

Berechnung einiger Isomerisierungspotentiale beim Hexatrien-(1,3,5)*

(Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 4. Mitt.**)

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1962)

Für fünf näher bezeichnete Isomerisierungsreaktionen des *tt*-Hexatriens-(1,3,5) werden die Isomerisierungspotentiale berechnet und die Ergebnisse diskutiert. Die Isomerisierungsreaktionen geometrischer Isomere werden in drei Gruppen eingeteilt: einfache Isomerisierungen, Folgeisomerisierungen und Simultanisomerisierungen. Für die letzteren ergibt sich bei konjugierten Systemen stets eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Zur abgekürzten Notierung von Isomerisierungsreaktionen werden Symbole der Form $T_i(\alpha)$ verwendet, deren Matrizeneigenschaften kurz beschrieben werden.

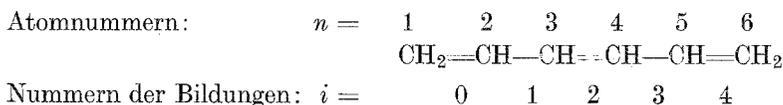
Vom Hexatrien-(1,3,5) sind vier eben gebaute geometrische Isomere möglich¹, die einem früheren Nomenklaturvorschlag² entsprechend als *tt*-Hexatrien-(1,3,5) (I), 3 *c*-Hexatrien-(1,3,5) (II), 3 *c*,5 *c*-Hexatrien-(1,3,5) (III) und 4 *c*-Hexatrien-(1,3,5) (IV) zu bezeichnen sind. In Abb. 1 sind die Konstellationsformeln dieser Isomere schematisch angegeben. Das in Abb. 1 weiters angeführte 5 *c*-Hexatrien-(1,3,5) (IIa) ist mit II chemisch identisch. Dieser und den noch weiter unten folgenden Bezeichnungen liegt die folgende Numerierung der C-Atome und C—C-Bindungen zugrunde:

* Teilweise vorgetragen beim GDCh—VÖCh-Chemikertreffen in Wien, Oktober 1961.

** 3. Mitt.: vorst. Arbeit, Mh. Chem. **94**, 22.

¹ O. E. Polansky, Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

² O. E. Polansky, Mh. Chem. **91**, 888 (1960).



Die obengenannten Isomeren lassen sich durch Drehung eines oder mehrerer, in sich starr bleibender Molekülteile um die entsprechenden Bindungen ineinander umwandeln. So kann z. B. II aus I durch die

