

Quantenmechanische Theorie der optischen Aktivität der Allenderivate im Transparenzgebiet

Dietrich Haase und Ernst Ruch

Institut für Quantenchemie der Freien Universität Berlin

Eingegangen am 20. November 1972

Quantum Mechanical Theory of Optical Rotatory Power of Allene Derivatives in the Transparent Region

The quantum mechanical theory of the optical rotatory power of methane derivatives [2] is applicable to the class of allene derivatives if one makes appropriate changes in the model Hamiltonian. We hereby find a physical interpretation for parameters already determined empirically in the course of experimental studies of this molecular class [7].

Die quantenmechanische Theorie der optischen Aktivität von Methanderivaten [2] wird mit entsprechenden Veränderungen des Modelloperators für die Energie auf die Klasse der Allenderivate übertragen. Dabei findet sich eine physikalische Interpretation von Parametern, die im Rahmen einer experimentellen Untersuchung [7] empirisch berechnet worden sind.

Modell und Störungsrechnung

Nach dem Muster einer algebraischen Theorie der pseudoskalaren Eigenschaften von Molekülen einer Klasse mit achiralem Molekülgerüst [8] ist das spezielle Phänomen "optische Aktivität" für Methanderivate quantenmechanisch behandelt worden [2]. Trotz der Spezialisierung auf Methanderivate dokumentieren sich in der Wahl des Modell-Energieoperators oder in der Diskussion der Störungsrechnung Züge, die an anderen Molekülklassen in entsprechender Interpretation bestehen bleiben. Beispielsweise liefert die Störungsrechnung in der benutzten Form, wie aus [3] geschlossen werden kann, bei beliebigem Gerüst den Ansatz nach dem zweiten Verfahren (vgl. [8]). Insofern liegt eine allgemeine quantenmechanische Theorie für beliebige Molekülklassen auf der Hand. Andererseits interessiert der quantitative Aspekt der Störungsrechnung, also z. B. die Frage, inwieweit die Formeln in ihrer Abhängigkeit von ligandenspezifischen Größen wie Dipolmoment, Polarisierbarkeit u. a. die optische Aktivität der Moleküle numerisch zufriedenstellend beschreiben. Experimentelle Daten zum systematischen Test von empirischen Bestimmungsstücken der formalen Theorie der optischen Aktivität [8] liegen inzwischen für Allenderivate [7] und Methanderivate [5] vor. Die physikalische Interpretation solcher Bestimmungsstücke

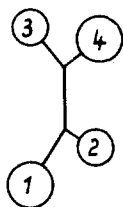


Fig. 1

liefert die quantenmechanische Analyse, wie für Methanderivate und speziell für solche mit der T_d -Bedingung in [2] gezeigt wurde. Die hier beabsichtigte Ergänzung betrifft Allenderivate und speziell solche, die wir D_{2d} -Derivate nennen wollen.

Den Derivaten des Allens oder von Kumulenen mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffen ist ein Molekülgerüst der Symmetrie D_{2d} mit vier Ligandenplätzen entsprechend Fig. 1 gemein. Wir nennen sie D_{2d} -Derivate, wenn die substituierten Liganden eine Symmetrieebene besitzen und so fixiert sind, daß diese Symmetrieebene mit der jeweiligen Spiegelebene des Gerüsts zusammenfällt.

Die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion für D_{2d} -Derivate enthält zwei Komponenten, deren eine formal mit der von T_d -Derivaten identisch ist. Da diese T_d -Komponente in [2] ausführlich diskutiert wurde, und da aus experimentellen Befunden [7] entnommen werden darf, daß sie bei Allenderivaten offenbar keine nennenswerten numerischen Beiträge zum optischen Drehwinkel liefert, beschränken wir uns auf den verkürzten Ansatz. Er besitzt nur eine Komponente, er ist qualitativ vollständig für alle Moleküle mit mindestens zwei gleichartigen Liganden, und er erfüllt ein Additionstheorem, das in [7] und [8] ausführlich diskutiert wurde.

Der verkürzte Ansatz nach dem zweiten Näherungsverfahren lautet:

$$\tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = \varphi(l_1, l_3) + \varphi(l_2, l_4) - \varphi(l_1, l_4) - \varphi(l_2, l_3) \quad (1)$$

mit

$$\varphi(l_i, l_j) = \varphi(l_j, l_i).$$

Nach dem ersten Verfahren hat er die Form

$$\begin{aligned} \chi(l_1, l_2, l_3, l_4) &= \varepsilon[\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \\ &= \varepsilon \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \lambda(l_1) & \lambda(l_2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \lambda(l_3) & \lambda(l_4) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (2)$$

die mit $\varphi(l_i, l_j) = \varepsilon \lambda(l_i) \lambda(l_j)$ aus (1) entsteht.

Wir diskutieren mit dem quantenmechanischen Formalismus aus [2] und unter Benutzung der dort erklärten Bezeichnungen die optische Aktivität von Allenderivaten, indem wir uns im wesentlichen darauf beschränken, Aspekte der Theorie hervorzuheben oder Resultate explizit zu formulieren, die für Methan- und Allenderivate verschieden sind. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich ebenso auf Derivate der oben erwähnten Kumulene oder von Verbindungen mit einem anderen D_{2d} -Gerüst entsprechender Anordnung von vier Ligandenplätzen. Wir beziehen uns im Text auf Allene und vermerken, daß damit nur ein charakteristisches Beispiel für derartige Molekülklassen betrachtet wird.

