

Physikalisch-chemisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München und Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

## Das stereochemische Strukturmodell, ein mathematisches Modell zur gruppentheoretischen Behandlung der dynamischen Stereochemie

Von

ERNST RUCH und IVAR UGI

Das in der vorliegenden Abhandlung entwickelte „Stereochemische Strukturmodell“ ist ein theoretischer Ansatz, in dem näherungsweise gültige Analogien zwischen den Energieeigenzuständen von stereoisomeren Molekülen im Sinne einer mathematisch strengen Behandlung idealisiert sind. Diese Analogien sind beschreibbar durch eine Gruppe von umkehrbar eindeutigen Abbildungen der Eigenzustände, Abbildungen, die näherungsweise geometrisch-physikalisch interpretierbar sind. Die Gruppenstruktur liefert uns demnach mit einer physikalisch sinnvollen Klassifikation der Eigenzustände die dem Phänomen der Stereoisomerie angepaßten Quantenzahlen. Da die Zustandssummen von Stereoisomeren bezüglich dieser Gruppe ein einfach überschaubares Transformationsverhalten zeigen, ist dieser mathematische Ansatz als Modelltheorie für Probleme der dynamischen Stereochemie geeignet. Es werden Gleichungen abgeleitet, mit denen die Konzentrationen der Produkte von stereoselektiven Reaktionen ohne großen Aufwand sowohl für den Fall thermodynamischen Gleichgewichts als auch für den Fall kinetisch gesteuerter Reaktionen berechnet werden können. Eine dieser Gleichungen für einen speziellen Reaktionstyp deckt sich mit einer halbempirisch gefundenen Beziehung, die in einer früheren Arbeit [9] innerhalb der Meßgenauigkeit experimentell bestätigt wurde. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf rein theoretische Fragen, wie die Definition des Modells, die Klärung seiner gruppentheoretischen Struktur, die Diskussion seiner unmittelbaren algebraischen Konsequenzen und die Ableitung von Formeln für die Konzentrationsverhältnisse der Produkte bei einigen Reaktionstypen. Auf weitere theoretische Problemstellungen im Rahmen des Modells wird hingewiesen.

The “stereochemische Strukturmodell” herein developed represents a theoretical approach to the problem of stereo-selectivity. Approximately valid analogies between the energy-eigenstates of stereoisomeric molecules are subjected to a rigorous mathematical treatment. These analogies are described by a group of one-to-one mappings of the eigenstates, mappings which have an approximate geometrical and physical meaning. The group-structure gives one therefore, according to a physically meaningful classification of eigenstates, quantum numbers which are characteristic of the phenomenon of stereoisomerism. This mathematical concept is useful in the solution of the problem of dynamical stereo-chemistry as the partition-functions of stereoisomers have a well-defined transformation behaviour with reference to the aforementioned group of mappings. Equations by which the product concentration ratio of thermodynamically or kinetically controlled stereo-selective reactions can be computed easily, are derived from the “Strukturmodell”. One of these equations corresponds to a semi-empirical equation, which has been shown to conform with experimental data within the range of experimental accuracy [9]. This paper confines itself to the definition of the “stereochemische Strukturmodell”; the description of its immediate algebraic consequences; and the derivation of equations for the calculation of product ratios of various types of stereoselective reactions. Further theoretical implications of this model are indicated.

Le “stereochemische Strukturmodell” développé dans le présent article est une approche théorique, qui schématise les analogies entre les états propres énergétiques de molécules

stéréoisomères en vue d'un traitement mathématique. Il est possible de représenter ces analogies par un groupe d'applications biunivoques des états propres. Ces applications peuvent être interprétées approximativement physico-géométriquement. La structure du groupe nous donne ensuite une classification des états propres, les nombres quantiques pour le phénomène de stéréoisomérisation. Puisque les sommes d'états de stéréoisomères, en rapport avec ce groupe, ont un comportement de transformation simple, cette approche mathématique peut servir de théorie pour les problèmes de la stéréochimie dynamique. On déduit des équations, qui donnent sans peine les concentrations des produits de réactions stéréosélectives dans le cas de l'équilibre thermodynamique et celui des réactions dominées par la cinétique. Une de ces équations est équivalente à une relation semiempirique, qui a été confirmée par l'expérience dans les limites des erreurs de mesure. L'article suivant se borne à la définition de modèle, à l'explication de sa structure d'après la théorie des groupes, à la discussion de ces conséquences algébriques immédiates et à la déduction de formules pour les relations de concentration des produits de quelques types de réaction. Vers la fin de ce travail les auteurs signalent d'autres problèmes théoriques dans le cadre du modèle présenté.

### Begriffe, Problemstellung und die Grundidee der mathematischen Behandlung

Stereoisomere sind chemische Verbindungen, deren Moleküle dieselbe, durch Bruttoformel und chemische Bindungsbeziehungen festgelegte Konstitution besitzen, sich jedoch in der räumlichen Verteilung der Atome unterscheiden und nicht ineinander übergehen können, ohne daß Bindungen aus der Konstitution gelöst und neu geknüpft werden. Trifft die letzte Voraussetzung nicht zu, so handelt es sich um Konformere, Moleküle unterscheidbarer Bauart, die zur selben Stereoisomeren-Spezies gehören\*. Sind Moleküle mit ihrem Spiegelbild nicht identisch (= können sie mit ihrem Spiegelbild nicht durch Drehung zur Deckung gebracht werden), dann besitzen sie die Eigenschaft der Chiralität [5, 10]. Chirale Moleküle existieren mindestens in Form zweier konstitutionsgleicher Spezies, die sich wie Bild und Spiegelbild unterscheiden und Antipoden heißen. Stereoisomere, deren Moleküle zueinander im Verhältnis von Antipoden stehen, werden Chiralitätsisomere genannt. Während die Messung skalarer Observablen, wie zum Beispiel die Beobachtung der Energie, an stereoisomeren Molekülen im allgemeinen zu verschiedenen Resultaten führt, ist dies für Antipoden nicht der Fall.

Die mit dem Begriff „stereospezifische Reaktionen“ bezeichnete Gesamtheit von chemischen Umsetzungen, durch die Stereoisomere in unterschiedlicher Menge gebildet oder ineinander umgewandelt werden, ist Gegenstand der dynamischen Stereochemie.

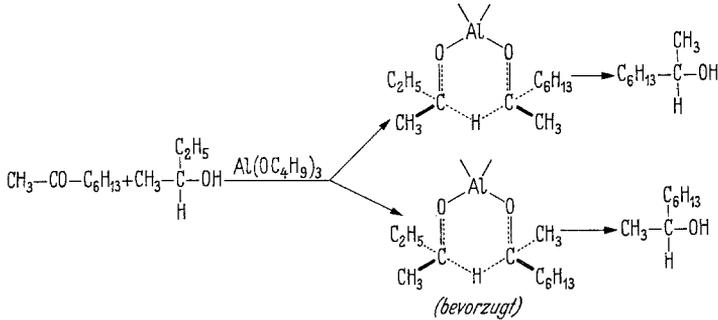
Es empfiehlt sich, die „Stereospezifität“ nur als Sammelbegriff anzusehen und bei der detaillierten Diskussion dynamisch stereochemischer Probleme die Bezeichnung „Stereoselektivität“ [4b] zu verwenden. Stereoselektive Reaktionen können nach ihren Produkten „Chiralitäts-, diastereo- oder cis-trans-selektiv“ genannt werden.

Stereospezifische Reaktionen, bei denen aus reaktionsmechanistischen Gründen nur eines der denkbaren Stereoisomeren gebildet wird [4b], bezeichnen wir als „absolut stereospezifisch“.

Reaktionen, die nach sterischen Merkmalen ihrer Stoßkomplexe klassifizierbar sind, werden zweckmäßig als „diastereo- oder cis-trans-gesteuert“ gekennzeichnet je nachdem, ob die Stoßkomplexe im Verhältnis der Diastereo- oder cis-trans-Isomerie stehen.

\* Im Sinne dieser Definition sind atropisomere Diphenyl-Derivate als Konformere anzusehen.

Beispielsweise entspricht die stereoselektive Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion von 2-Methyl-6-heptanon mittels (S)-2-Butanol und Aluminium-(S)-2-butoxyd [3] einem „cis-trans-gesteuerten chiralitäts-selektiven Reaktionspaar“.