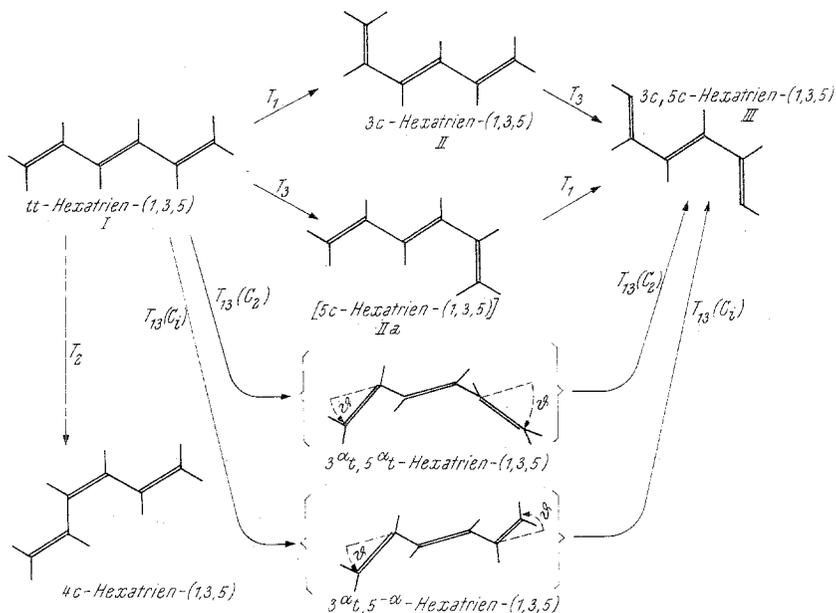


Abb. 1. Geometrische Isomere des Hexatriens und Isomerisierungsreaktionen

Drehung der aus den C-Atomen 1 und 2 gebildeten Vinylgruppe um die Bindung 1 mit einem Drehwinkel von 180° (T_1) entstehen, während die analoge Drehung der anderen Vinylgruppe um die Bindung 3 (T_3) zu II a führt. In Abb. 1 sind diese beiden Bewegungsformen durch T_1 bzw. T_3 charakterisiert. In den so eingeführten Symbolen $T_i(\alpha)$ deutet $T(\alpha)$ die Drehung eines in sich ungeändert bleibenden Molekülteiles um den Winkel α an (wenn α nicht ausdrücklich angegeben wird, beträgt der Drehwinkel 180°), während durch i die Nummer derjenigen Bindung angegeben wird, um welche die Drehung erfolgt. Wie aus Abb. 1 weiters ersehen werden kann, bildet sich III aus II bzw. IIa durch einen als T_3 bzw. T_1 zu charakterisierenden Bewegungsvorgang; die Drehbewegung T_2 führt von I zu IV.

Die hier eingeführten Symbole T_i , die diese Bewegungen charakterisieren, können aber auch als durch Transformationsmatrizen definierte Torsionsoperatoren aufgefaßt werden, auf deren Matrizeneigenschaften

weiter unten kurz eingegangen werden soll. Bei operativer Deutung von T_i können die bisher erwähnten Isomerisierungsreaktionen wie folgt formuliert werden:



Alle Isomerisierungsreaktionen, die sich in dieser Schreibart durch $T_i(\alpha) \cdot A \rightarrow B$ darstellen lassen, bezeichnen wir in der Folge als *einfache Isomerisierungsreaktionen*. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sich bei ihnen zwei in sich starr bleibende Molekülteile um die sie verbindende Bindung um einen Winkel von α° , bei den in Gl. (1) angegebenen einfachen Isomerisierungsreaktionen um einen Winkel von 180° , drehen.

Wie Abb. 1 und Gl. (1) zeigen, kann III aus I entweder über II oder über IIa durch zwei aufeinanderfolgende einfache Isomerisierungen entstehen. In operativer Schreibung also



bzw.



Alle Isomerisierungen, die sich in dieser Schreibart durch $T_i(\alpha) \cdot T_j(\beta) \cdot A \rightarrow B$ darstellen lassen, bezeichnen wir in der Folge als *Folgeisomerisierungen*. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie sich aus zwei oder mehreren einfachen Isomerisierungsreaktionen aufbauen.

Die Bildung von III aus I muß aber nicht unbedingt durch zwei aufeinanderfolgende einfache Isomerisierungsreaktionen wie in Gl. (2) angegeben erfolgen; III kann aus I auch durch die gleichzeitige Drehung der beiden endständigen Vinylgruppen um die beiden Einfachbindungen entstehen, was in Abb. 1 durch T_{13} angedeutet ist. Alle Isomerisierungsreaktionen, bei denen gleichzeitig mehrere Molekülteile sich um verschiedene Bindungen drehen, bezeichnen wir als *Simultanisomerisierungen*. Wenn sich die beiden Vinylgruppen mit gleicher Winkelgeschwindigkeit bewegen, werden bei der Isomerisierung $T_{13} \cdot I \rightarrow III$, je nachdem, ob der Drehsinn der beiden Vinylgruppen gleich- oder entgegengesetzt gerichtet ist, Zwischenzustände durchlaufen, die die Symmetrie C_2 bzw. C_i besitzen. Es sind daher zwei verschiedene Wege für die Simultanisomerisierung $T_{12} \cdot I \rightarrow III$ zu unterscheiden, die in Abb. 1 andeutungsweise durch $T_{13}(C_2)$ bzw. $T_{13}(C_i)$ gekennzeichnet sind.

Für die oben besprochenen und in Abb. 1 schematisch dargestellten Isomerisierungsreaktionen wurden unter Benutzung der in der 3. Mitt. dieser Reihe³ dargestellten Methode die Isomerisierungspotentiale be-

³ O. E. Polansky, Mh. Chem. 94, 22 (1963).

rechnet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 2, 3 und 4 dargestellt. Im einzelnen ergab sich für die oben angeführten Reaktionen:

$T_1 \cdot I \rightarrow II$ (Abb. 2): Die Gesamtenergie $E(\vartheta)$ durchschreitet bei $\vartheta = 96^\circ$ ein Maximum; die diesem Maximum entsprechende Konstellation ist als 3^{+84}c -Hexatrien-(1,3,5) zu bezeichnen. Die Aktivierungsenergie wird zu $E^\ddagger = 0,48 \beta$, die Reaktionsenergie zu $\Delta E = 0,18 \beta$ gefunden.