Wie für Methanderivate sei das quantenmechanische Modell durch einen Energieoperator $\bar{\mathcal{H}}$ charakterisiert, in dem die Operatoren für Teilsysteme und für die Wechselwirkung zwischen diesen Systemen entsprechend wie in [2] erklärt sind.

$$\bar{\mathcal{H}} = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i) + \mathcal{H}_G + \sum_{i < j}^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{ij} + \sum_i^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{iG}. \quad (3)$$

$\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i$ ist der Operator für einen formal gebundenen Liganden l_i einschließlich des endständigen Kohlenstoffrumpfes am Allengerüst, einer Abschirmladung $-\frac{1}{4\pi} \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi_i$ und jener Elektronen, die die Bindung ans Gerüst besorgen.

\mathcal{V}_i ist die potentielle Energie der Teilchen des Liganden an der Gerüststelle i ohne den Gerüstkohlenstoff im Feld dieser Abschirmladung. Die Potentiale Φ_i und die dazugehörigen Ladungsverteilungen haben die Symmetrie C_{s_i} , Untersymmetrie der Gerüstsymmetrie D_{2d} ; das Gesamtpotential $\Phi = \sum_i^{1,4} \Phi_i$ besitzt also die Symmetrie D_{2d} . $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$, die Operatoren der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Liganden l_i und l_j , sind formal identisch mit denen zwischen denselben Liganden in Methanderivaten. $\bar{\mathcal{H}}_{iG}$ sind Coulombsche Wechselwirkungsoperatoren zwischen den Liganden und dem Gerüst. \mathcal{H}_G , der Energieoperator des Gerüsts, hat die Symmetrie D_{2d} und enthält gewünschtenfalls auch Terme, die von einem weiteren Abschirmfeld stammen.

Für Liganden, die nur aus einem Elektron bestehen, verschwinden wie beim Methan (vgl. [2]) wegen $\kappa(l_i) = 0$ die Operatoren für die Wechselwirkung mit anderen Teilsystemen. Im Modelloperator für das Allenradikal mit je einem ungepaarten Elektron an den Plätzen 1, 2, 3, 4 verschwinden daher alle Wechselwirkungsterme $\bar{\mathcal{H}}_{ij}$, die $\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i$ beschreiben die ungepaarten Elektronen im oben erwähnten Abschirmfeld. \mathcal{H} ist also auch noch in diesem extremen Grenzfall ein vernünftiger Modelloperator.

Zum ungestörten Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i^{1,4} (\mathcal{H}_i + \mathcal{V}_i) + \mathcal{H}_G$$

gehören die Eigenvektoren $|s\rangle^{(0)} = |s_1\rangle |s_2\rangle |s_3\rangle |s_4\rangle |s_G\rangle = |s_1 s_2 s_3 s_4 s_G\rangle$ und $|0\rangle^{(0)} = |0_1 0_2 0_3 0_4 0_G\rangle$ für den Grundzustand.

Wegen

$$[\operatorname{Sp}^{(j)\gamma}]^{(0)} = \sum_i^{1,4} \operatorname{Sp}^{(j)\gamma}(l_i) + \operatorname{Sp}^{(j)\gamma}(G) \quad (4a)$$

finden wir den optischen Drehwinkel in nullter störungstheoretischer Ordnung:

$$[\omega]^{(0)} = \sum_i^{1,4} [\omega(l_i)] + [\omega(G)] \quad (4b)$$

mit

$$[\omega(l_i)] = K \operatorname{Sp}^{(j)\gamma}(l_i) \quad \text{und} \quad [\omega(G)] = K \operatorname{Sp}^{(j)\gamma}(G).$$

Wegen der achiralen Gerüstsymmetrie gilt $\operatorname{Sp}^{(j)\gamma}(G) = 0$, und daher verschwindet $[\omega]^{(0)}$, wenn die D_{2d} -Bedingung erfüllt ist.

Das Ergebnis der Störungsrechnung erster Ordnung mit $\sum_{i < j}^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{ij} + \sum_i^{1,4} \bar{\mathcal{H}}_{iG}$ als Störoperator finden wir in [2]. Der Tensor $[\omega]^{(j)\gamma(1)}$ ist eine Summe von Ausdrücken, die nur Eigenwerte, Eigenvektoren und Wechselwirkungsoperatoren zu jeweils einem Paar von Teilsystemen enthalten, also entweder von einem Ligandenpaar $\langle l_i, l_j \rangle$ oder von einem Liganden und dem Gerüst $\langle l_i, G \rangle$ abhängen.

Es ergibt sich also

$$[\text{Sp}^{(j)\gamma}]^{(1)} = \sum_{i < j}^{1,4} [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)} + \sum_i^{1,4} [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, G)]^{(1)} \quad (5a)$$

und entsprechend

$$[\omega]^{(1)} = \sum_{i < j}^{1,4} [\omega(l_i, l_j)]^{(1)} + \sum_i^{1,4} [\omega(l_i, G)]^{(1)} \quad (5b)$$

mit

$$[\omega(l_i, l_j)]^{(1)} = K[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)}, \quad [\omega(l_i, G)]^{(1)} = K[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, G)]^{(1)}.$$

Im Gegensatz zu T_d -Derivaten des Methans verschwinden bei D_{2d} -Derivaten des Allens nicht alle Beiträge aus der ersten störungstheoretischen Korrektur, denn nur die Teilsysteme

$$\langle l_1, l_2 \rangle, \langle l_3, l_4 \rangle \quad \text{und} \quad \langle l_i, G \rangle \quad \text{für alle } i$$

sind achiral.

