

*Original Investigations*

## Zur Theorie der Chiralitätsfunktionen

### IV. Über die Problematik quantitativer Aussagen\*

Hildegard Keller, Elisabeth Langer, Harald Lehner

Institut für Organische Chemie der Universität Wien, Währingerstrasse 38, A-1090 Wien, Österreich

Gerhard Derflinger\*\*

Institut für Statistik der Wirtschaftsuniversität Wien, Franz-Klein-Gasse 1, A-1190 Wien, Österreich

*Concerning the Theory of Chirality Functions.*

*IV. On the Principal Difficulties in Obtaining Quantitative Results*

The Algebraic Theory of Chirality Functions is derived by means of exclusively qualitative considerations. Hence, the significance of quantitative results is questionable. Moreover the construction of “Näherungsansätze” (“Approximation-Ansatz”), which may be interpreted as semiempirical methods, is achieved on the basis of plausibility and mathematical simplicity. Since physical arguments are not included, the consistency or inconsistency of “Näherungsansätze” with experimental results do not justify direct physical conclusions.

**Key words:** Theory of chirality functions – First and second approximation procedure

### 1. Allgemeine Bemerkungen

Grundlage der Theorie der Chiralitätsfunktionen von E. Ruch und A. Schönhofer ist die Modellvorstellung, daß ein Molekül aus einem achiralen Gerüst gegebener Symmetrie und daran geknüpften Liganden besteht [2–7]. Dieses Modell ist selbstverständlich anfechtbar. Man wird es aber dennoch nicht verwerfen, wenn Aussicht besteht, daß es nützlich als Grundlage für die Beschreibung von Chiralitätsphänomenen sein kann. Damit sind wir schon bei der Kernfrage: Eignet sich die Theorie der Chiralitätsfunktionen zur Beschreibung bzw. Vorhersage von Chiralitätsbeobachtungen? Es sei hervorgehoben, daß die Ergebnisse

\* Auszugsweise vorgetragen anlässlich der Arbeitstagung für Theoretische Chemie in Mariapfarr (Österreich) im Februar 1977. 3. Mitteilung: siehe Ref. [1].

\*\* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

der Theorie der Chiralitätsfunktionen [2, 4]<sup>1</sup> sich in zwei Teile gliedern und zwar in

- a) die formale algebraische Theorie und in
- b) sogenannte Näherungsverfahren, die auf dieser Theorie aufbauen.

Die beiden Teile seien getrennt betrachtet.

## 2. Die algebraische Theorie

Die algebraische Theorie ist eine rein qualitative Theorie, aus der man keinerlei quantitative Ergebnisse herleiten kann. Sie entzieht sich auch praktisch jeder Verifizierung und Falsifizierung durch das Experiment. Denn an experimentell Überprüfbarem liefert sie nicht mehr und nicht weniger, als man in sie in Form von Prämissen hineinsteckt. Dies sind genau zwei Punkte, nämlich:

- 1) Eine Chiralitätsbeobachtung an einem Antipodenpaar liefert Meßergebnisse mit gleichen Beträgen, aber entgegengesetzten Vorzeichen.
- 2) Eine Chiralitätsbeobachtung an einem nicht razemischen Isomerenmisch kann nicht unabhängig von der Natur der Liganden immer den Wert Null liefern.<sup>2</sup>

Zur Beschreibung von Chiralitätsbeobachtungen werden Chiralitätsfunktionen  $\phi(L)$  angesetzt,<sup>3</sup> die von ein-oder auch mehrparametrischen Qualitäten der  $n$  Liganden abhängen [2, 4]. Mit  $L$  ist der aus den Ligandenparametern bestehende Argumentenvektor bezeichnet. Aus Punkt 1 folgt, daß eine Funktion  $\phi(L)$  von Ligandenparametern die Bedingung

