.

[27] a) I. Levine, *Physical Chemistry*, 4. Internationale Auflage, McGraw-Hill, Singapur, **1995**.

b) I. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Auflage, Prentice-Hall, New Jersey, **2000**.

c) R.J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1981**, *32*, 359.

[28] a) *NBO Version 3.1*, E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1988**, *169*, 41.

b) J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7211.

c) A.E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 4066.

d) A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 735.

e) A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899.

f) A.E. Reed, P. von Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7362.

g) A.E. Reed, P. von Schleyer, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3969.

h) F. Weinhold, J.E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, **1988**.