Für Reaktionen, die zum thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Stereoisomeren führen, sind die Gleichgewichtskonzentrationen der stereoisomeren Reaktionsteilnehmer charakteristisch, und sie sind gemäß dem Formalismus der Statistik bis auf einen gemeinsamen Proportionalitätsfaktor durch die Zustandssummen über die Zustände der Spezies gegeben\* (1).

$$c_{\sigma} = C \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{\sigma, i}}{kT}} \quad (1)$$

Nennen wir diese Reaktionen „thermodynamisch gesteuert“, so unterscheiden wir davon mit dem Begriff „kinetisch gesteuert“ solche Reaktionen, bei denen die Zeit bis zur Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts unter den Produkten groß ist gegen die Zeit bis zur Messung ihrer Konzentrationen. In diesem Fall sind für die gemessenen Produktkonzentrationen deren Bildungsgeschwindigkeiten maßgebend. Falls die zu verschiedenen Produkten führenden Reaktionen über Stoßkomplexe laufen, die ihrerseits sich nach dem Merkmal der Stereoisomerie unterscheiden, und falls sich Reaktionsprodukte und Stoßkomplexe eindeutig entsprechen, sind die Konzentrationen der Reaktionsprodukte unter bestimmten Voraussetzungen durch ein Gleichungssystem (1) mit einem Unterschied in der Bedeutung der Zustandssummen beschreibbar.

Die erwähnten Voraussetzungen sind gegeben, wenn die Reaktionsteilnehmer für die verschiedenen stereoselektiven Reaktionen sich höchstens wie Bild und Spiegelbild unterscheiden und demnach gleiche Zustandssummen beschrieben werden. Reaktionen mit dieser Eigenschaft nennen wir „korrespondierende Reaktionen“ [9]. Nach der Theorie des Übergangszustandes oder ihren Modifikationen sind demgemäß im Falle korrespondierender Reaktionen die Konzentrationen der Reaktionsprodukte den Zustandssummen über die Übergangszustände von stereoisomeren Stoßkomplexen proportional. Es gibt also wieder ein Gleichungssystem (1), bei dem sich jeweils die linke Seite auf Reaktionsprodukte und die rechte auf die zugeordneten Stoßkomplexe bezieht. Auch die kinetisch gesteuerte Bildung von Stereoisomeren aus mobilen Gleichgewichtssystemen von

\* Zum Begriff „Zustände der Spezies“ vgl. nächstes Kapitel und Anm. S. 291.

Ausgangstoffen entspricht „korrespondierenden Reaktionen“, wenn sie nach dem Curtin-Hammett-Prinzip [4a] verläuft.

Es ist noch interessant anzumerken, daß die Gl. (1) für kinetisch gesteuerte korrespondierende Reaktionen auch aus der Forderung eines thermodynamischen Gleichgewichts unter den stereoisomeren Stoßkomplexen folgen. Da alle stereoselektiven Systeme von Folge- und Parallelreaktionen sich zumindest gedanklich in Schritte zerlegen lassen, die aus korrespondierenden Reaktionen im eben definierten Sinne bestehen, sind die Gl. (1) sowohl für eine Diskussion kinetisch als auch thermodynamisch gesteuerter stereoselektiver Reaktionen kompetent.

Wir wollen in dieser Abhandlung ein theoretisches Modell entwickeln, das sich zur Diskussion und in praktisch wichtigen Fällen zur Berechnung von Konzentrationen stereoisomerer Reaktionsprodukte eignet. Die Grundidee dieses Modells sei zunächst am Fall zweier stereoisomerer Spezies, der später explizit behandelt wird, erläutert. Statt der Gl. (1) können wir eine Gl. (2) für das Verhältnis der Konzentrationen  $c_Z$  und  $c_N$  schreiben, in der die Indizes  $Z$  und  $N$  Zähler- und Nennerspezies bedeuten sollen.

$$\ln \frac{c_Z}{c_N} = \ln \frac{\sum_r e^{-\frac{\epsilon_{Zr}}{kT}}}{\sum_s e^{-\frac{\epsilon_{Ns}}{kT}}} . \quad (2)$$

In der Form (2) wird das Modell quantitative Aussagen über das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_Z}{c_N}$  gestatten. Solche Aussagen werden sich aus einer generellen Diskussion der Auswirkung von Analogien zwischen den Zuständen auf die Zustandssummen ergeben. Eine Berechnung dieser Zustandssummen wäre beschwerlich, nur für den Einzelfall denkbar und insbesondere im Zusammenhang mit Übergangszuständen wegen der Fragwürdigkeit notwendiger Hypothesen von zweifelhaftem Wert. Gewisse Merkmale allgemeiner Art dagegen, wie z. B. Analogien in der Geometrie energetisch ausgezeichneter Lagebeziehungen von Molekülteilen in stabilen Molekülen oder Stoßkomplexen unterliegen der Möglichkeit einer experimentellen Nachprüfung oder werden aus der chemischen Erfahrung nahegelegt. Es ist daher angezeigt, eine Theorie ausschließlich auf solche Analogien aufzubauen.

Diesem Programm folgend ist erstens zu besprechen, in welcher Weise eine Analogie für die Diskussion der Gl. (2) verwertbar ist, zweitens, worin diese Analogie besteht.

Zur Beantwortung der ersten Frage untersuchen wir, unabhängig von der Frage der physikalischen Interpretierbarkeit, die Struktur einer Gruppe von Transformationen, gegenüber denen die Aussage der Gl. (2) invariant bleibt. Sinngemäß kann eine solche Gruppe die Symmetriegruppe der Gl. (2) genannt werden.

Wir nehmen an, diese Symmetriegruppe bestehe aus Operationen, die in bezug auf die Zustände erklärt sind und ihre Auswirkung auf die Zustandssummen bestehe ausschließlich darin, die beiden Zustandssummen entweder zu reproduzieren oder zu vertauschen. Da das Gruppenprodukt zweier vertauschenden Transformationen einer reproduzierenden Transformation entspricht, ist die Unter-

gruppe aller reproduzierenden Transformationen ein Normalteiler vom Index 2, die vertauschenden Transformationen bilden die Nebenklasse dieses Normalteilers.

Welcher Art die physikalische Interpretation der Gruppenoperationen auch immer sei und unabhängig davon, ob eine solche Interpretation möglich ist: der Logarithmus des Quotienten der Zustandssummen ist unter den erwähnten Annahmen Darstellungsmodul zu einer eindimensionalen Darstellung. Die reproduzierenden Transformationen werden durch  $+1$ , die vertauschenden Transformationen durch  $-1$  repräsentiert. Dasselbe gilt bezüglich der linken Seite der Gl. (2), wenn Operationen, die zur Reproduktion bzw. Vertauschung der Zustandssummen führen, sinngemäß per definitionem Reproduktion bzw. Umkehrung des Mengenverhältnisses der den Zustandssummen zugeordneten Reaktionsprodukte hervorrufen.

Das Transformationsverhalten von (2) bezüglich einer Gruppe der angegebenen Art kann uns, wenn die Anwendung der Gruppenoperationen auf Eigenzustände physikalisch interpretierbar ist, physikalische Informationen liefern. Physikalische Informationen sind auch zu erwarten, wenn die Interpretation näherungsweise möglich ist, d. h. streng nur idealisierte Objekte betrifft, die unter Abstraktion von unwesentlichen Besonderheiten in der physikalischen Realität erdacht sind. Es scheint uns gerade in der Natur stereochemischer Probleme zu liegen, daß strenge Schlüsse auf Symmetriebasis in einem entsprechend strukturierten Modell in guter Näherung die physikalische Wirklichkeit betreffen.

Im folgenden werden auffallende Analogien von stereoisomeren Eigenzuständen besprochen, die eine Behandlung mit gruppentheoretischen Mitteln nahelegen. Dann wird im Sinne solcher Plausibilitätsbetrachtungen ein Modell mit streng formulierbaren Struktureigenschaften per definitionem festgelegt.

### Das stereochemische Strukturmodell

Die Möglichkeit, nach chemischen Kriterien zu unterscheiden zwischen *isomeren* Molekülen oder isomeren Assoziaten, zwischen stabilen, gebundenen Teilchenaggregaten also, deren Energien Eigenwerte eines gemeinsamen, allein durch die chemische Bruttoformel bestimmten Energieoperators\* sind, ist gegeben, wenn unter den Eigenzuständen niedriger Energie eine Klasseneinteilung nach geometrischen Merkmalen mittlerer Atomlagen im Sinne isomerer Spezies gelingt, die erst für Zustände hoher Energie versagt. Die obere Energieschranke für eine solche Klasseneinteilung ist dabei im allgemeinen nicht exakt definierbar und grundsätzlich unwesentlich.