Die Systeme

$$\langle l_1, l_3 \rangle, \langle l_1, l_4 \rangle, \langle l_2, l_3 \rangle, \langle l_2, l_4 \rangle$$

sind dagegen chiral und liefern nichtverschwindende Beiträge in (5b). Sie sind mit dem Operator $\mathcal{P}_+(ij) = \frac{1}{2}\{\mathcal{O}(e) + \mathcal{O}((ij))\}$ im Modell \mathcal{H} von der Form

$$[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(\bar{i})} = \frac{2\kappa_i\kappa_j}{v} \mathcal{P}_+(ij) \text{Im} \sum_{e, \sigma, e', \sigma'} \left\{ \Gamma_{ee\sigma}(l_i) (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{\langle \vec{m}(l_j) \rangle + \vec{c}_j\}) \right. \\ \left. + \alpha_{ee\sigma}(l_i) \vec{e}_e^{(i)} \cdot \left(\gamma_{e'\sigma'}(l_j) \vec{e}_\sigma^{(j)} - i \frac{\pi}{c} v \alpha_{e'\sigma'}(l_j) \vec{r}_j \times \vec{e}_\sigma^{(j)} \right) (\vec{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{e}_e^{(j)}) \right\}. \quad (6)$$

Als individuelle Bezugspunkte für die ortsabhängigen Größen $\gamma(l_i)$ und $\Gamma(l_i)$ können wieder die Ladungsschwerpunkte \vec{r}_i der Kernsysteme \mathfrak{R}_i gewählt werden.

Diskussion des Resultats

1. Allgemeine Form

Ähnlich wie für Methanderivate gilt für die vorliegende Molekülklasse:

Alle geometrischen Figuren mit vier ausgezeichneten Punkten, die ohne Symmetrierniedrigung stetig in ein D_{2d} -Gerüst (z. B. D_{2d} -symmetrisches Tetraeder mit den vier ausgezeichneten Eckpunkten) deformierbar sind, und nur solche repräsentieren mögliche Gerüste von Molekülklassen mit der Eigenschaft, daß die D_{2d} -Komponente Bestandteil der qualitativ vollständigen Chiralitätsfunktion ist.

Solange wir also im Bereich kleiner Abweichungen von der D_{2d} -Symmetrie des Gerüsts und von der D_{2d} -Bedingung bleiben und solange die Symmetrie des Gerüsts sich wesentlich von der des regulären Tetraeders unterscheidet, kann die erste störungstheoretische Ordnung von $\text{Sp}^{(j)\gamma}$ für den Hauptbeitrag zum optischen Drehwinkel verantwortlich gemacht werden. Für Allenderivate solcher Art zeigen die experimentellen Befunde [7] die Zuständigkeit des verkürzten Ansatzes. Wir haben also Veranlassung, auch ohne Spezialisierung auf die D_{2d} -Bedingung, die quantenmechanische Störungsrechnung bis zur ersten

Ordnung als gute Näherung für Allenderivate zu betrachten und bekommen dementsprechend folgende Form für $[\omega]$:

$$[\omega] = [\omega]^{(0+1)} = K \left(\sum_i^{1,4} \text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i) + \text{Sp}^{(j)\gamma}(G) + \sum_{i<j}^{1,4} [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)} + \sum_i^{1,4} [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, G)]^{(1)} \right). \quad (7)$$

2. D_{2d} -Derivate im Modell $\bar{\mathcal{H}}$

Für D_{2d} -Derivate vereinfacht sich (7) zu

$$[\omega] = [\omega(l_1, l_3)] + [\omega(l_1, l_4)] + [\omega(l_2, l_3)] + [\omega(l_2, l_4)] \quad (8)$$

mit

$$[\omega(l_i, l_j)] = K [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)}.$$

Wie in [2] definieren wir eine Funktion $\varphi(l_i, l_j)$ gemäß

$$[\varphi(l_1, l_3)] = [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_1, l_3)]^{(1)},$$

die sich im Gegensatz zu $[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_i, l_j)]^{(1)}$ in der Reihenfolge ihrer Argumente auf die festen Gerüststellen eins und drei bezieht. Daraus folgt für ein Derivat, in dem die Indizes der Liganden mit den Ziffern der Gerüstplätze übereinstimmen,

$$[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_1, l_3)]^{(1)} = \varphi(l_1, l_3), \quad [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_2, l_4)]^{(1)} = \varphi(l_2, l_4),$$

$$[\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_1, l_4)]^{(1)} = -\varphi(l_1, l_4), \quad [\text{Sp}^{(j)\gamma}(l_2, l_3)]^{(1)} = -\varphi(l_2, l_3),$$

außerdem gilt

$$\varphi(l_i, l_j) = \varphi(l_j, l_i).$$

Damit ist (8) mit dem verkürzten Ansatz nach dem zweiten Näherungsverfahren identifiziert,

$$[\omega] = \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = K(\varphi(l_1, l_3) + \varphi(l_2, l_4) - \varphi(l_1, l_4) - \varphi(l_2, l_3)), \quad (9)$$

und die Komponenten $\varphi(l_i, l_j)$ sind quantenmechanisch interpretiert.

Aus (9) folgt die Beziehung

$$[\omega] = \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) = \tilde{\chi}(l_5, l_2, l_6, l_4) + \tilde{\chi}(l_5, l_2, l_3, l_6) + \tilde{\chi}(l_1, l_5, l_6, l_4) + \tilde{\chi}(l_1, l_5, l_3, l_6) \quad (10)$$

mit beliebigen Liganden l_5, l_6 . Man verifiziert diese Funktionalgleichung, indem man jede Chiralitätsfunktion der rechten Seite von Gleichung (10) nach 2-Liganden-Funktionen gemäß (9) zerlegt. In Gleichung (10) kommt folgendes Additionstheorem zum Ausdruck:

Der optische Drehwinkel eines D_{2d} -Derivats nach dem verkürzten Ansatz des zweiten Verfahrens ist gleich der Summe der optischen Drehwinkel von vier D_{2d} -Derivaten, die man erhält, wenn man die Liganden an den Gerüststellen 1 und 3, 1 und 4, 2 und 3, 2 und 4 jeweils durch willkürlich gewählte Liganden l_5 und l_6 ersetzt.

