

ATOMISIERUNGSENERGIEN GESPANNTER KONJUGIERTER KOHLENWASSERSTOFFE—I.

RAZEMISIERUNGSENERGIEN VON HELICENEN

H. J. LINDNER*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-61 Darmstadt

(Received in Germany 8 July 1974; Received in the UK for publication 15 August 1974)

Zusammenfassung—Atomisierungsenergien und Geometrien von Penta-, Hexa- und Heptahelicen wurden nach dem π -SCF-Kraftfeldverfahren berechnet. Bei Annahme eines Razemisierungsverlaufs über Konformationsänderung konnten die Razemisierungsenergien in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten abgeschätzt werden.

Abstract—Atomisation energies and geometries of penta-, hexa- and heptahelicene have been calculated by the π -SCF-force-field method. Assuming a "conformational pathway" for the racemisation energies of racemisation could be estimated in good agreement with experimental results.

Wegen ihres schraubenförmigen Aufbaus und einer genügend hohen Aktivierungsenergie für die Razemisierung zeigen Helicene optische Aktivität.¹ Die Razemisierungsenergien des Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa- und Nona-helicens wurden von C. Goedicke und H. Stegmeier² (Pentahelicen) sowie von Martin und Marchant³ bestimmt. Martin und Marchant schliessen aus diesen und weiteren experimentellen Ergebnissen, dass die Razemisierung über Konformationsänderungen und nicht über chemische Reaktionen verläuft.⁴ Unter diesen Voraussetzungen liegen die Razemisierungsenergien erstaunlich niedrig und erscheinen vor allem bei den höheren Helicenen zunächst nicht vereinbar mit den gängigen Annahmen über die Starrheit des Benzolrings.⁵ Wir versuchten daher Aussagen über die konformative Beweglichkeit und mögliche Razemisierungswege zu erhalten. Hierzu führten wir Rechnungen mit einem kombinierten π -SCF-Kraftfeld-Verfahren durch, das zur Berechnung von Molekülgeometrien und Atomisierungsenergien konjugierter Kohlenwasserstoffe entwickelt wurde.⁶ Das Verfahren verwendet die von Dewar und Harget angegebene SCF-Methode⁷ und ein Westheimer-Kraftfeldmodell.⁸ Ein dem hier verwendeten ähnliches Kraftfeldmodell wurde bereits von Coulson und Haigh auf Phenanthren und andere gespannte benzoide Systeme angewendet, allerdings ohne Kopplung mit π -SCF-Rechnungen.⁹ Grimison konnte zeigen, dass die Ergebnisse von Coulson und Haigh gut mit CNDO-Rechnungen übereinstimmen.¹⁰ Wir berechneten zunächst die Atomisierungsenergien der [n]-Helicene ($n = 3 \dots 7$) zur Ermittlung der Geometrien und Energiewerte der Grundzustände. Die berechneten Energiewerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die Molekülgeometrien sind aus Abb 1 ersichtlich. Danach ist bereits beim Pentahelicen die Schraubenform energetisch deutlich—and zwar um

Tabelle 1. Atomisierungsenergien von [n]-Helicenen in eV

n	E _a eben	E _a schraubenförmig
3	124.20	—
4	157.44	157.24
5	189.82	190.70
6	—	223.91
7	—	257.07

0.88 eV—gegenüber der nahezu ebenen Form bevorzugt. Bei den höheren Helicenen ist eine ebene Konformation nicht mehr zu verwirklichen.

Die berechneten Bindungslängen und -winkel des Phenanthrens,¹¹ des 3,4-Benzophenanthrens (Tetrahelicen),¹² des 3, 4, 5, 6 Dibenzophenanthrens (Pentahelicen)¹³ und des Hexahelicens¹⁴ stimmen im Rahmen der Fehler mit Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen überein. Eine charakteristische Abweichung stellen die etwas länger berechneten Bindungsabstände im inneren Molekülbereich dar.

Zur Abschätzung der Razemisierungsenergien müssen mögliche Razemisierungswege mit einer charakteristischen Übergangsgeometrie gesucht werden. Eine günstige Route wird durch die Reaktion (A) am Beispiel des Hexahelicens beschrieben. Hier erfolgt die Razemisierung über eine Konformation 1 mit hochgedrehten Enden der Helicenspirale und C₂-Symmetrie. Bei [n]-Helicenen mit $n > 6$ liegen die beiden äusseren sechsgliedrigen Ringe fast parallel zueinander. Dieser Razemisierungsweg wurde auch von Martin und Marchant vorgeschlagen.⁴ Ein zweiter Weg (B) verläuft über eine Molekülgeometrie der Symmetrie C₂, bei der die endständigen Ringe etwa in einer Ebene stehen und das

Tabelle 2. Atomisierungsenergien der Übergangszustandsmodelle in eV

n	1	2
5	188.23	—
6	222.13	220.87
7	255.09	—

Restsystem aufgebogen ist (2). Für Hexahelicen wurden die beiden Übergangsgeometrien, für Penta- und Heptahelicen nur die Übergangsgeometrien 1 berechnet. Die gefundenen Geometrien und Atomisierungsenergien sind in Tabelle 2 und Abb. 2 angegeben.