Für *Stereoisomere* haben die Eigenzustände aus allen diesen Klassen außerdem das gemeinsame Merkmal einer bestimmten Konstitution, d. h. die „chemischen Bindungen“ und die mittels dieser Bindungen definierte Topologie des Zusammenhangs sind für die Eigenzustände aus allen Klassen „dieselben“. Diese Begriffsbildung setzt natürlich voraus, daß es möglich ist, die Eigenzustände sinnvoll mit den Modellkonzeptionen chemischer Bindungen zwischen Atomen zu interpretieren.

\* Der Energieoperator enthält demnach Elektronen und Kerne als quantenmechanische Teilchen. Die Schwerpunktskoordinaten seien absepariert, die gebundenen Eigenzustände also diskret. Die Begriffe Energieoperator und Eigenzustände werden in dieser Arbeit ausschließlich in diesem Sinn verwandt.

Um von den typischen Unterschieden neben dem Gemeinsamen am Habitus der Eigenzustände stereoisomerer Moleküle ein Bild zu bekommen, sehen wir zunächst ab von Wechselwirkungen, die nicht im Begriffssystem „Konstitution“ als chemische Bindungen formuliert sind, und fragen nach den möglichen starren Molekülmodellen zu einer gegebenen Konstitution. Wie schon erwähnt, ist mit der Konstitution über die chemisch gebundene Nachbarschaft jedes einzelnen Atoms und die Art ihrer Bindungen an dieses Atom verfügt. Detailliertere Aussagen über die Geometrie der Nachbarschaft ergeben sich insoweit, als eine Gesamtheit von gleichzeitig betätigten Bindungen eines Atoms nur unter bestimmten Voraussetzungen über deren gegenseitige Orientierung denkbar ist. Das Zustandekommen solcher Bindungen kann formal als Absättigung gerichteter Atomvalenzen beschrieben werden. Es ist sinnvoll und im Rahmen einer Modellbetrachtung zulässig, den Unterschied „ähnlicher Bindungen“ an ein Atom auf die individuelle Natur der Bindungspartner zurückzuführen und die „Ähnlichkeit“ der Bindungen mit identischen Eigenschaften nur durch die Richtung unterschiedener Valenzen des Atoms zu erklären. Eine Permutation ähnlich gebundener Bindungsnachbarn eines Atoms mit vorgegebener Valenzstruktur ändert also die Konstitution der Nachbarschaft nicht. Für den Normalfall in der Bindungsanalyse nach Atomvalenzen ist der folgende Sachverhalt charakteristisch.

Die Kenntnis der Konstitution eines Moleküls ist hinreichend, um für seine einzelnen Atome gerichtete Valenzen festzulegen, die sich unverändert zur Erklärung von Bindungsverhältnissen und Geometrie aller stereoisomeren Molekülspezies eignen. Die so festgelegten Valenzstrukturen der Atome sind demgemäß nicht chiral. Außerdem erweisen sich die oben diskutierten ähnlichen Bindungen als äquivalent, wobei wir unter äquivalenten Bindungen solche verstehen, die auf die Absättigung äquivalenter Valenzen eines Atoms zurückzuführen sind; äquivalente Valenzen eines Atoms aber sind als gerichtete Valenzen definiert, die durch Deckoperationen aus der räumlichen Symmetriegruppe seiner Valenzstruktur miteinander zur Deckung kommen.

Der Bindungszusammenhang von Atomen mit unveränderlicher Valenzstruktur in einem Molekül vorgegebener Konstitution bestimmt die Geometrie im wesentlichen bis auf Verdrehungen um Bindungsachsen mit achsialer Symmetrie und bis auf Permutationen von äquivalenten Bindungsnachbarn der Atome. Mit geeigneten Festsetzungen über die azimutale Orientierung von Bindungspartnern ist zu erwarten, daß solche Permutationen als Umordnungsvorschriften gelten können, die jedem physikalisch sinnvollen Molekülmodell ein anderes starres Modell mit derselben Konstitution zuordnen. Wir wollen bezüglich starrer Molekülmodelle in dieser Weise definierte Operationen „konstitutionserhaltende Permutationen“ nennen.

Unser eigentliches Problem, eine Strukturanalyse der Eigenzustände eines Energieoperators mit dem gemeinsamen Merkmal einer bestimmten Konstitution, kann nach dem Muster der Diskussion starrer Modelle in Angriff genommen werden. Zu diesem Zweck haben wir unter einer konstitutionserhaltenden Permutation eine Zuordnungsvorschrift zu verstehen, die Eigenzustände umkehrbar eindeutig aufeinander abbildet, und zwar so, daß sich Bild und Original im wesentlichen nur durch die Plazierung von äquivalenten Bindungspartnern gemeinsamer Atome unterscheiden. Der Begriff „konstitutionserhaltende Permutation“

beinhaltet also jetzt eine näherungsweise gültige geometrische Interpretation einer Abbildungsvorschrift für Eigenzustände.

Da unter den Eigenzuständen solche vorkommen mögen, die einen Bewegungszustand äquivalenter Partner repräsentieren, der in gewissen Phasen im wesentlichen einer Permutation dieser Partner entspricht, ist es möglich, daß es konstitutionserhaltende Permutationen gibt, die gewisse Eigenzustände auf sich selbst abbilden. Das Kriterium, ob eine Gruppenoperation ihrer geometrischen Interpretation gemäß physikalisch möglich ist, ohne Bindungen zu lösen, oder nicht, sollte alle Eigenzustände einer Stereoisomeren-Spezies in gleicher Weise betreffen. Daher ist der Schluß naheliegend, daß die Eigenzustände einer Stereoisomeren-Spezies die Eigenschaft besitzen, zufolge einer konstitutionserhaltenden Permutation insgesamt entweder wieder in Eigenzustände derselben Spezies oder, insoweit für andere Spezies entsprechende Eigenzustände existieren, in Eigenzustände einer anderen Spezies überzugehen. Zu Operationen, die in bezug auf die Eigenzustände einer speziellen Stereoisomeren-Spezies eine Abbildung innerhalb dieser Spezies hervorrufen, sollte es im allgemeinen korrespondierende Operationen geben, die diese Eigenschaft bezüglich jeweils einer der übrigen Spezies besitzen; denn auf eine umbesetzte Anordnung angewandt, sollte eine geeignete Permutation im wesentlichen die gleichen räumlichen Veränderungen hervorrufen wie eine ursprüngliche Permutation angewandt auf die ursprüngliche Anordnung. Zwei in diesem Sinne korrespondierende Operationen sollten also auf die jeweiligen Anordnungen angewandt, gleichzeitig das Kriterium besitzen, Bindungen nicht zu lösen. Eine weitgehende Korrespondenz in diesem Sinne ist allerdings nur zu erwarten, wenn die Wechselwirkungen, die nicht in der Konstitution erfaßt sind, zufolge der Permutationen nur unwesentlich geändert werden. Insbesondere haben wir also den Fall sterischer Hinderung auszuschließen oder zumindest gesondert zu behandeln.

Ohne die physikalischen Voraussetzungen im Detail zu kennen und zu analysieren, unter denen die besprochenen Analogien allgemein zu rechtfertigen sind, wird als stereochemischer „Modellfall“ folgendes nahegelegt: Der wesentliche Teil der Eigenzustände mit Konstitutionsmerkmal stellt eine Menge dar, in der eine Gesamtheit konstitutionserhaltender Permutationen als Gruppe von umkehrbar eindeutigen Abbildungen zu erklären ist, eine Gruppe, in der es für die einzelnen Stereoisomeren-Spezies analoge Untergruppen gibt. Wir wollen daher in Übereinstimmung mit den Plausibilitätsbetrachtungen dieses Abschnitts ein mathematisches Modell definieren, das im weiteren Verlauf der Abhandlung „stereochemisches Strukturmodell“ genannt wird.

Die Gesamtheit von Stereoisomeren entspricht einer Gesamtheit  $\mathfrak{M}$  linear unabhängiger energiearmer Eigenzustände eines gemeinsamen Energieoperators, die im Sinne einer Interpretation durch chemische Bindungen gleiche Konstitution besitzen und entsprechend ihren Teilchendichteverteilungen eine Klasseneinteilung nach den geometrischen Merkmalen verschiedener Spezies zulassen. Eine „unwesentliche“ Beschränkung der Menge  $\mathfrak{M}$  auf eine Teilgesamtheit  $\overline{\mathfrak{M}}$  mit den Untermengen  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  zur Stereoisomeren-Spezies  $\sigma$  gestatte eine Struktur von  $\overline{\mathfrak{M}}$  wie folgt zu erklären:

Aus der Gruppe aller umkehrbar eindeutigen Abbildungen der Menge  $\overline{\mathfrak{M}}$  auf sich kann eine Untergruppe  $\mathfrak{G}$  endlicher Ordnung mit folgenden Eigenschaften ausgewählt werden:

1. Jede Operation aus  $\mathfrak{G}$  vermittelt eine Zuordnung, bei der alle Eigenzustände jeder einzelnen Speziesmenge  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  entweder innerhalb  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  aufeinander oder auf die Eigenzustände einer anderen Speziesmenge  $\overline{\mathfrak{M}}_{\sigma'}$  abgebildet werden.