$T_3 \cdot II \rightarrow III$ (Abb. 2): Der Übergangszustand hat die Konstellation des $3\text{c},5^{+87}\text{c}$ -Hexatrien-(1,3,5), d. h. das Maximum von $E(\vartheta)$ liegt bei $\vartheta = 93^\circ$; $E^\ddagger = 0,40 \beta$, $\Delta E = 0,08 \beta$.

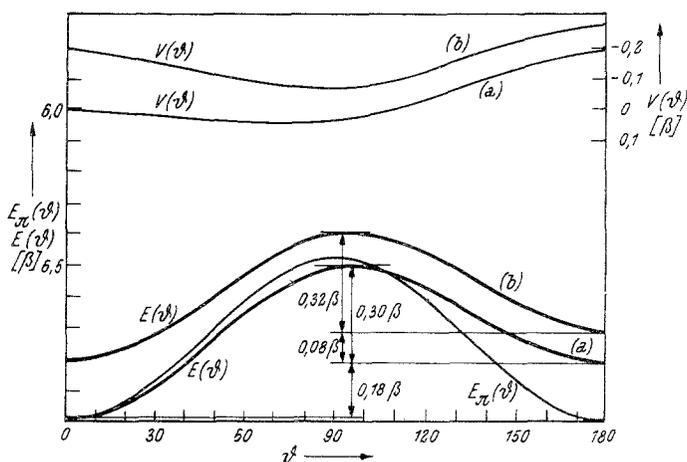


Abb. 2. Einfache Isomerisierungen; (a) $T_1 \cdot I \rightarrow II$; (b) $T_3 \cdot II \rightarrow III$

$T_3 \cdot T_1 \cdot I \rightarrow III$: Diese Folgeisomerisierung ist aus den beiden in Abb. 2 dargestellten einfachen Isomerisierungen aufzubauen. $E(\vartheta)$ durchläuft somit zwei Maxima, d. h. die Gesamtreaktion $T_3 \cdot T_1 \cdot I \rightarrow III$ bedarf zweimal der Aktivierung.

$T_{13} \cdot I \rightarrow III$ (Abb. 3): Bei der $T_{13}(C_2)$ -Simultanisomerisierung tritt $3^{+82}\text{c},5^{+82}\text{c}$ -Hexatrien-(1,3,5) als Übergangszustand auf ($\vartheta = 98^\circ$); $E^\ddagger = 0,95 \beta$, $\Delta E = 0,27 \beta$. Bei der $T_{13}(C_i)$ -Simultanisomerisierung tritt $3^{+83}\text{c},5^{+83}\text{c}$ -Hexatrien-(1,3,5) als Übergangszustand auf ($\vartheta = 97^\circ$); $E^\ddagger = 0,93 \beta$, $\Delta E = 0,27 \beta$. Zum Unterschied von der Folgeisomerisierung $T_3 \cdot T_1 \cdot I \rightarrow III$ durchläuft $E(\vartheta)$ bei der Simultanisomerisierung nur ein einziges Maximum. Die hierzu benötigte Aktivierungsenergie wird größer als die Summe der bei der Folgeisomerisierung benötigten Aktivierungsenergien gefunden.

$T_2 \cdot I \rightarrow IV$ (Abb. 4): Da bei dieser Isomerisierungsreaktion die Drehung um die mittlere Doppelbindung erfolgen muß, steigt $E(\vartheta)$ besonders steil zu einem auffallend spitzen Maximum an, dem die Konstellation 4^{-89}c -Hexatrien-(1,3,5) entspricht, und fällt dann wieder steil ab. $\vartheta = 91^\circ$; $E^\ddagger = 1,27 \beta$, $\Delta E = 0,27 \beta$.

Benutzt man die aus der Delokalisierungsenergie des Butadiens (ber.⁴: $0,472 \beta$, exp.: aus Hydrierwärme⁵ $3,5 \text{ kcal/mol}$) folgende Äqui-