$$\phi(sL) = \phi(L), \quad \phi(s'L) = -\phi(L) \quad (1)$$

erfüllen muß, um eine Chiralitätsfunktion zu sein. Hierbei bezeichnet  $s$  eine Ligandenpermutation, die einer Drehung des Molekülgerüsts entspricht und  $s'$  eine Ligandenpermutation, die einer Drehspiegelung des Molekülgerüsts entspricht. Es muß betont werden, daß (1) bloß eine notwendige Bedingung für eine Chiralitätsfunktion ist. Sie ist jedoch keineswegs hinreichend in dem Sinn, daß eine Funktion  $\phi(L)$ , die diese Bedingung erfüllt, eine ausreichende Beschreibung eines Chiralitätsphänomens gewährleistet. Denn alles, was an physikalischen Überlegungen bisher eingeflossen ist, ist – abgesehen vom Gerüst-Liganden-Modell – die unter Punkt 1 angeführte Tatsache, daß eine Chiralitätsbeobachtung an einem Antipodenpaar zu Meßwerten mit gleichen Beträgen, jedoch entgegengesetzten Vorzeichen führt.

Es ist daher nach diesen Feststellungen nicht verwunderlich, daß eine Funktion  $\phi(L)$ , auch wenn sie Bedingung (1) erfüllt, als Chiralitätsfunktion sowohl qualitativ als auch quantitativ in vieler Hinsicht unzulänglich sein kann. Auf eine Diskrepanz, die qualitativer Natur ist, wurde bei [4] hingewiesen: Es kann vorkommen, daß

<sup>1</sup> Wir wollen uns in dieser Arbeit nur auf den Fall achiraler Liganden beziehen.

<sup>2</sup> Hinsichtlich einer Diskussion des Konzepts der qualitativen Vollständigkeit, vgl. [8].

<sup>3</sup> Die in [4] eingeführte Schreibweise  $\phi(L)$  ist nicht notwendig, vgl. dazu [9].

eine Funktion  $\phi(L)$ , die Bedingung (1) erfüllt, für nicht-razemische Isomerenmische unabhängig von der Natur der Liganden identisch verschwindet. Dies war Anlaß zur Einführung des Begriffes der qualitativen Vollständigkeit [4]. Welche Bedingung eine Chiralitätsfunktion erfüllen muß, um qualitativ vollständig zu sein, wird mit Hilfe der aus den  $n!$  Ligandenpermutationen bestehenden symmetrischen Gruppe  $S_n$  gezeigt [4].

Die zitierte Bedingung für die qualitative Vollständigkeit ist – ebenso wie die Bedingung (1) – ausschließlich auf Grund von qualitativen Überlegungen hergeleitet. Es ist daher, wie schon erwähnt, nicht gerechtfertigt, von der algebraischen Theorie quantitative Schlußfolgerungen zu erwarten. Denn die Aussagen dieser Theorie sind ausschließlich Folgerungen aus den beiden oben genannten, für eine Chiralitätsfunktion im Sinne der Prämissen 1 und 2 bloß notwendigen Bedingungen.

### 3. Die Näherungsansätze

Im Rahmen der in Abschnitt 2 genannten Bedingungen, die bestimmte Transformationseigenschaften fordern, werden Näherungsansätze für Chiralitätsfunktionen vorgeschlagen [2, 4]. Diese Näherungsansätze bestehen nach [2] in “plausiblen, mathematisch einfachen Annahmen über die Form der Funktion mit dem Verzicht auf *a priori* festgelegte Argumente”. Das heißt, daß beim Aufstellen der Näherungsansätze keine physikalischen Überlegungen berücksichtigt werden.

Beim ersten Näherungsverfahren wird für jede Komponente der qualitativ vollständigen Näherungsfunktion gemäß der Zerlegung (14) in [4] das Polynom niedrigsten Grades mit den entsprechenden Transformationseigenschaften angesetzt. Wenn es in der Arbeit [10] heißt: “Die ... algebraische Theorie, Ausgangspunkt für unsere Analyse, liefert uns den Polynomansatz als einen Näherungsansatz mit den geforderten Transformationseigenschaften”, so ist dies mißverständlich. Denn die algebraische Theorie liefert gemäß [4] keine Polynome, sondern bloß die Transformationseigenschaften. Daß im Rahmen des ersten Näherungsverfahrens die einfachsten Polynome angesetzt werden, die diesen Forderungen entsprechen, ist keine Konsequenz der algebraischen Theorie.