Insofern die Störungsrechnung bis zur ersten Ordnung quantitativ zufriedenstellende Aussagen liefert, ist neben den Spezialfällen

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) + \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_4, l_6) + \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_6, l_3) &= 0, \\ \tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) + \tilde{\chi}(l_5, l_2, l_4, l_3) + \tilde{\chi}(l_1, l_5, l_4, l_3) &= 0, \end{aligned} \tag{10a}$$

die man mit $l_5 = l_1$ bzw. $l_6 = l_3$ aus (10) erhält, das Additionstheorem

$$\tilde{\chi}(l_1, l_2, l_3, l_4) + \tilde{\chi}(l_1, l_3, l_4, l_2) + \tilde{\chi}(l_1, l_4, l_2, l_3) = 0 \tag{11}$$

ein einfaches und experimentell nachprüfbares Kriterium für die Gültigkeit der D_{2d} -Bedingung.

3. D_{2d} -Derivate im Modell \mathcal{H}

Wir schreiben (6) in der Form

$$[\text{Sp}^{(J)}\gamma(l_i, l_j)]^{(\bar{1})} = \mathcal{P}_+(ij) \xi(l_i, l_j) \tag{12}$$

mit der Definition:

$$\begin{aligned} \xi(l_i, l_j) = & -2\kappa_i\kappa_j \sum_{e, \sigma, e', \sigma'} \left\{ {}^{(J)}\Gamma_{ee\sigma}(l_i) (\tilde{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{\langle \vec{m}(l_j) \rangle + \vec{c}_j\}) \right. \\ & + {}^{(R)}\alpha_{e\sigma}(l_i) {}^{(J)}\gamma_{e'\sigma'}(l_j) (\tilde{e}_e^{(i)} \cdot \tilde{e}_{\sigma'}^{(j)}) (\tilde{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{e}_e^{(j)}) \\ & + {}^{(J)}\alpha_{e\sigma}(l_i) {}^{(R)}\gamma_{e'\sigma'}(l_j) (\tilde{e}_e^{(i)} \cdot \tilde{e}_{\sigma'}^{(j)}) (\tilde{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{e}_{\sigma'}^{(j)}) \\ & - \frac{\pi}{2c} {}^{(R)}\alpha_{e\sigma}(l_i) {}^{(R)}\alpha_{e'\sigma'}(l_j) [\vec{a}_{ij} \cdot (\tilde{e}_e^{(i)} \times \tilde{e}_{\sigma'}^{(j)})] (\tilde{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{e}_e^{(j)}) \\ & \left. + \frac{\pi}{2c} v^2 {}^{(J)}\alpha_{e\sigma}(l_i) {}^{(J)}\alpha_{e'\sigma'}(l_j) [\vec{a}_{ij} \cdot (\tilde{e}_e^{(i)} \times \tilde{e}_{\sigma'}^{(j)})] (\tilde{e}_\sigma^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \tilde{e}_{\sigma'}^{(j)}) \right\}. \end{aligned}$$

Die spezielle Geometrie des Allengerüsts und die D_{2d} -Bedingung erlauben, die $\xi(l_i, l_j)$ gemäß (12) weiter auszurechnen. Wir wählen dazu für jede Bindungsrichtung i ein rechtwinkliges Dreiein $\tilde{e}_t^{(i)}, \tilde{e}_r^{(i)}, \tilde{e}_r^{(i)}$ mit dem Vektor $\tilde{e}_r^{(i)}$ in Bindungsrichtung und dem Vektor $\tilde{e}_t^{(i)}$ in der Ebene der beiden benachbarten Bindungsrichtungen eines endständigen Kohlenstoffs (vgl. Fig. 2). Die Vektoren $\tilde{e}_t^{(i)}$ und $\tilde{e}_t^{(k)}$ von benachbarten Bindungsrichtungen sind also parallel und entgegengesetzt gerichtet. Alle interessierenden Symmetrieeigenschaften von Tensorkomponenten für Liganden mit der D_{2d} -Bedingung finden sich im Anhang A, ihre Indizierung entspricht derjenigen für die obigen Einheitsvektoren.

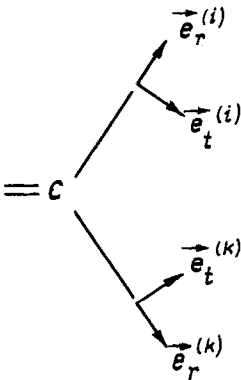


Fig. 2

Die Ausrechnung führt zu einer Formel, die sich wesentlich vereinfacht, wenn wir die Ligandensymmetrie auf C_{nv} mit $n \geq 3$ festlegen. Da zu erwarten ist, daß diese Einschränkung bei Liganden der Symmetrie C_s oder C_{2v} in günstigen Fällen zu einer vertretbaren Vernachlässigung kleiner Korrekturen führt, wollen wir die explizite Form nur unter dieser Voraussetzung angeben.