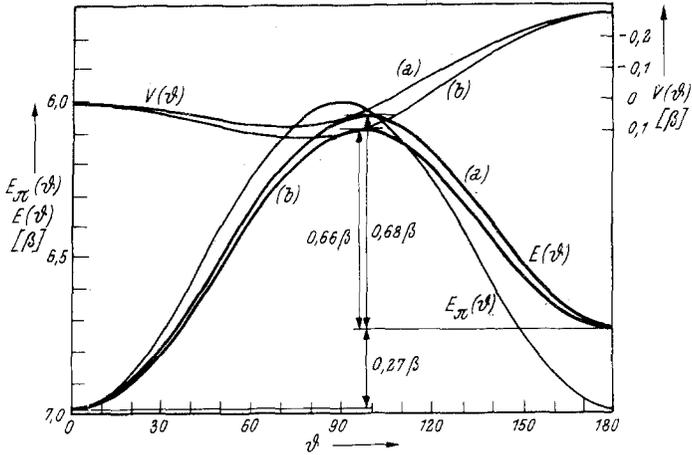


Abb. 3. Simultanisomerisierungen; (a) $T_{13}(C_2)$ -Isomerisierung; (b) $T_{13}(C_3)$ -Isomerisierung

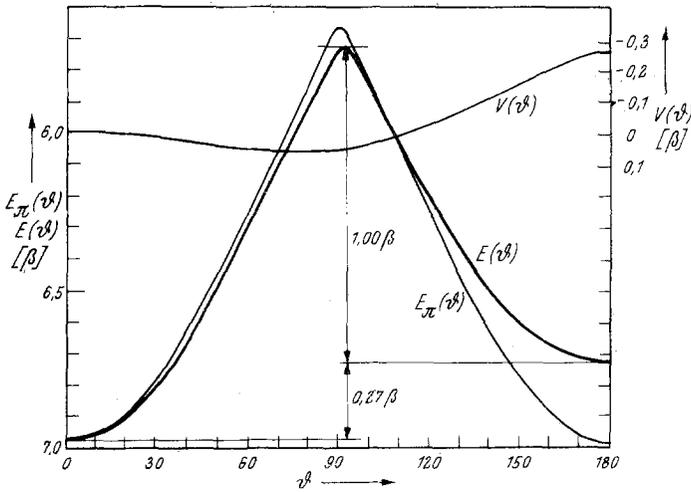


Abb. 4. $T_2 \cdot I \rightarrow IV$

valenz $1 \beta \doteq 7,5 \text{ kcal/mol}$, so erhält man für die Isomerisierungsreaktionen folgende Energiebeträge in kcal/mol:

⁴ Entnommen bzw. berechnet nach: *C. A. Coulson und R. Daudel*, „Dictionary of Values of Molecular Constants“.

⁵ *H. A. Staab*, „Einführung in die theoretische organische Chemie“, S. 178, Verlag Chemie, 1959.

Reaktion	Ber. Akt. Energie E^\ddagger	Ber. Reaktionsenergie ΔE
$T_1 \cdot I \rightarrow II$	3,6 kcal/mol	1,4 kcal/mol
$T_3 \cdot II \rightarrow III$	3,0 kcal/mol	0,6 kcal/mol
$T_{13}(C_2) \cdot I \rightarrow III$	7,1 kcal/mol	2,0 kcal/mol
$T_{13}(C_i) \cdot I \rightarrow III$	7,0 kcal/mol	2,0 kcal/mol
$T_2 \cdot I \rightarrow IV$	9,5 kcal/mol	2,0 kcal/mol

Obleich die berechneten Energien nicht mit experimentellen Daten direkt verglichen werden können, scheinen sie von richtiger Größenordnung zu sein. Wie sie zeigen, sollten für Simultanisomerisierungen immer größere Aktivierungsenergien notwendig sein als für Folgeisomerisierungen. Die Größe der Aktivierungsenergien für Simultanisomerisierungen gehen auf den großen Verlust an Delokalisierungsenergie zurück, der bei der gleichzeitigen Entkoppelung der beiden endständigen Vinylgruppen des Hexatrien-(1,3,5) $0,988 \beta$ beträgt⁴. Bei der Folgeisomerisierung entkoppelt jeweils nur eine der Vinylgruppen, was nur einen Verlust von $0,516 \beta$ an Delokalisierungsenergie zur Folge hat⁴. Aus den gleichen Gründen ist auch die Aktivierungsenergie der T_2 -Isomerisierungsreaktion so groß; bei dieser beträgt der Verlust an Delokalisierungsenergie⁴ $1,331 \beta$.