2. Die Untergruppen  $\mathfrak{U}_\sigma$  aus  $\mathfrak{G}$ , welche jeweils eine Speziesmenge  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  in sich überführen, sind zueinander konjugiert.

3. Jede der Abbildungen aus  $\mathfrak{G}$  vermittelt einen Übergang von Original- zu Bildzuständen, der in guter Näherung geometrisch interpretierbar ist als konstitutionserhaltende Permutation von äquivalent an eine gemeinsame Nachbarschaft gebundenen Partnern. Wir nennen  $\mathfrak{G}$  die Gruppe der konstitutionserhaltenden Permutationen.

4. Aus 1., 2. und 3. können wir formal a) und im Sinne der physikalischen Interpretation b) folgende Konsequenzen ziehen:

a) Wegen der Interpretation der Abbildungen aus  $\mathfrak{G}$  gemäß 3. ist nicht zu erwarten, daß innerhalb der Menge  $\overline{\mathfrak{M}}$  jeder Eigenzustand aus jedem anderen durch eine Operation aus  $\mathfrak{G}$  hervorgeht, d. h. die Gruppe  $\mathfrak{G}$  kann nicht als transitiv [6] über  $\overline{\mathfrak{M}}$  vorausgesetzt werden. Ist  $\mathfrak{G}$  aber intransitiv, so ist eine Zerlegung von  $\overline{\mathfrak{M}}$  in Transitivitätsbereiche möglich, Teilmengen also, in denen jeder Eigenzustand aus einem beliebigen unter ihnen durch Gruppenoperationen hervorgeht. Nennen wir die Untergruppe aller Operationen aus  $\mathfrak{G}$ , die einen Eigenzustand invariant lassen, seine Symmetriegruppe, dann erhalten wir alle übrigen Eigenzustände desselben Transitivitätsbereiches durch Anwendung von Operationen aus den (Links)nebenklassen seiner Symmetriegruppe, und zwar verschiedene dann und nur dann, wenn die Operationen zu verschiedenen (Links)nebenklassen gehören. Die Symmetriegruppen der Eigenzustände eines Transitivitätsbereiches sind zueinander konjugiert und jeweils Untergruppen einer der Speziesgruppen  $\mathfrak{U}_\sigma$ . Die Zahl der Eigenzustände in einem Transitivitätsbereich ist also gleich dem Index ihrer Symmetriegruppen in  $\mathfrak{G}$  und der Index der Symmetriegruppen in den jeweiligen Speziesgruppen ist unabhängig von der Spezies und gibt die Zahl der Eigenzustände eines Transitivitätsbereiches, die zu jeweils einer Spezies gehören. Eine Verfeinerung der Einteilung von  $\overline{\mathfrak{M}}$  nach Speziesmengen  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  durch die zusätzliche Einteilung nach Transitivitätsbereichen  $\overline{\mathfrak{M}}_\nu$ , führt demnach zu Durchschnittsmengen  $\overline{\mathfrak{M}}_{\sigma\nu}$ , die bei festem  $\nu$  für alle  $\sigma$  gleich viel Eigenzustände enthalten. Unterscheiden wir die Eigenzustände in  $\overline{\mathfrak{M}}_{\sigma\nu}$  durch Zahlen  $\kappa$ , so ist mit dem Zahlentripel  $(\sigma, \kappa, \nu)$  eine eindeutige Bezeichnung der Eigenzustände aus  $\overline{\mathfrak{M}}$  durch Quantenzahlen gegeben. Diese Klassifizierung der Eigenzustände gemäß der Gruppenstruktur unseres Modells wird sich bei der Interpretation gemäß 3. als physikalisch sinnvoll erweisen.

Die Quantenzahl  $\sigma$  numeriert die (Links)nebenklassen einer Speziesgruppe.

Die Quantenzahl  $\kappa$  numeriert die (Links)nebenklassen der Symmetriegruppe eines Eigenzustandes innerhalb seiner Speziesgruppe. Die Anzahl dieser Nebenklassen  $\kappa$ , hängt vom Transitivitätsbereich  $\nu$  ab.

Die Quantenzahl  $\nu$  kennzeichnet den Transitivitätsbereich, Gruppenoperationen aus  $\mathfrak{G}$  ändern den Zahlenwert von  $\nu$  nicht, der Wertebereich von  $\nu$  ist unabhängig von  $\sigma$ .

Jede Speziesmenge  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  als ungeordnete Gesamtheit aufgefaßt, kann als ein-dimensionaler Darstellungsmodul zur identischen Darstellung von  $U_\sigma$  betrachtet werden. Der Satz aller  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  hat die Eigenschaft einer Basis für eine Darstellung  $\Gamma$  von  $\mathfrak{G}$ .  $\Gamma$  entsteht durch reguläre Induktion mit einer dieser Speziesmengen (vgl. [7]). Dieser Sachverhalt bestimmt die Struktur der Matrizen von  $\Gamma$ ; sie enthalten in jeder Zeile und jeder Spalte eine und nur eine 1, die übrigen Matrixelemente sind Null.

Die Bemerkungen über die Eignung der ungeordneten Speziesmengen  $\overline{\mathfrak{M}}_\sigma$  als Basis einer Darstellung  $\Gamma$  von  $\mathfrak{G}$  gelten unverändert für die Zustandssummen über diese Zustände  $\sum_{\overline{\mathfrak{M}}} \dots$  oder für die Logarithmen dieser Summen. Dabei sind die Gruppenoperationen durch ihre Wirkung auf die Eigenzustände wie folgt erklärt:

$$\begin{aligned} \text{mit der Bezeichnung } \mathcal{H}\psi &= \varepsilon \psi, \quad \mathcal{H}\psi' = \varepsilon' \psi' \\ \text{folgt aus } \psi \rightarrow \psi' &\text{ die Zuordnung } \varepsilon \rightarrow \varepsilon'. \end{aligned}$$

Die Gl. (1) zeigt sich mit den oben eingeführten Quantenzahlen in der Gestalt:

$$c_\sigma = \sum_{\nu} \sum_{\kappa=1}^{\kappa=\nu} e^{-\varepsilon_{\sigma, \kappa, \nu}/kT} \quad \text{mit } \sigma = 1, 2 \dots r, \text{ wenn } r \text{ die Anzahl der Stereoisomeren-Spezies ist.}$$

Im Zusammenhang mit Zustandssummen ist die zu Anfang vorgenommene Beschränkung von  $\mathfrak{M}$  auf  $\overline{\mathfrak{M}}$  als unwesentlich zu kennzeichnen, wenn gilt:

$$\sum_{\mathfrak{M}} \dots \approx \sum_{\overline{\mathfrak{M}}} \dots$$

Damit ist eine echte Auswahl unter den Zuständen relativ hoher Energie im Rahmen einer guten Näherung zulässig\*.

b) Auf eine geeignete Menge starrer Molekülmodelle gleicher Konstitution bezogen, wäre eine konstitutionserhaltende Permutation aus  $\mathfrak{G}$  als eindeutige Abbildungsvorschrift definiert, die jedem der Modelle ein anderes, eine andere Konformation oder Konfiguration, zuordnet. Operationen aus  $U_\sigma$  würden Übergänge zwischen bestimmten Konformationen der Spezies  $\sigma$  bedeuten.