Mit den leicht nachprüfbaren Beziehungen

$$\sum_{\rho} [\vec{a}_{ij} \cdot (\vec{\rho}_\rho^{(i)} \times \vec{\rho}_\rho^{(j)})] (\vec{\rho}_\rho^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{\rho}_\rho^{(j)}) = 0,$$

$$\sum_{\rho} \vec{\rho}_\rho^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot (\vec{\rho}_\rho^{(j)} \circ \vec{\rho}_\sigma^{(j)} - \vec{\rho}_\sigma^{(j)} \circ \vec{\rho}_\rho^{(j)}) \cdot \vec{\rho}_\rho^{(i)} = 0$$

und den im Anhang A aufgeführten Eigenschaften von Tensoren der Symmetrie C_{nv} mit $n \geq 3$ finden wir:

$$\xi(l_i, l_j) = \kappa(l_i) \kappa(l_j) \left\{ -2 [{}^{(R)}\alpha_{rr}(l_i) - {}^{(R)}\alpha_{uu}(l_i)] {}^{(J)}\gamma_{ur}(l_i) (\vec{\rho}_r^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \{\vec{\rho}_i^{(j)} \circ \vec{\rho}_i^{(j)} - \vec{\rho}_i^{(j)} \circ \vec{\rho}_i^{(j)}\}) \cdot \vec{\rho}_r^{(i)} \right. \\ \left. + \frac{\pi}{c} [{}^{(R)}\alpha_{rr}(l_i) - {}^{(R)}\alpha_{uu}(l_i)] [{}^{(R)}\alpha_{rr}(l_j) - {}^{(R)}\alpha_{uu}(l_j)] \vec{a}_{ij} \cdot (\vec{\rho}_i^{(i)} \times \vec{\rho}_r^{(j)}) (\vec{\rho}_r^{(i)} \cdot T_{ij} \cdot \vec{\rho}_r^{(j)}) \right\}. \quad (12a)$$

Wir beziehen diese Funktion wieder auf die Gerüstplätze eins und drei in der Reihenfolge ihrer Argumente, berechnen die Skalarprodukte gemäß Anhang B und bekommen damit nach Anwendung des Operators $\mathcal{P}_+(ij)$ die Ligandenpaarfunktion $\varphi(l_i, l_j)$ im Modell \mathcal{H}

$$\varphi(l_i, l_j) = \frac{3d}{4} \frac{\kappa(l_i) \kappa(l_j)}{a(l_i, l_j)^3} \left[\frac{\pi}{c} \left(\frac{1}{4} - \frac{3}{a(l_i, l_j)^2} b(l_i, l_j) b(l_j, l_i) \right) \Delta^{(R)}\alpha(l_i) \Delta^{(R)}\alpha(l_j) \right. \\ \left. + \frac{3}{a(l_i, l_j)^2} \{b(l_i, l_j) \Delta^{(R)}\alpha(l_i) {}^{(J)}\gamma_{ur}(l_i) + b(l_j, l_i) \Delta^{(R)}\alpha(l_j) {}^{(J)}\gamma_{ur}(l_j)\} \right] \quad (13)$$

mit

$$a(l_i, l_j) = a(l_j, l_i) = (d^2 + d(a(l_i) + a(l_j)) + a(l_i)^2 + a(l_j)^2 + \frac{1}{2}a(l_i) a(l_j))^{1/2}$$

$$b(l_i, l_j) = \frac{1}{2}d + a(l_i) + \frac{1}{4}a(l_j)$$

und den Differenzen der Polarisierbarkeitskomponenten in Hauptachsenrichtung

$$\Delta^{(R)}\alpha(l_i) = {}^{(R)}\alpha_{rr}(l_i) - {}^{(R)}\alpha_{uu}(l_i).$$

Dabei ist $a(l_i)$ der Abstand des Entwicklungspunktes für die Multipolentwicklung (Schwerpunkt des Systems \mathfrak{R}_i) vom benachbarten Kohlenstoffatom des Allengerüsts und d der Abstand der beiden endständigen Kohlenstoffatome im Allengerüst. Der Winkel zwischen den benachbarten Bindungsrichtungen ist mit $\frac{2\pi}{3}$ festgelegt.

Für ausdehnungsmäßig ähnliche Liganden sind die Abstände $a(l_i, l_j)$ zwischen Liganden an den Gerüststellen eins und drei nahezu dieselben, und es ist vernünftig, sich mit der Näherung eines konstanten Abstandes zu begnügen. Wir setzen also mit einem gemittelten $a(l) \approx a(l_i)$

$$a(l_i, l_j) \approx a = (d^2 + 2da(l) + \frac{5}{2}a(l)^2)^{1/2}$$

und

$$b(l_i, l_j) \approx b = \frac{1}{2}d + \frac{5}{4}a(l)$$

und erhalten damit (8) in der Form

$$\begin{aligned}
 [\omega] = K \frac{3d}{4a^3} & \left[\frac{\pi}{c} \left(\frac{1}{4} - \frac{3b^2}{a^2} \right) \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_1) \Delta^{(R)}\alpha(l_1) & \kappa(l_2) \Delta^{(R)}\alpha(l_2) \end{vmatrix} \right. \\
 & \left. \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_3) \Delta^{(R)}\alpha(l_3) & \kappa(l_4) \Delta^{(R)}\alpha(l_4) \end{vmatrix} \right. \\
 & + \frac{3b}{a^2} \left\{ \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_1) \Delta^{(R)}\alpha(l_1) & \kappa(l_2) \Delta^{(R)}\alpha(l_2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_3)^{(J)}\gamma_{ir}(l_3) & \kappa(l_4)^{(J)}\gamma_{ir}(l_4) \end{vmatrix} \right. \\
 & \left. + \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_1)^{(J)}\gamma_{ir}(l_1) & \kappa(l_2)^{(J)}\gamma_{ir}(l_2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_3) \Delta^{(R)}\alpha(l_3) & \kappa(l_4) \Delta^{(R)}\alpha(l_4) \end{vmatrix} \right\} \Bigg]. \quad (14a)
 \end{aligned}$$