Wie aus der Tabelle weiter folgt, besitzen die Isomeren III und IV den gleichen Energieinhalt; er ist um etwa 2 kcal/mol größer als der des *tt*-Hexatrien-(1,3,5). Dies geht darauf zurück, daß $V(\vartheta)$ für III und IV nahezu den gleichen Wert besitzt. In III liefern die *cis*-stehenden H-Atome der C-Atome 1 und 4 bzw. 3 und 6 zwei große Beiträge zu $V(\vartheta)$; in IV wird nur ein solcher Beitrag von den H-Atomen der C-Atome 2 und 5 hervorgebracht, doch liefern die *cis*-H-Atome der C-Atome 1 und 3 bzw. 4 und 6 mittlere Beiträge zu $V(\vartheta)$, die zusammen gerade den zweiten großen Beitrag in III zu kompensieren scheinen.

Schließlich sei noch kurz auf den Operatorencharakter von $T_i(\alpha)$ und die Eigenschaften der damit definierten Transformationsmatrizen eingegangen:

Da $T_i(\alpha)$ definitionsgemäß (s. o.) die Drehung eines in sich starren Molekülteiles um α° um die Bindung i darstellen soll, kann $T_i(\alpha)$ mit einer entsprechenden Transformationsmatrix $T_i(\alpha)$ assoziiert werden. Bedeuten **A** und **B** Matrizen, die aus den Koordinaten der Kerne der C- und H-Atome in den Konstellationen A bzw. B aufgebaut werden können und somit die Geometrie dieser Konstellationen beschreiben, kann $T_i(\alpha)$ definiert werden durch

$$T_i(\alpha) \mathbf{A} = \mathbf{B} \quad (3)$$

Werden die Matrizen **A** und **B** als Spaltenvektoren definiert, folgt aus (3) die quadratische Form von $T_i(\alpha)$. Da bei der durch Gl. (3) vorgeschrie-

benen Bewegung der eine Teil des Moleküls (A_1) ungeändert bleibt, der andere (A_2) gedreht wird, muß $T_i(\alpha)$ die folgende Blockform besitzen:

$$T_i(\alpha) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \tau_2(\alpha) \end{pmatrix} \quad (4)$$

worin $\tau_2(\alpha)$ die eigentliche Transformationsmatrix für den bewegten Molekülteil A_2 darstellt. Ihre Elemente $(\tau_2)_{ij}$ sind Funktionen von α . Da die Konstellation B aber aus der Konstellation A auch auf dem Wege erhalten werden kann, daß der Molekülteil A_1 um $-\alpha^\circ$ gedreht wird, während A_2 in Ruhe bleibt, muß eine zweite Matrix $T_i'(-\alpha)$ existieren, die Gl. (3) erfüllt und die Blockform

$$T_i'(-\alpha) = \begin{pmatrix} \tau_1(-\alpha) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (4a)$$

besitzt. Die Matrizen (4) und (4 a) sind durch

$$\begin{pmatrix} \tau_1(-\alpha) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \tau_2(\alpha)^{-1} \end{pmatrix} T_i(\alpha) = T_i'(-\alpha) \quad (5)$$

miteinander verknüpft.

Wie oben erwähnt, wurde bei Drehungen um 180° von der Angabe des Drehwinkels abgesehen, d. h. es wurde festgesetzt:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 180^\circ} T_i(\alpha) = T_i \quad (6)$$

Die durch Gl. (6) definierten Matrizen T_i haben einige weitere Eigenschaften:

1. Wie aus Gl. (2) folgt, kommutieren sie:

$$T_i T_j = T_j T_i \quad (7)$$

2. Da die zweimalige Drehung des Molekülteiles um je 180° um die gleiche Bindung i zum Ausgangszustand zurückführt, gilt

$$T_i^2 = \mathbf{1} \quad (8)$$

3. Da aber andererseits allgemein $T_i T_i^{-1} = \mathbf{1}$ ist, folgt somit

$$T_i = T_i^{-1} \quad (9)$$

Die den Simultanisomerisierungen entsprechenden Transformationsmatrizen sind von ähnlichem Bau und besitzen ähnliche Eigenschaften. In Hinblick auf die geringe Wahrscheinlichkeit von Simultanisomerisierungen soll hier auf sie nicht näher eingegangen werden, jedoch sei auf die Verwendbarkeit der oben definierten Matrizen bei quantenchemischen Rechnungen hingewiesen.

Bei den numerischen Rechnungen wurde ich von den Herren *G. Derflinger* (Statistisches Institut der Universität Wien) und *A. Eitel* unterstützt, denen ich auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Mitarbeit danke. Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff* (Statistisches Institut der Universität Wien) danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeiten am Elektronencomputer Datatron.