Gemäß 1. sind die Operationen aus  $\mathfrak{G}$  aber Abbildungsvorschriften der Eigenzustände aus der Menge  $\overline{\mathfrak{M}}$  und die geometrische Interpretation als Permutation von äquivalenten Bindungspartnern kann sich nur auf Modellverteilungen der Teilchen beziehen, die in ähnlicher Relation zu den tatsächlichen Teilchendichten stehen, aus denen sie durch Abstraktion hervorgehen. Unterscheidungsmerkmale

\* Anstelle von Teilsummen über linear unabhängige entartete Eigenzustände werden gewöhnlich Gewichtungsfaktoren  $g$  verwendet. Sie sind invariant gegen die Operationen aus  $\mathfrak{G}$ , insoweit die Entartung symmetrieebedingt ist und diese Symmetrie durch die Abbildungen aus  $\mathfrak{G}$  auf die Gesamtheit der Bildzustände übertragen wird. Selbst wenn dies nicht streng zutrifft, sollten diese Voraussetzungen doch näherungsweise gegeben sein, so daß auch dann in den Zustandssummen gegenüber  $\mathfrak{G}$  invariante Gewichtungsfaktoren verwendet werden können.

von Eigenzuständen, die durch Gruppenoperationen aus  $\mathcal{G}$  auseinander hervorgehen, sollten also im wesentlichen ausschließlich die Platzierung von äquivalenten Partnern betreffen. Es ist leicht einzusehen, daß in der weitgehenden Invarianz der übrigen Eigenschaften hauptsächlich eine Analogie der Kernbewegungen zum Ausdruck kommt. Alle Eigenzustände, die kraft der Operationen aus  $\mathcal{G}$  einander zugeordnet sind, sollten diese Analogie aufweisen, und sie werden daher sinngemäß durch den gleichen Wert einer Quantenzahl  $\nu$  gekennzeichnet, wie dies formal aus 1 und 2 gemäß 4a zu folgern war.

$\sigma$  charakterisiert, wie schon in der Definition 1 bis 3 festgelegt, die Stereoisomeren-Spezies.

Eigenzustände derselben Spezies, die durch Operationen aus  $\mathcal{U}_\sigma$  einander zugeordnet sind und demnach durch  $\kappa$  unterschieden werden, sind kennzeichnend für verschiedene Konformere. Die Zahl der so unterscheidbaren Konformerer  $\kappa_\nu$  ist für alle Stereoisomeren-Spezies dieselbe, solange es sich um Zustände analoger Kernbewegung handelt (gleiches  $\nu$ ). Da der Übergang von einem Konformerer zu einem anderen physikalisch möglich ist, ohne Bindungen aus der Konstitution zu lösen, ist ihre Stabilität eine Folge nicht mit der Konstitution erfaßter Wechselwirkungen. Normalerweise wird es zu einer Stereoisomeren-Spezies Eigenzustände mit wesentlich verschiedenartiger Kernbewegung geben und die Zahl der durch Gruppenoperationen unterscheidbaren Konformerer mag vom Typus der Kernbewegung abhängen. Die Beschreibbarkeit dieses Phänomens ist mit der Abhängigkeit des Index  $\kappa_\nu$  (Index der Symmetriegruppe eines Eigenzustandes innerhalb seiner Speziesgruppe) von  $\nu$  gewährleistet.

Die strenge Analogie der Zustände für die verschiedenen Spezies (Unabhängigkeit des Index  $\kappa_\nu$  von  $\sigma$ ) ist ein wesentlicher Zug unseres Modells, sie ist eine im Einzelfall näherungsweise zu rechtfertigende Hypothese über den Einfluß nicht konstitutionsbedingter Wechselwirkungen. Die Analogien zwischen den Eigenzuständen verschiedener Stereoisomeren-Spezies, die gemeinsame Struktur ihrer Quantenzahlen, sollte daran zu erkennen sein, daß das langwellige Energiespektrum qualitativ dasselbe ist.

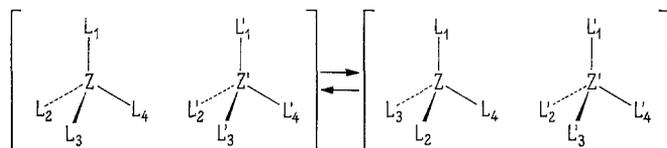
5. Für stereoisomere Stoßkomplexe haben wir „Modell-Energieoperatoren“ einzuführen, um „Übergangszustände“ als Eigenzustände erklären zu können. Selbst wenn zu diesem Zweck verschiedene Operatoren nötig sind, so bleibt doch für eine geeignete Gesamtheit dieser Eigenzustände die Möglichkeit, sie den Definitionen 2 und 3 unseres Modells zu unterwerfen. Mit Definition 3 beinhaltet das Strukturmodell gegenüber Molekülen eine zusätzliche Hypothese über die Geometrie des Stoßes. Durch Einführung einer fiktiven Bindung zwischen den Stoßpartnern kann gedanklich völlige Übereinstimmung zwischen stereoisomeren Stoßkomplexen und stereoisomeren Molekülen erreicht werden.

Inwieweit das vorliegende Strukturmodell eine gültige Näherung der Realität ist, muß im Einzelfall entschieden werden, indem entweder seine Hypothesen überprüft oder seine Konsequenzen mit dem Experiment verglichen werden. Formeln zur Berechnung von Konzentrationen stereoisomerer Spezies, wie sie im folgenden Abschnitt für vier typische Fälle abgeleitet werden, sind eine spezielle, experimentell nachprüfbare Konsequenz unseres Modells.

## Einige Folgerungen aus dem Modell

Den in diesem Abschnitt betrachteten Beispielen ist folgender Sachverhalt gemein. Es wird thermodynamisches Gleichgewicht zwischen jeweils zwei Stereoisomeren-Spezies untersucht. Verstehen wir die beiden jeweils angeführten Spezies als stabile Reaktionsprodukte, dann geben uns die abgeleiteten Formeln deren Konzentrationsverhältnis, verstehen wir darunter Stoßkomplexe, dann geben uns die Formeln das Konzentrationsverhältnis der Produkte eines korrespondierenden kinetisch gesteuerten Reaktionspaares über diese Stoßkomplexe. Im übrigen ist den behandelten Reaktionstypen ein Symbol beigelegt, das aus der nachfolgenden Diskussion verständlich wird.

1. Reaktionstyp  $\mathcal{A}_{4,4}$ , Gleichgewicht zwischen stereoisomeren Assoziaten oder Stoßkomplexen der abgebildeten Art.



Die Hypothese, das stereochemische Strukturmodell treffe zu, ist für den vorliegenden Reaktionstypus gerechtfertigt, wenn in den zur Diskussion stehenden konkreten chemischen Beispielen die Geometrie der Assoziante oder die Geometrie der im Sinne einer Reaktion wirksamen Stöße im wesentlichen durch die Lagebeziehung zweier regulärer Tetraeder charakterisiert wird, wenn also eine Permutation der gestrichelten und der ungestrichelten Liganden zu analogen Assoziaten oder Stoßkomplexen führt.

Die Interpretation von  $\mathcal{G}$  als Permutationsgruppe von äquivalenten Bindungspartnern ist demnach durch das direkte Produkt der beiden Permutationsgruppen  $\mathcal{S}_4$  und  $\mathcal{S}'_4$  der ungestrichelten und der gestrichelten Liganden vorgegeben.

$$\mathcal{G} \cong \mathcal{S}_4 \times \mathcal{S}'_4.$$

Auf die numerierten Ecken zweier regulärer Tetraeder mit fester gegenseitiger Orientierung bezogen, sind die Operationen aus  $\mathcal{S}_4 \times \mathcal{S}'_4$  die Deckoperationen dieser Tetraeder. Die Operationen aus dem direkten Produkt der alternierenden Untergruppen  $\mathcal{A}_4$  und  $\mathcal{A}'_4$  sind die Deckoperationen erster Art, die Drehungen. Als Permutationen der Liganden interpretiert, sind sie die einzigen, die physikalisch möglich sind, ohne daß Bindungen aus der Konstitution gelöst werden, und zwar unabhängig davon, in welcher Anordnung die Liganden auf die Ecken verteilt sind ( $\mathcal{A}_4 \times \mathcal{A}'_4$  ist Normalteiler in  $\mathcal{S}_4 \times \mathcal{S}'_4$ ).  $\mathcal{H} \cong \mathcal{A}_4 \times \mathcal{A}'_4$  ist also zu jeder Spezies die Untergruppe konstitutionserhaltender Permutationen innerhalb der Spezies. Es gibt vier Nebenklassen, repräsentierbar durch die Einheit, eine ungerade Permutation aus  $\mathcal{S}_4$ , eine ungerade Permutation aus  $\mathcal{S}'_4$  und dem Produkt beider Permutationen. Diese Nebenklassenoperationen führen jede Spezies in sich und die jeweils drei anderen von insgesamt vier unterscheidbaren Spezies über. Die zweite der aufgeführten Nebenklassen ändert die Chiralität des ungestrichelten, die dritte die des gestrichelten und die vierte die Chiralität von beiden Chiroiden.