Im Zusammenhang mit dem verwendeten verkürzten Ansatz für die Allenderivate (“ $\lambda$ -Polynom”) [10] wird eine Formel von Brewster [11] zitiert und bemerkt: “Unser  $\lambda$ -Polynom ist formal identisch mit einer Formel von Brewster, die aus einer Analogie zum Verhalten von Spiralen gegenüber linear polarisiertem Licht abgeleitet ist und insofern eine interessante Interpretation der  $\lambda$ -Komponente darstellt. Die Brewstersche Formel enthält physikalisch präjudizierte Parameter, ihre Anwendung erfordert die Kenntnis von Ligandenpolarisierbarkeiten, der Anwendungsbereich ist durch die stark vereinfachte Modellvorstellung begrenzt.”

Es kommt hier offensichtlich die Meinung zum Ausdruck, daß die Erstellung der Näherungsansätze ohne Berücksichtigung physikalischer Argumente von Vorzug ist.

Beim zweiten Näherungsverfahren wird jede Komponente von (14) in [4] als

Superposition von Funktionen angesetzt, die von möglichst wenigen Parametern abhängen. Die einzelnen Terme werden gelegentlich als Ausdruck von Wechselwirkungen angesehen [4], doch gibt es dagegen Einwände, auf die wir hier nicht eingehen [12].

Eine experimentelle Überprüfung der Theorie der Chiralitätsfunktionen kann sich nach den Ausführungen der vorigen Abschnitte nur auf die Näherungsansätze beziehen. Als Ergebnis erhält man dabei jedoch nur eine Antwort auf die Frage, ob der "plausible und mathematisch einfache" Näherungsansatz von physikalischer Bedeutung ist oder nicht. Gewährleistet der Näherungsansatz eine befriedigende Beschreibung des Chiralitätsphänomens, so ist der physikalische Grund dafür unabhängig von der Theorie der Chiralitätsfunktionen zu suchen. Dasselbe gilt im gegenteiligen Fall, wenn der Näherungsansatz untauglich ist (vgl. [1, 13, 14]).

Weil bei der algebraischen Theorie keine quantitativen physikalischen Argumente Berücksichtigung finden, kommt es, daß Näherungsansätze – obwohl qualitativ vollständig – nicht immer eine zufriedenstellende quantitative Beschreibung des Chiralitätsphänomens zu geben in der Lage sind [1, 13], vgl. auch Abschnitt 4.

Der Polynomansatz wurde in der Arbeit [2], in der qualitative Vollständigkeit noch nicht betrachtet wird, mit dem Argument eingeführt, daß er als erstes nicht aus Symmetriegründen verschwindendes Glied einer Taylorreihe angesehen werden kann. Die Erstellung der qualitativ vollständigen Näherungsansätze nach dem ersten Verfahren bei [4] ist jedoch mit dieser Argumentation nicht konsistent. Hier werden für jede irreduzible Darstellung  $\Gamma_r$  der  $S_n$ , die die chirale Darstellung  $\Gamma_\chi$  der Untergruppe  $S$  von  $S_n$  (vgl. [4]) enthält, Polynome niedrigsten Grades angesetzt. Die Unstimmigkeiten, zu denen dies führt, seien für Gerüste entsprechend  $2f$  bei [4] ( $C_{2v}$ -Symmetrie, 4 Gerüstplätze, s. Abb. 1) demonstriert.

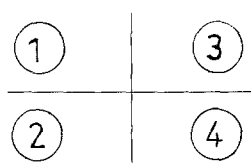
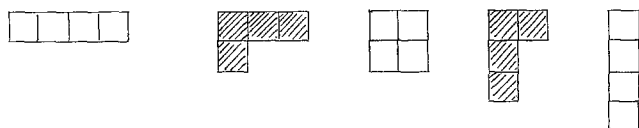


Abb. 1

(Analoges gilt für Gerüste der Symmetrie  $C_{2h}$ , vgl. [1, 9, 13]). In den genannten Fällen enthalten nur die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_2$  und  $\Gamma_4$ , deren Partitionsdiagramme in Abb. 2 schraffiert sind, die chirale Darstellung  $\Gamma_\chi$  und zwar je einmal.