Nach den Berechnungen ist beim Pentahelicen die fast ebene Übergangsgeometrie energetisch günstiger als die in Abb. 2 angegebenen Formen, beim Hexahelicen ist Weg A bevorzugt. Für die Razemisierung ergeben sich die in Tabelle 3 zusammengestellten und mit den experimentellen Daten verglichenen Werte.

Tabelle 3. Razemisierungsenergien von [n]-Helicen in eV

n	ΔE_a	ΔH^*	Weg
5	0.88	1.04 ^a	über ebene Form
6	1.78	1.56 ^b	A
7	1.98	1.78 ^b	A

^aloc cit. 2

^bloc cit. 3

Die Übereinstimmung in den Ergebnissen ist der verwendeten einfachen Methode entsprechend zufriedenstellend. Die nahe beieinanderliegenden Energiewerte für Hexa- und Heptahelicen in Experiment und Rechnung zeigen, dass die Beweglichkeit in höheren Helicenen ausreicht, um ohne hohen Energieaufwand eine für die Razemisierung notwendige Geometrie vom Typ des Modells 1 einzunehmen, bei dem die äusseren sechsgliedrigen Ringe fast parallel stehen und die Verdrillung über das ganze System verteilt wird. Die dabei auftretenden Deformationen der sechsgliedrigen Ringe sind in beiden Helicenen gleich. Im Falle des Hexahelicens treten Knickungen von 0 bis 10 Grad an den Kohlenstoffatomen auf. Die Torsionen innerhalb des Systems sind auf die Ringverknüpfungen etwa gleich verteilt und betragen 25, 22, 13, 22, 25°. Beim Heptahelicen liegen die Knickungen im gleichen Bereich. Die Verdrillung ist allerdings anders verteilt: 5, 37, 12, 12, 37, 5°; hier bleiben demnach zwei

endständige Naphthalineinheiten und die zentrale Phenanthreneinheit etwa eben. Anders liegen die Verhältnisse beim Pentahelicen. Hier ist die Übergangsgeometrie 1 wegen der auftretenden starken Sechsringdeformationen recht ungünstig, da der Verlust an π -Elektronenenergie sehr stark ins Gewicht fällt. So sind hier Kinckwinkel bis 20° zu erwarten. Die Torsionen verteilen sich nach dem Schema 23, 25, 25, 23° auf die Ringverknüpfungen. Die zwar sehr gespannte für das π -Elektronensystem günstigere nahezu ebene Geometrie ist hier energetisch bevorzugt und sollte bei der Razemisierung durchlaufen werden. Die Übergangsmodelle 2 haben bei allen Helicenen dagegen nicht den Vorteil höherer π -Elektronenenergien und weisen ausserdem wesentlich grössere Verformungen der sechsgliedrigen Ringe auf. Eine Razemisierung über derartige Übergangszustände erscheint daher unwahrscheinlich.

Danksagung—Die Rechnungen zu diesen Arbeiten wurden im Rechenzentrum der TH-Darmstadt durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. R. H. Martin für die Anregung und Diskussionen zu dieser Untersuchung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

LITERATUR

- ¹M. S. Newman und D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4765 (1956); C. W. Deutsche, D. A. Lightner, R. W. Woody und A. Moscovitz, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **20**, 407 (1969)
²C. Goedicke und H. Stegemeyer, *Tetrahedron Letters* 937 (1970)
³R. H. Martin und M. J. Marchant, *Ibid.* 3707 (1972)
⁴R. H. Martin und M. J. Marchant, *Tetrahedron* **30**, 347 (1974)
⁵H. Wynberg, W. C. Nieuwpart und H. T. Jonkman, *Tetrahedron Letters*, 4623 (1973)
⁶H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974); H. J. Lindner, *Tetrahedron Letters*, 2479 (1974)
⁷M. J. S. Dewar und A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc. Ser A* **315**, 457 (1970)
⁸F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry* (Hrsg. M. S. Newman) Kap. 2 Wiley, New York (1956)
⁹C. A. Coulson und C. W. Haigh, *Tetrahedron* **19**, 527 (1963)
¹⁰A. Grimisio, *Theor. Chim. Acta* **20**, 263 (1971)
¹¹M. I. Kay, Y. Okaya und D. T. Cox, *Acta Crystallogr.* (Copenhagen) **B27**, 26 (1971)
¹²A. O. McIntosh, J. Y. Robertson und V. Vand, *J. Chem. Soc.* (London) 1661, (1954)
¹³F. L. Hirshfeld, S. Sandler und G. M. J. Schmidt, *Ibid.* 2108 (1963)
¹⁴D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank und K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3492 (1972); C. De Rango, G. Tsoucaris, L. P. Declercq und G. Germain, *Cryst. Struct. Commun.* **189** (1973); H. J. Lindner, R. H. Martin und B. von Gross unveröffentlicht; W. H. Laarhoven und J. H. M. Cuppen, *Tetrahedron* **30**, 1101 (1974)