Unter der weiteren Annahme, daß die elektromagnetischen Polarisierbarkeiten der Liganden $^{(J)}\gamma_{ir}(l_i)$ gegenüber den elektrischen Polarisierbarkeiten vernachlässigt werden dürfen, kommen wir schließlich zu der Form

$$\begin{aligned}
 [\omega] = K \frac{\pi}{c} \frac{3d}{4a^3} & \left(\frac{1}{4} - \frac{3b^2}{a^2} \right) \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_1) \Delta^{(R)}\alpha(l_1) & \kappa(l_2) \Delta^{(R)}\alpha(l_2) \end{vmatrix} \\
 & \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \kappa(l_3) \Delta^{(R)}\alpha(l_3) & \kappa(l_4) \Delta^{(R)}\alpha(l_4) \end{vmatrix}. \quad (14b)
 \end{aligned}$$

Wegen $\frac{a^2}{4} - 3b^2 < 0$ führt nach Abspaltung des Faktors (-1) die Multiplikation der zweiten Zeile in jeder der beiden Determinanten mit $\left[K \frac{\pi}{c} \frac{3d}{4a^3} \left(3b^2 - \frac{a^2}{4} \right) \right]^{1/2}$ auf den verkürzten Ansatz nach dem ersten Verfahren¹:

$$\begin{aligned}
 [\omega] &= -[\lambda(l_1) - \lambda(l_2)] [\lambda(l_3) - \lambda(l_4)] \\
 \text{mit} \quad \lambda(l_i) &= \left[K \frac{\pi}{c} \frac{3d}{4a^3} \left(3b^2 - \frac{a^2}{4} \right) \right]^{1/2} \kappa(l_i) \Delta^{(R)}\alpha(l_i). \quad (15)
 \end{aligned}$$

4. Vergleich mit dem Experiment

Da aus Messungen des optischen Drehwinkels zusammen mit Runge und Kresze [7] hervorzugehen scheint, daß ein verkürzter Ansatz nach der Polynommethode quantitativ befriedigende Resultate liefert, berechnen wir $[\omega]$ nach Formel (15) an einem speziellen Allenderivat. Wir wählen optisch aktives 1,3-Dimethylallen, dessen Liganden also der Symmetriebedingung C_{nv} mit $n \geq 3$ und der D_{2d} -Bedingung genügen und für das wegen des Auftretens von

¹ Die hier gewählte Gerüstbezeichnung geht in diejenige des regulären Tetraeders in [2] über. In [7] dagegen sind die Gerüstziffern 1 und 2 vertauscht. Aus diesem Grund entspricht dem Faktor $\varepsilon = +1$ in [7] der Faktor $\varepsilon = -1$ bei der vorliegenden Bezeichnung.

Ligandenpaaren gleicher Art die T_d -Komponente verschwindet. Der verkürzte Ansatz ist dafür also qualitativ vollständig.

In der Literatur finden wir für den molaren Drehwinkel von 1, 3-Dimethylallen bei der Natrium-D-Linie folgende Werte (in $\frac{\text{Grad/dcm}}{\text{g/cm}^3}$ g):

$$[\omega] = -17,2; \quad -154; \quad -118; \quad -59,3.$$

Der erste Wert bezieht sich auf Messungen in CCl_4 als Lösungsmittel und wird ohne Angabe über den Grad der optischen Reinheit mitgeteilt [10]; der zweite Wert ergibt sich aus einem Meßwert von $-10,8$ in Äther und einer geschätzten optischen Reinheit von 7% [11]; der dritte Wert ist im Rahmen eines klassischen Helixmodells berechnet und auf Äthanol als Lösungsmittel bezogen [1]. Der vierte Wert ist mit λ -Werten bestimmt, die sich aus Messungen der optischen Drehung an anderen Molekülen ergeben haben [7]. Dabei wurde für Äthanol als Lösungsmittel gefunden:

$$\lambda(\text{H}) = 0; \quad \lambda(\text{CH}_3) = 7,7.$$

Wegen der ausgezeichneten Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Daten, die sich mit empirischen λ -Werten von sechs Liganden bei zwölf verschiedenen Allenderivaten erreichen läßt, halten wir den Wert $-59,3$ für den zuverlässigsten.

Zur Berechnung von $[\omega]$ gemäß Gleichung (15) entnimmt man der Literatur folgende Werte für $\Delta^{(R)}\alpha(l_i)$ (in 10^{-25} cm^3):

$$\Delta^{(R)}\alpha(\text{H}) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta^{(R)}\alpha(\text{CH}_3) = 7,9; \quad 20,9.$$

$\Delta^{(R)}\alpha(\text{H}) = 0$ entspricht den experimentellen Erfahrungen nach Stuart [9]. Der Wert 7,9 für $\Delta^{(R)}\alpha(\text{CH}_3)$ folgt aus gemessenen Polarisierbarkeiten an Äthan [4], während 20,9 Messungen an Benzol und Toluol entnommen wird [9].