$\Gamma_2$

$\Gamma_4$

Abb. 2

Das niedrigste Polynom zu  $\Gamma_2$  ist

$$l_1 - l_2 - l_3 + l_4, \quad (2)$$

es ist also ersten Grades, das niedrigste Polynom zu  $\Gamma_4$  ist dritten Grades:

$$(l'_1 - l'_4)(l'_2 - l'_3)(l'_1 - l'_2 - l'_3 + l'_4). \quad (3)$$

(Ob gleiche oder verschiedene Parametersätze zu verwenden sind, wird von der Theorie offen gelassen, spielt aber auch für unsere Überlegung keine Rolle). Als einfachster qualitativ vollständiger Näherungsansatz ist gemäß [4] eine Linearkombination von (2) und (3) anzusetzen. Strebt man jedoch eine quantitative Beschreibung an und argumentiert mit einer Taylorreihe, so scheint es inkonsequent, daß die Entwicklung der  $\Gamma_2$ -Komponente der Chiralitätsfunktion schon nach dem Glied ersten Grades abgebrochen wird, während für die  $\Gamma_4$ -Komponente ein Glied höheren (nämlich dritten) Grades noch Berücksichtigung findet. Die Polynome zweiten Grades zu  $\Gamma_2$  bilden einen zweidimensionalen Funktionenraum, eine Basis besteht z.B. aus den beiden Funktionen

$$(l_1 + l_2 + l_3 + l_4)(l_1 - l_2 - l_3 + l_4), \quad (4)$$

$$l_1 l_4 - l_2 l_3. \quad (5)$$

Die Funktion  $l_1^2 - l_2^2 - l_3^2 + l_4^2$  ist eine Linearkombination von (4) und (5). Eine Basis zum vierdimensionalen Funktionenraum der Polynome dritten Grades zu  $\Gamma_2$  ist:

$$(l_1 - l_2)(l_3 - l_4)(l_1 - l_2 - l_3 + l_4), \quad (6)$$

$$(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2)(l_1 - l_2 - l_3 + l_4), \quad (7)$$

$$(l_1 + l_2 + l_3 + l_4)(l_1^2 - l_2^2 - l_3^2 + l_4^2), \quad (8)$$

$$l_1^3 - l_2^3 - l_3^3 + l_4^3. \quad (9)$$

Es gibt keine Argumente dafür, daß die Rolle der Polynome (4–9), quantitativ gesehen, weniger bedeutend ist als die von (3).

Ähnlich verhält es sich beim zweiten Näherungsansatz. Die einfachste Funktion zu  $\Gamma_2$  entsteht durch Überlagerung von Funktionen, die nur von einem Argument abhängen:

$$\omega^{(2)}(l_1) - \omega^{(2)}(l_2) - \omega^{(2)}(l_3) + \omega^{(2)}(l_4). \quad (10)$$

Die einfachste Funktion zu  $\Gamma_4$  ist

$$\omega^{(4)}(l_1, l_2) + \omega^{(4)}(l_3, l_1) + \omega^{(4)}(l_2, l_4) + \omega^{(4)}(l_4, l_3), \quad (11)$$

wobei

$$\omega^{(4)}(l_1, l_2) = -\omega^{(4)}(l_2, l_1).$$

Gemäß [4] ergibt sich die qualitativ vollständige Chiralitätsfunktion nach dem zweiten Verfahren aus den Komponenten (10) und (11). Mit Hilfe des äußeren Produktes (vgl. [9]) kann man leicht feststellen, daß es zusätzlich zu (11) noch

zwei weitere unabhängige Chiralitätsfunktionen gibt, die durch Superposition von Funktionen entstehen, die von zwei Ligandenparametern abhängen. Denn

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}, \quad (12)$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}. \quad (13)$$

$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$  steht für zwei Argumente, bezüglich der eine Funktion  $\omega(l_1, l_2)$  symmetrisch ist. (Hinsichtlich von Argumenten, die nicht explizit vorkommen, ist eine Funktion immer symmetrisch.)  $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$  steht für zwei Argumente, hinsichtlich der  $\omega(l_1, l_2)$  antimetrisch ist. In (12) und (13) tritt  $\Gamma_2$  je einmal auf, dem entsprechen die beiden unberücksichtigten Funktionen.  $\Gamma_4$  tritt in (13) einmal auf, dem entspricht (11).