Nach dem Strukturmodell werden nur Eigenzustände  $\psi_{\sigma, \kappa, \nu}$  mit demselben Wert der Quantenzahl  $\nu$  infolge der Gruppenoperationen aufeinander abgebildet.  $\kappa$  bezeichnet dabei die Nebenklassen der Symmetriegruppe eines Eigenzustandes  $\psi_{1, 1, \nu}$  innerhalb seiner Spezies,  $\sigma$  die Nebenklassen der Speziesgruppe. Demnach sind die Energien  $\varepsilon_{\sigma, \kappa, \nu}$  durch den Index  $\nu$  charakterisierte Funktionen der Anordnung von Symbolen für die gestrichenen und ungestrichenen Liganden. Wenn also gesetzt wird

$$\varepsilon_{1, 1, \nu} = \varepsilon_{\nu} (\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3, \mathcal{L}_4; \mathcal{L}'_1, \mathcal{L}'_2, \mathcal{L}'_3, \mathcal{L}'_4)$$

dann ist

$$\varepsilon_{\sigma, \kappa, \nu} = \mathcal{O}_{\sigma} \cdot \mathcal{O}_{\kappa} \varepsilon_{\nu} (\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3, \mathcal{L}_4; \mathcal{L}'_1, \mathcal{L}'_2, \mathcal{L}'_3, \mathcal{L}'_4)$$

wobei  $\mathcal{O}_{\sigma}$  und  $\mathcal{O}_{\kappa}$  für die Nebenklassen  $\sigma$  bzw.  $\kappa$  repräsentative Operatoren sind, die in der Funktion  $\varepsilon_{\nu}$  entsprechende Permutation der Symbole  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3, \mathcal{L}_4$  und  $\mathcal{L}'_1, \mathcal{L}'_2, \mathcal{L}'_3, \mathcal{L}'_4$  hervorrufen.

Gemäß der Fragestellung im Zusammenhang mit Gl. (2) untersuchen wir das Konzentrationsverhältnis der Stereoisomeren-Spezies  $\sigma_1 \equiv (R)(R)$  und  $\sigma_2 \equiv (S)(R)$  ( $R, S$ -Nomenklatur [1, 2, 8]). Gl. (2) erscheint für unseren Fall in der Form

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}}{c_{(S)(R)}} = \ln \frac{\sum_{\nu} \sum_{\kappa} e^{-\varepsilon_{\nu} (\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \mathcal{L}_3, \mathcal{L}_4; \mathcal{L}'_1, \mathcal{L}'_2, \mathcal{L}'_3, \mathcal{L}'_4) / kT}}{\sum_{\nu} \sum_{\kappa} e^{-\varepsilon_{\nu} (\mathcal{L}_2, \mathcal{L}_1, \mathcal{L}_3, \mathcal{L}_4; \mathcal{L}'_1, \mathcal{L}'_2, \mathcal{L}'_3, \mathcal{L}'_4) / kT}}. \quad (3)$$

Dabei ist die natürliche Reihenfolge der Symbole per definitionem der Spezies  $(R)(R)$  zugeordnet. Alle ungeraden Permutationen aus  $\mathfrak{S}_4$  sind die Operationen der einzigen Nebenklasse zu  $\mathfrak{A}_4 \times \mathfrak{A}'_4$  innerhalb  $\mathfrak{S}_4 \times \mathfrak{A}'_4$ , der Symmetriegruppe der Gleichung. Sie vertauschen Zähler- und Nennersumme. Die beiden Summen würden also gleich sein, wenn zwei ungestrichene Liganden gleich sind und demgemäß dafür auch die gleichen Symbole verwendet werden. Anschaulich zeigt sich, daß im ungestrichenen Chiroid die Chiralität verschwindet, die Unterscheidung zweier Spezies also nicht mehr möglich ist, wenn zwei Liganden gleich sind\*. Der Logarithmus des Quotienten der Zustandssummen ist in diesem Falle also Null.

Diese Tatsache zusammen mit dem Symmetrieverhalten der Gl. (3), (Vorzeichenwechsel bei einer Nebenklassenoperation), liefert uns für eine formale Reihenentwicklung nach Potenzen der Symbole Aussagen (zu dieser Reihenentwicklung ist im allgemeinen nur erforderlich, daß die Symbole als mathematische Quantitäten einem Ring angehören). Wir führen eine solche Reihenentwicklung durch unter der vereinfachenden Annahme, daß als Symbole die Werte eines Liganden-Parameters gesetzt werden dürfen, für die verschiedenen Liganden also reelle Zahlenwerte  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4; \lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \lambda'_4$  stehen. Die physikalische Rechtfertigung zu dieser Vereinfachung ist gegeben, wenn angenommen werden darf, daß der Einfluß der Liganden auf die Energie für den Zweck unseres Problems durch eine einparametrische Qualität in guter Näherung beschrieben wird (z. B. Platzbedarf in Form repulsiver Wechselwirkungen oder Polarisierbarkeit, aber nicht beides in variablem Verhältnis).

Wir entwickeln an der Stelle  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_0$ . Unsere Kenntnis der

\* Die Liganden  $L$  seien als nicht chiral angenommen oder ihre Chiralität sei vernachlässigt.

Symmetrieeigenschaften liefert uns dafür die folgende Form:

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}^{(R)} }{c_{(S)(R)}^{(R)}} = (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_1 - \lambda_4) (\lambda_2 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_4) (\lambda_3 - \lambda_4) \cdot \\ \cdot \{ \varrho_1(\lambda_0; \lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \lambda'_4) + \varphi(\dots) \},$$

wobei der geschweifte Klammerausdruck gegenüber der Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}_4 \times \mathfrak{A}'_4$  der  $\lambda_i, \lambda'_i$  totalsymmetrisch ist.

$\varrho_1$  ist dabei von den  $\lambda_i$  unabhängig. Es hängt nur von der Entwicklungsstelle  $\lambda_0$  und den Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur usw. ab.

$\varphi$  ist eine totalsymmetrische Funktion der  $\lambda_i$ , die an der Entwicklungsstelle  $\lambda_0$  verschwindet.

Wenn die ungestrichenen Liganden sich in Bezug auf die durch den Parameter  $\lambda_i$  beschriebene Qualität ähnlich sind, so sollte eine Entwicklung an einer Stelle  $\lambda_0$ , die sich nur unwesentlich von den untereinander ähnlichen  $\lambda_i$  unterscheidet, in dem Sinne zu beurteilen sein, daß die Funktion  $\varphi$  gegenüber  $\varrho_1$  zu vernachlässigen ist. Die Ähnlichkeit der  $\lambda_i$ -Werte untereinander ist aber gerade jene Voraussetzung über die Ähnlichkeit der Liganden eines Chiroids, die wir generell für die Zuständigkeit unseres Modells anzunehmen gezwungen waren.

Mit der Abkürzung

$$\chi_4(\lambda) \equiv (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_1 - \lambda_4) (\lambda_2 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_4) (\lambda_3 - \lambda_4)$$

erhalten wir unter Vernachlässigung von  $\varphi$  die obige Gleichung in der Gestalt

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}^{(R)}}{c_{(S)(R)}^{(R)}} = \chi_4(\lambda) \varrho_1(\lambda_0; \lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \lambda'_4). \quad (\text{Ia})$$

$\chi_4(\lambda)$  werde „Chiralitätsprodukt“ und  $\varrho_1$  „Reaktionsparameter“ genannt.

Solange wir Reaktionen vom Typ  $A_{4,4}$  miteinander vergleichen, die sich nur in Bezug auf die ungestrichenen Liganden unterscheiden, im übrigen aber unter den gleichen Reaktionsbedingungen untersucht werden, und solange nur Liganden in Betracht kommen, deren  $\lambda$ -Werte hinreichend wenig von  $\lambda_0$  verschieden sind, kann die Gl. (3) mit demselben Reaktionsparameter  $\varrho_1$  verwendet werden. Mit der Verwendung eines konstanten  $\varrho_1$  liefert aber Gl. (3) selbst dann noch über das Experiment hinausgehende Informationen über das Konzentrationsverhältnis, wenn die  $\lambda$ -Werte der Liganden mit Hilfe der Gl. (3) selbst experimentell ermittelt werden müssen; denn die Zahl der Kombinationen von jeweils vier Liganden, also die Zahl der verschiedenen Chiralitätsprodukte, wächst wesentlich stärker als die Zahl der Experimente zur Berechnung der  $\lambda$ -Werte.