Es ist zu erwarten, daß der Wert für $\Delta^{(R)}\alpha(\text{CH}_3)$ im Falle eines Allenderivats zwischen den beiden angegebenen liegt, denn die Bindung von CH_3 an das Allengerüst repräsentiert eine Situation zwischen den zwei Extremfällen in $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$. Da wir hier nur eine erste Information über die Güte der Beschreibung beabsichtigen, legen wir uns in folgender Weise auf plausible Zahlenwerte fest:

$$\Delta^{(R)}\alpha(\text{H}) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta^{(R)}\alpha(\text{CH}_3) = 15.$$

Die geometrischen Parameter unserer Gleichung werden wie folgt zahlenmäßig festgesetzt:

$$a(l) = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad d = 2,68 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Damit ergibt sich $a = 4,57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ und $b = 3,22 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Mit der Wellenlänge $\lambda_D = 5893 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ für die Natrium-D-Linie und dem Brechungsindex $n = 1,36$ für Äthanol als Lösungsmittel ergibt sich

$$\lambda(\text{H}) = 0, \quad \lambda(\text{CH}_3) = 7,1, \quad [\omega] = -50,4,$$

während

$$\lambda(\text{H}) = 0, \quad \lambda(\text{CH}_3) = 7,7, \quad [\omega] = -59,3$$

den halbempirischen Befund aus [7] wiedergibt.

Schlußbemerkung

Die vorgetragene Theorie ist ein Beispiel dafür, wie aus der quantenmechanischen Theorie der optischen Aktivität von Methanderivaten mit geeigneter Modifikation der Voraussetzungen andere Molekülklassen mit vier Ligandenplätzen zu behandeln sind. Die beiden Näherungsverfahren entsprechen wieder der quantenmechanischen Interpretation im Modell \mathcal{H} bzw. einer vereinfachten Fassung im Modell \mathcal{H} . Beim Vergleich mit den experimentellen Befunden beim 1,3-Dimethylallen bestätigt sich das theoretisch gefundene Vorzeichen des optischen Drehwinkels und auch der errechnete Betrag im Rahmen der bei diesem Vergleich möglichen Genauigkeit. *Ab ovo*-Rechnungen der Parameter in (15) oder der Bestimmungsstücke in (14b) sind natürlich ebenfalls interessant; sie sind aber nicht das primäre Ziel einer Theorie über das Phänomen der optischen Aktivität von Allenderivaten. Da sich diese Theorie auf eine Klasse von Verbindungen bezieht, steht in erster Linie zur Diskussion, inwieweit es gelungen ist, die individuellen Details bei den einzelnen Verbindungen mit einem klassenspezifischen Einfluß der Liganden auf die optische Aktivität quantitativ zufriedenstellend zu beschreiben.

Anhang

A. Elektromagnetische Tensoren

Die quantenmechanische Definition für die Tensoren der Polarisierbarkeiten ${}^{(R)}\alpha, {}^{(J)}\alpha, {}^{(R)}\gamma, {}^{(J)}\gamma$ und der Hyperpolarisierbarkeit ${}^{(J)}\Gamma$ eines Systems im Grundzustand ist in [2] angegeben. In den Tab. 1 und 2 sind für Liganden der Symmetrie C_s und C_{nv} ($n \geq 3$) die nichtverschwindenden Komponenten der Polarisierbarkeitstensoren und des elektrischen Dipolmoments $\langle \vec{m} \rangle$ aufgeführt und vom Tensor ${}^{(J)}\Gamma$ die nichtverschwindenden Komponenten des Typs ${}^{(J)}\Gamma_{\varrho\theta\sigma}$.

Tabelle 1. C_s -Symmetrie

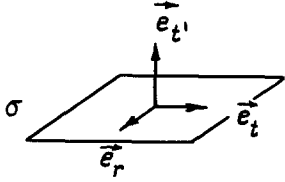
	$\langle \vec{m} \rangle : \langle m_r \rangle, \langle m_t \rangle$ ${}^{(R)}\alpha : {}^{(R)}\alpha_{tt}, {}^{(R)}\alpha_{t't'}, {}^{(R)}\alpha_{rr}, {}^{(R)}\alpha_{r'r} = {}^{(R)}\alpha_{rt}$ ${}^{(J)}\alpha : {}^{(J)}\alpha_{tr} = -{}^{(J)}\alpha_{rt}$ ${}^{(R)}\gamma : {}^{(R)}\gamma_{tt'}, {}^{(R)}\gamma_{t't'}, {}^{(R)}\gamma_{t'r}, {}^{(R)}\gamma_{r't'}$ ${}^{(J)}\gamma \text{ wie } {}^{(R)}\gamma$ ${}^{(J)}\Gamma_{\varrho\theta\sigma} : {}^{(J)}\Gamma_{tt'}, {}^{(J)}\Gamma_{t't'r}, {}^{(J)}\Gamma_{r'r'}$
---	---

Fig. 3

Tabelle 2. $C_{nv} (n \geq 3)$ - und $C_{\infty v}$ -Symmetrie

$$\langle \vec{m} \rangle : \langle m_r \rangle$$

$${}^{(R)}\alpha : {}^{(R)}\alpha_{ii} = {}^{(R)}\alpha_{i'i'}, {}^{(R)}\alpha_{rr}$$