#### 4. Experimentelle Ergebnisse

Zur Prüfung der physikalischen Relevanz der oben diskutierten Näherungsansätze im Rahmen der algebraischen Theorie wurden einige Molekülklassen untersucht: Methane ( $T_d$ ) [15], Allene ( $D_{2d}$ ) [10], 2,2'-Spirobiindane ( $D_{2d}$ ) [16], Ferrocene ( $C_{5v}$ ) [14] und [2.2]Metacyclophane ( $C_{2h}$ ) [1, 13]. Generell verwendete man dabei Chiralitätsfunktionen, die von der Qualität eines einzigen Parameters pro Ligand abhängen. Gute Übereinstimmung ergab sich bei der Gerüstsymmetrie  $D_{2d}$  (Allene und Spirane), wo der verkürzte Polynomansatz, wie schon erwähnt, mit einer von Brewster [11] auf der Basis eines einfachen physikalischen Modells abgeleiteten Beziehung formal identisch ist. Deutlich schlechtere Ergebnisse erhielt man bei zentrochiralen Methanderivaten. Durch Vergleich mit den Ergebnissen einer quantenmechanischen Rechnung wurde eine Interpretation der Diskrepanzen angestrebt. Eklatante Abweichungen zwischen experimentell ermittelten und nach einem "abgekürzten Ansatz"<sup>4</sup> berechneten Drehwinkeln hat man kürzlich auch bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -homoanular disubstituierten Ferrocenderivaten festgestellt.

Für die meisten der erwähnten Untersuchungen wurden die Molrotationen der betreffenden Chiroide als Chiralitätsbeobachtung herangezogen. Als eine Superposition langwelliger Ausläufer von Cottoneffekten stellen sie jedoch ein komplexes Phänomen dar. Ihre Korrelation mit anderen physikalischen Größen, die nicht nur im Falle von Diskrepanzen, sondern auch bei Übereinstimmung wünschenswert ist, bereitet deshalb oft Schwierigkeiten. Die in vielen Fällen beobachteten Unstimmigkeiten [1] zwischen gemessenen Molrotationen chiraler [2.2]Metacyclophane und nach dem Näherungsansatz berechneten Werten legten deshalb eine Analyse des Circular dichroismus (CD) nahe [13]. Der CD einer chiralen optisch aktiven Species liefert Meßergebnisse, die dem Begriff der Chiralitätsbeobachtung genügen. Gegenüber Drehwinkeln besitzen sie jedoch den Vorteil, fallweise eine Zuordnung bzw. Lokalisierung einzelner elektronischer

<sup>4</sup> Zum Unterschied vom "verkürzten Ansatz" im Sinne von [4].

Übergänge zu ermöglichen. Bei den untersuchten [2.2]Metacyclophanen ergab sich nun für die niedrigerenergetischen Übergänge teilweise gute Übereinstimmung und zwar auch bei Derivaten, bei denen die verwendete Chiralitätsfunktion zur Beschreibung der Drehwinkel nicht ausreicht. Bei höherenergetischen Übergängen wurde nur dann Übereinstimmung beobachtet, wenn die (elektronische) Ligand-Gerüstwechselwirkung als gering vorausgesetzt werden darf.