Eine völlig analoge Betrachtung für das Verhältnis  $\frac{c_{(R)(R)}^{(R)}}{c_{(S)(R)}^{(R)}}$  ergibt die Form

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}^{(R)}}{c_{(R)(S)}^{(R)}} = \chi_4(\lambda') \varrho_2(\lambda'_0; \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4). \quad (\text{Ib})$$

Da die beiden Zählerspezies  $(R)(R)$  und  $(S)(S)$  aus den Gl. (Ia) und (Ib) ebenso wie die beiden Nenner-Spezies  $(S)(R)$  und  $(R)(S)$  Chiralitätsisomere sind, falls die Liganden nicht chiral sind oder ihre Chiralität vernachlässigt werden kann, muß das Konzentrationsverhältnis in beiden Fällen dasselbe sein. Damit ergibt sich durch Vergleich von (Ia) und (Ib) eine Gleichung der Form:

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}^{(R)}}{c_{(S)(R)}^{(R)}} = \ln \frac{c_{(R)(R)}^{(R)}}{c_{(R)(S)}^{(R)}} = \chi_4(\lambda) \chi_4(\lambda') \varrho(\lambda_0; \lambda'_0). \quad (\text{I})$$

Es erweist sich für die Praxis (vgl. nachfolgendes Kapitel) als zweckmäßig, in (I) von der Möglichkeit einer Transformation der folgenden Art Gebrauch zu machen:

$$\begin{aligned}\lambda_i &\rightarrow \bar{\lambda}_i = a \lambda_i + c \\ \lambda'_i &\rightarrow \bar{\lambda}'_i = b \lambda'_i + d .\end{aligned}$$

Die Addition der Konstanten  $c$  und  $d$  ist ohne Einfluß auf die Chiralitätsprodukte.

Der Übergang  $\varrho \rightarrow \bar{\varrho} = \varrho \cdot a^{-6} b^{-6}$  führt zu einer Gl. (I) mit den transformierten Parametern  $\bar{\lambda}_i, \bar{\lambda}'_i, \bar{\varrho}$ . Wegen dieser Transformationsinvarianz ist es statthaft, in jedem Chiroid die Parameter zweier Liganden willkürlich festzulegen (z. B.  $\lambda_H = 0, \lambda_{CH_3} = 1$ ).

2. Reaktionstypus  $A_{3,3}$ , Gleichgewicht zwischen stereoisomeren Verbindungen oder Stoßkomplexen der folgenden Art:



Die Überlegungen zur Ableitung einer Gleichung für das Konzentrationsverhältnis  $c_Z/c_N$  sind völlig analog wie in 1. mit dem Unterschied, daß anstelle der Symmetriegruppen  $\mathfrak{S}_4, \mathfrak{S}'_4$  die Gruppen  $\mathfrak{S}_3, \mathfrak{S}'_3$  zu setzen sind und entsprechend die Untergruppen  $\mathfrak{U}_3, \mathfrak{U}'_3$  statt  $\mathfrak{U}_4, \mathfrak{U}'_4$  verwendet werden müssen.

Für das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_{(R)(R)}}{c_{(S)(R)}}$  folgt

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}}{c_{(S)(R)}} = \chi_3(\lambda) \chi_3(\lambda') \varrho \quad (\text{II})$$

mit dem Chiralitätsprodukt\*  $\chi_3(\lambda) \equiv (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 - \lambda_3) (\lambda_2 - \lambda_3)$ .

3. Reaktionstypus  $A_{2,2}$ , ein cis-trans-Isomeren-Gleichgewicht von Molekülen oder Stoßkomplexen:



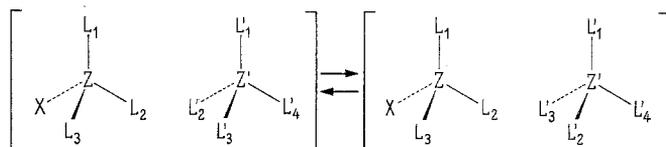
Die Überlegungen aus 1. lassen sich auf den vorliegenden Fall übertragen, wenn  $\mathfrak{S}_2 \times \mathfrak{S}'_2$  anstelle von  $\mathfrak{S}_4 \times \mathfrak{S}'_4$  gesetzt wird und statt  $\mathfrak{U}_4 \times \mathfrak{U}'_4$  die Untergruppe aus  $\mathfrak{S}_2 \times \mathfrak{S}'_2$  verwendet wird, die aus der Gruppeneinheit und dem Produkt der beiden Inversionen aus  $\mathfrak{S}_2$  und  $\mathfrak{S}'_2$  besteht.

Für das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{trans}}}$  ergibt sich:

$$\ln \frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{trans}}} = (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda'_1 - \lambda'_2) \varrho . \quad (\text{III})$$

\* Die Eignung dieses Chiralitätsproduktes  $\chi_3(\lambda)$  zur Berechnung des Konzentrationsverhältnisses wurde von einem von uns [9] bereits früher anhand experimenteller Daten plausibel gemacht und mit Erfolg für die numerische Bestimmung von Produktkonzentrationen verwandt. Für diesen Fall liegt umfangreiches experimentelles Material vor, das innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Resultat der Rechnungen übereinstimmt.

4. Reaktionstyp  $A_{3,4}$ , ein Beispiel einer Reaktion zwischen Partnern mit verschiedenartigen Chiralitätsprodukten, ist ebenfalls nach dem Muster von Fall 1 zu behandeln.



Dabei sei  $X$  ein mit  $L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  nicht vergleichbarer Rest, der an dem Reaktionsgeschehen nicht teilnimmt, z. B. eine makromolekulare Oberfläche, oder  $X$  und  $Z'$  seien elektrisch geladen. Für das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_{(R)(R)}}{c_{(S)(R)}}$  ergibt sich

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}}{c_{(S)(R)}} = \chi_3(\lambda) \chi_4(\lambda') \varrho \quad (\text{IV})$$

5. Die Ableitung der Gl. (Ia) in Beispiel 1 und einer entsprechenden Gleichung für Beispiel 2 ist in folgendem allgemeinen Zusammenhang von Interesse. Wenn zwei Reaktionspartner wie in diesen Beispielen nur in Form ihrer Chiralitätsisomeren auftreten und wenn auch die  $(R)(R)$ - und die  $(S)(S)$ -Spezies bzw. die  $(R)(S)$ - und die  $(S)(R)$ -Spezies Chiralitätsisomere sind, dann ist die Kenntnis der Geometrie des gestrichenen Chiroids nicht nötig, um im Falle 1 bzw. 2 oder 4 die Formel

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}}{c_{(S)(R)}} = \chi_{4(3)}(\lambda) \varrho_1$$

abzuleiten. Wegen  $c_{(R)(S)} = c_{(S)(R)}$  gilt dann aber auch

$$\ln \frac{c_{(R)(R)}}{c_{(R)(S)}} = \chi_{4(3)}(\lambda) \varrho_1, \quad (\text{V})$$

d. h. ohne detaillierte Kenntnis des gestrichenen Chiroids ist das Konzentrationsverhältnis zweier Spezies, die (oder deren Stoßkomplexe im kinetisch gesteuerten Fall) sich in Bezug auf die Chiralität des ungestrichenen Chiroids nicht unterscheiden, durch das Chiralitätsprodukt des ungestrichenen Chiroids charakterisiert. Damit wird der Einfluß einer Veränderung der Chiralität des ungestrichenen Chiroids auf den Ablauf der Reaktion beschrieben. Dieser Fall ist beispielsweise bei „asymmetrisch induzierten Synthesen“ von praktischem Interesse.

Abschließend zu diesen Beispielen sei hervorgehoben, daß die Annahme, die Wechselwirkung zwischen den Liganden der gestrichenen und ungestrichenen Chiroiden sei hinreichend durch einen Parameter beschreibbar, für die Ableitung von expliziten Formeln ähnlicher Art nicht notwendig ist.

So ist es z. B. denkbar, komplizierte Verhältnisse in der Wechselwirkung mit Matrizen anstelle von Zahlen zu beschreiben. Auch die Verwendung eines Satzes von Parametern  $\lambda, \mu, \dots$  anstelle eines Parameters  $\lambda$  ist möglich. Für den Fall 3

sei unter der Annahme, daß zwei Parameter  $\lambda$  und  $\mu$  eine hinreichende Beschreibung der Verhältnisse liefern, das Resultat einer analogen Entwicklung angeben:

$$\ln \frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{trans}}} = (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda'_1 - \lambda'_2) \varrho_1 + (\lambda_1 - \lambda_2) (\mu'_1 - \mu'_2) \varrho_2 + (\mu_1 - \mu_2) (\lambda'_1 - \lambda'_2) \varrho_3 + (\mu_1 - \mu_2) (\mu'_1 - \mu'_2) \varrho_4. \quad (\text{III}')$$

### Die Berechnung stereoselektiver Reaktionen

Der Verlauf thermodynamisch oder kinetisch gesteuerter stereoselektiver Reaktionen, d. h. das Mengenverhältnis der gebildeten Produkte, wird durch den Reaktionstyp (Art der chemischen Reaktion, räumliche Beziehungen zwischen Chiralitätszentren, Typus von cis-trans-Isomerie-fähigen Systemen), die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer, Druck etc.) und die Liganden  $L$  von Chiralitätszentren und cis-trans-Isomerie-fähigen Systemen bestimmt.