$${}^{(J)}\alpha = 0$$

$${}^{(R)}\gamma : {}^{(R)}\gamma_{i'r'} = -{}^{(R)}\gamma_{r'i}$$

$${}^{(J)}\gamma \text{ wie } {}^{(R)}\gamma$$

$$\sum_e {}^{(J)}\Gamma_{e\theta\sigma} = 0$$

Fig. 4

B. Koordinatensysteme, Skalar- und Vektorprodukte der Basisvektoren

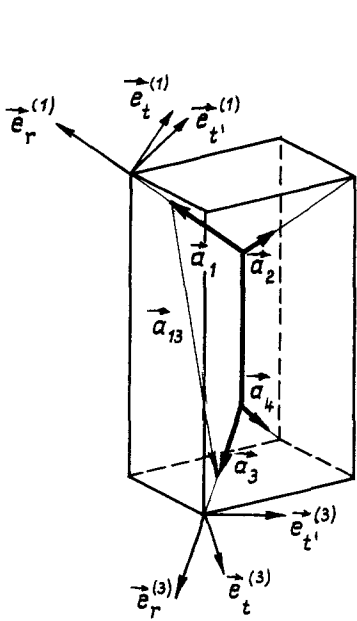


Fig. 5

Am D_{2d} -Gerüst gilt mit $(\vec{e}_r^{(1)} \cdot \vec{e}_r^{(2)}) = (\vec{e}_r^{(3)} \cdot \vec{e}_r^{(4)}) = \cos \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}$ für die Abstände a_{ij} zwischen den Orten $\vec{a}_i = a_i \vec{e}_r^{(i)}$ und $\vec{a}_j = a_j \vec{e}_r^{(j)}$:

$$a_{ij}^2 = a_i^2 + a_j^2 + a_i a_j \quad \text{für } (ij) = (12), (34);$$

$$a_{ij}^2 = d^2 + d(a_i + a_j) + a_i^2 + a_j^2 + \frac{1}{2} a_i a_j$$

für $(ij) = (13), (14), (23), (24)$.

Die Skalarprodukte $(\vec{e}_e^{(1)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(3)})$, die Spatprodukte $\vec{a}_{13} \cdot (\vec{e}_e^{(1)} \times \vec{e}_\sigma^{(3)})$ und die Ausdrücke $a_{13}^3 (\vec{e}_e^{(1)} T_{13} \vec{e}_\sigma^{(3)})$ sind in den Tab. 3, 4 und 5 aufgeführt.

Tabelle 3

$(\vec{e}_e^{(1)} \cdot \vec{e}_\sigma^{(3)})$	$\vec{e}_t^{(3)}$	$\vec{e}_t'^{(3)}$	$\vec{e}_r^{(3)}$
$\vec{e}_t^{(1)}$	$-\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}$
$\vec{e}_t'^{(1)}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\vec{e}_r^{(1)}$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{4}$

Tabelle 4

$\vec{a}_{13}(\vec{e}_e^{(1)} \times \vec{e}_\sigma^{(3)})$	$\vec{e}_t^{(3)}$	$\vec{e}_t'^{(3)}$	$\vec{e}_r^{(3)}$
$\vec{e}_t^{(1)}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} d + a_1 + a_3 \right)$	$-\frac{3}{4} a_3$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{2} d + a_1 \right)$
$\vec{e}_t'^{(1)}$	$-\frac{3}{4} a_1$	$d + \frac{1}{2} (a_1 + a_3)$	$-\frac{\sqrt{3}}{4} a_1$
$\vec{e}_r^{(1)}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{2} d + a_3 \right)$	$-\frac{\sqrt{3}}{4} a_3$	$-\frac{3}{4} d$

Tabelle 5

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = -\frac{3}{4} \left(1 - 3 \frac{(d + \frac{1}{2} a_1)(d + \frac{1}{2} a_3)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{9}{2} \frac{a_1(d + \frac{1}{2} a_3)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = -\frac{\sqrt{3}}{4} \left(1 - 3 \frac{(d + \frac{1}{2} a_1 + 2a_3)(d + \frac{1}{2} a_3)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{9}{2} \frac{a_3(d + \frac{1}{2} a_1)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = \frac{9}{4} \frac{a_1 a_3}{a_{13}^2}$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{a_3(d + \frac{1}{2} a_1 + 2a_3)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = -\frac{\sqrt{3}}{4} \left(1 - 3 \frac{(d + \frac{1}{2} a_3 + 2a_1)(d + \frac{1}{2} a_1)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{a_1(d + \frac{1}{2} a_3 + 2a_1)}{a_{13}^2} \right)$$

$$a_{13}^3(\tilde{e}_r^{(1)} T_{13} \tilde{e}_r^{(3)}) = -\frac{1}{4} \left(1 - 3 \frac{(d + \frac{1}{2} a_1 + 2a_3)(d + \frac{1}{2} a_3 + 2a_1)}{a_{13}^2} \right)$$

Literatur

1. Brewster, J.H.: Topics in stereochemistry, Bd. 2, S. 1–72, (Hrsg.: Eliel, E.L., Allinger, N.L.), New York: Interscience Publishers 1967.
2. Haase, D., Ruch, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **29**, 189 (1973).
3. Haase, D., Ruch, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **29**, 235 (1973).
4. Kirkwood, J.G.: J. chem. Physics **5**, 479 (1937).
5. Richter, W.J., Richter, B., Ruch, E.: Angew. Chem. **85**, 21 (1973).
6. Ruch, E.: Accounts Chem. Research **5**, 49 (1972).
7. Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: Angew. Chem. **85**, 10 (1973).
8. Ruch, E., Schönhofer, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **19**, 225 (1970).
9. Stuart, H.A.: Molekülstruktur, 3. Aufl., S. 422–425. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967.
10. Walbrick, J.M., Wilson, J.W., Jr., Jones, W.M.: J. Amer. chem. Soc. **90**, 2895 (1968).
11. Waters, W.L., Caserio, M.C.: Tetrahedron Letters 1968, 5233.

Prof. Dr. E. Ruch
 Institut für Quantenchemie
 der freien Universität Berlin
 D-1000 Berlin 45, Holbeinstraße 48
 Deutschland