Selbstverständlich wäre es im Prinzip immer möglich, eine Chiralitätsfunktion aufzustellen, die die experimentellen Daten gut annähert. Dies könnte dadurch geschehen, daß man im Rahmen eines Polynomansatzes die Entwicklung in eine Taylorreihe genügend weit führt oder auch dadurch, daß man beim zweiten Verfahren entsprechend mehr Funktionen ansetzt. Es wären aber dann mehr Parameter zu bestimmen, was eine praktische Anwendung stark einschränken würde.

### 5. Qualitative Aussagen

Die Theorie der Chiralitätsfunktionen liefert – wie jede Anwendung der Gruppentheorie auf physikalische Probleme – grundlegende qualitative Aussagen. So gibt es für jedes Molekülgerüst eine Chiralitätsordnung  $o_{\max}$  und einen Chiralitätsindex  $u_{\min}$ , wobei  $o_{\max}$  die maximale Anzahl gleicher Liganden in chiralen Molekülen und  $u_{\min}$  die minimale Anzahl verschiedener Ligandensorten in chiralen Molekülen angibt. Man erhält  $o_{\max}$  als die längste erste Zeile und  $u_{\min}$  als die kürzeste erste Spalte derjenigen Partitionsdiagramme, die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_r$  der symmetrischen Gruppe  $S_n$  zugeordnet sind, die die chirale Darstellung  $\Gamma_\chi$  enthalten [4]. Für das Beispiel des Oktaedergerüsts sind das die beiden in Abb. 3 angegebenen

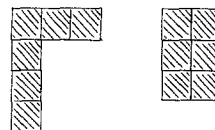


Abb. 3  $\Gamma_7$   $\Gamma_8$

Diagramme. Man sieht  $o_{\max} = 3$ ,  $u_{\min} = 3$ . Aus dem Diagramm zu  $\Gamma_8$  folgt zusätzlich, daß ein chirales Molekül, falls es drei verschiedene Ligandensorten aufweist, von jeder Sorte zwei Liganden enthalten muß. Aus dem Diagramm zu  $\Gamma_7$  ist ersichtlich, daß ein Molekül mit drei Liganden einer Sorte nur dann chiral sein kann, wenn die übrigen Liganden von dieser Sorte und auch untereinander verschieden sind. Zu all diesen grundsätzlichen Aussagen kann man jedoch auch ohne Verwendung komplizierter gruppentheoretischer Überlegungen gelangen. Bei Anwendungen der Gruppentheorie im Rahmen der Quantenmechanik ist dies hingegen nicht der Fall.

Zum Konzept der Homochiralität [3, 17], das dem Wesen nach ein qualitatives Konzept ist, wollen wir in einer gesonderten Mitteilung Stellung nehmen.

## References

1. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: *Tetrahedron* **34**, 871 (1978)
2. Ruch, E., Schönhofer, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **10**, 91 (1968)
3. Ruch, E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **11**, 183 (1968)
4. Ruch, E., Schönhofer, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **19**, 225 (1970)
5. Ruch, E.: *Acc. Chem. Res.* **5**, 49 (1972)
6. Mead, C. A., Ruch, E., Schönhofer, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **29**, 269 (1973)
7. Mead, C. A.: *Topics Curr. Chem.* **49**, 1 (1974)
8. Derflinger, G., Keller, H.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **49**, 101 (1978)
9. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: *J. Mol. Struct.* **40**, 279 (1977)
10. Ruch, E., Runge, W., Kresze, G.: *Angew. Chem.* **85**, 10 (1973)
11. Brewster, J. H.: *Top. Stereochem.* **2**, 1 (1967)
12. Lehner, H.: unpublished results
13. Keller, H., Krieger, Ch., Langer, E., Lehner, H., Derflinger, G.: *Ann. Chem.* 1296 (1977)
14. Rapić, V., Schlögl, K., Steinitz, B.: *Monatsh. Chem.* **108**, 767 (1977)
15. Richter, W. J., Richter, B., Ruch, E.: *Angew. Chem.* **85**, 21 (1973)
16. Neudeck, H., Schlögl, K.: *Chem. Ber.* **110**, 2624 (1977)
17. Ruch, E.: *Angew. Chem.* **89**, 67 (1977)

*Eingegangen 6. Juli, 1977/22. September, 1977*