Der Einfluß der Liganden auf den Verlauf stereoselektiver Reaktionen läßt sich in den besprochenen Fällen mittels Gleichungen

$$\ln \frac{c_Z}{c_N} = \varrho \cdot A_{L, \nu}$$

mit der Beziehung

$$A_{L, \nu} \equiv \chi(\lambda) \chi_{\nu}(\lambda')$$

vom Einfluß des Reaktionstyps und der Reaktionsbedingungen separieren\*.

Aus experimentellen Daten lassen sich die für die Berechnung von Liganden-Produkten,  $A_{L, \nu}$ , notwendigen Liganden-Konstanten,  $\lambda$ , der üblicherweise vorkommenden Liganden,  $L$  (z. B.: H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, etc.), ermitteln. Kennt man für eine gegebene stereospezifische Reaktion und die gewählten Reaktionsbedingungen den experimentell bestimmbareren Reaktions-Parameter,  $\varrho$ , so ist es möglich, für jede denkbare Kombination von Liganden,  $L$ , den Verlauf der Reaktion zu berechnen.

Dazu ist notwendig, daß festgelegt wird, welche der beiden betrachteten Stereoisomeren-Spezies als Zähler- und welche als Nenner-Spezies bezeichnet wird; die Numerierung der Liganden,  $L$ , ist so zu definieren, daß der für die Reaktion charakteristische Reaktions-Parameter  $\varrho$  für alle Beispiele mit dem gleichen Vorzeichen verwendet wird.

Unter dem Mengenverhältnis,  $Q = c_Z/c_N$ , der Reaktionsprodukte eines korrespondierenden Reaktionspaares wird im Falle von Paaren thermodynamisch gesteuerter Reaktionen und bei Paaren kinetisch gesteuerter Reaktionen, deren Übergangszustände der gleichen Stereoisomerenklasse angehören, jeweils das Verhältnis des ( $p$ )- zum ( $n$ )-Diastereoisomeren [ $g$ ],  $Q = c_{(p)}/c_{(n)}$ , oder des cis- zum trans-Isomeren,  $Q = c_{\text{cis}}/c_{\text{trans}}$ , verstanden. Für Paare kinetisch gesteuerter Reaktionen, deren Übergangszustände und Produkte nicht Stereoisomere der gleichen Klasse sind, bezieht man das Produktverhältnis auf die sterischen Merkmale der Übergangszustände.

Jegliche sinnvolle stereochemische Nomenklatur kommt einer homomorphen

\* In diesem Zusammenhang sei auf „lineare freie Enthalpie-Beziehungen“, wie z. B. die Hammett-Gleichung, hingewiesen.

Abbildung der verschiedenen stereoisomeren Spezies auf die Elemente der Vorzeichengruppe oder ihrer direkten Produkte gleich.

Die in der vorliegenden Abhandlung verwendete stereochemische Nomenklatur, — die  $(R, S)$ -,  $(n, p)$ - und seq.-cis-trans-Nomenklatur [1, 2, 8, 9] —, erfüllt diese Forderung. Durch die Verknüpfung der sterischen Merkmale der betrachteten Spezies mit der durch die Cahn-Ingold-Prelog-Sequenz [1, 2, 8] gegebenen eindimensionalen Skala wird für alle letztgenannten Nomenklaturzuordnungen die Abbildbarkeit auf die Vorzeichengruppe erreicht.

Das Vorzeichen von Liganden-Produkten,  $A_{l, \nu}$ , diastereoisomere Wechselwirkungs-Paare kann festgelegt werden, indem das  $p$ -Diastereoisomere der beiden Wechselwirkungs-paare betrachtet wird, und jeweils der Ligand eines Chiralitätszentrums mit dem niedrigsten  $\lambda$ -Wert mit dem Index 1 versehen wird; die übrigen Liganden erhalten im Uhrzeigersinn die Indizes 2 bis 4, wobei der Uhrzeigersinn sich auf die Richtung vom Zentralatom des Chiralitätszentrums zu dem als  $L_1$  gekennzeichneten Liganden bezieht.

Für Diastereoisomere vom  $A_{3,3}$ -Typ mit zwei Chiralitätszentren,  $Z - Z'$ , ergibt sich das Vorzeichen des Liganden-Produktes,  $A_{3,3'}$ , aus nachstehender Übereinkunft:

Man stellt den chiralen Rest  $Z$  des  $(p)$ -Isomeren eines Diastereoisomeren-Paares durch drei im Uhrzeigersinn numerierte Liganden  $L_1, L_2$  und  $L_3$  dar und bezieht den Uhrzeigersinn auf die Richtung  $Z \rightarrow Z'$ ; mit  $Z'$  und seinen Liganden  $L'_1, L'_2$  und  $L'_3$  wird analog verfahren [9].

Im Falle von seq.-cis-trans-Isomeren wird das Liganden-Produkt  $A_{2,2'}$  des seq.-cis-Isomeren gebildet. Die Liganden  $L_1, L_2, L'_1$  und  $L'_2$  werden der Cahn-Ingold-Prelog-Sequenz [1, 2, 8] folgend numeriert.

### Abschließende Bemerkungen

Es ist in den Beispielen bewußt darauf verzichtet worden, quantenmechanische Ansätze zur Berechnung der  $\lambda_i$ -Werte zu diskutieren, da einerseits jeder derartige Ansatz einen speziellen Versuch zur quantenmechanischen Interpretation darstellt, der für die Gültigkeit der Formeln nicht als Kriterium gelten kann, andererseits aber unabhängig davon die Gültigkeit der abgeleiteten Formeln am Experiment zu prüfen ist, indem die  $\lambda_i$  als empirische Parameter verwendet werden. Beispiele mit oktaedrischen oder anderen Chiralitätspartnern und Reaktionen, in denen mehr als zwei Chiralitätszentren auftreten, sind ebenfalls nicht behandelt worden. Es ist ferner offengelassen, inwieweit die Parameter  $\lambda_i$  von einem Reaktionstyp auf einen anderen zu übertragen sind und inwieweit ein funktioneller Zusammenhang der  $\lambda_i$ -Werte desselben Liganden für verschiedene Reaktionstypen besteht. Ein solcher Übertragungsmechanismus scheint möglich. Ebenso ist der Zusammenhang der  $\lambda_i$ -Werte mit den thermodynamischen Potentialen unerwähnt geblieben. Es scheint uns außerdem wahrscheinlich, daß neben Aussagen über das Konzentrationsverhältnis zweier stereoisomere Spezies weitere andersartige Konsequenzen aus dem Strukturmodell gezogen werden können. Wir wollen zu gegebener Zeit über diese Fragen berichten.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. ALFRED SCHÖNHOFER für sein reges Interesse an dem Gegenstand der Arbeit und seine kritischen Diskussionsbeiträge herzlichen Dank zu sagen.

## Literatur

- [1] CAHN, R. S., and C. K. INGOLD: J. chem. Soc. (Lond.) **1951**, 612.  
[2] — — und V. PRELOG: Experientia (Basel) **12**, 81 (1956).  
[3] DOERING, W. v. E., and R. W. YOUNG: J. Amer. chem. Soc. **72**, 631 (1950).  
[4] ELIEL, E. L.: Stereochemistry of Carbon Compounds, a) S. 151, 237; b) vgl.: S. 434, 436.  
New York: Mc. Graw-Hill Book Co., Inc. 1962.  
[5] KELVIN, LORD: On the molecular Tactics of Crystals. In Baltimore Lectures, Appendix H, S. 619. London: Clay and Sons 1904. Vorlesungen über Molekulardynamik und die Theorie des Lichtes, S. 365, 518. Leipzig: B. G. Teubner 1909.  
[6] Vgl. z. B. KUROSCHE, A. G.: Gruppentheorie, S. 59. Berlin: Akademie-Verlag, 1953.  
[7] RUCH, E., u. A. SCHÖNHOFER: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 291 (1965).  
[8] TERENTIEV, A. P., and V. M. POTAPOV: Tetrahedron (Lond.) **1**, 119 (1957).  
[9] Vgl. UGI, I.: Jahrbuch der Akademie der Wissenschaften in Göttingen für das Jahr 1964, S. 21. Göttingen: Vandenhoeck und Rupprecht 1965. — Chimia **19**, 89 (1965). — Z. Naturforsch. **20 B**, 405 (1965).  
[10] WHYTE, L. L.: Nature **182**, 198 (1958).

(Eingegangen am 28. Oktober 1965)