

EHMO-Rechnungen zur Valenzisomerisierung zwischen benzenoiden und o-chinoiden Systemen

Heinz Kolshorn und Herbert Meier

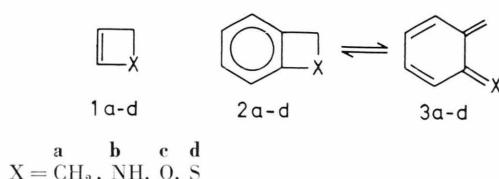
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **32a**, 780–782 [1977]; eingegangen am 23. April 1977)

EHT-calculations on the Valence Isomerization Between Benzenoid and o-Quinoidal Systems

A special aspect of benzocyclobutenes and the heteroanalogous systems is the valence isomerization, which leads by ring opening to o-quinoidal structures. The energy balance of such $[2\pi+2\sigma]$ -reactions and the reverse $[2\pi+2\pi]$ -cyclo-additions in the ground state S_0 and in the first excited singlet state S_1 are discussed. The EHT-calculation performed are based on a partial geometry optimization.

Im Vergleich zu den Vierringen Cyclobuten **1a**, Azetin **1b**, Oxet **1c** und Thiet **1d** sollten die benzo-kondensierten Systeme Benzocyclobuten **2a**, Benzazetin **2b**, Benzoxet **2c** und Benzothiet **2d** eine größere thermodynamische Stabilität besitzen. Ein besonderer Aspekt dieser Verbindungsklassen ist die Valenzisomerie zwischen den gespannten benzoiden **2a–d** und den o-chinoiden Strukturen **3a–d**.



Die kinetische Stabilität der Bicyclen **2** hängt im Grundzustand von der Höhe der Aktivierungsbarriere E_a ab (vgl. Abbildung 1). Für die elektronisch angeregten Zustände von **2** sollte es kein energetisches Hindernis für die Ringöffnung geben.

Bei thermischen oder photochemischen Synthesever suchen für **2** muß man also die $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloreversion vermeiden. Anderseits könnte man sich die intramolekulare $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloaddition in **3** direkt als Syntheseschritt zunutze machen. Zur Abschätzung der Energiebilanz für solche Prozesse haben wir EHMO-Rechnungen^{1, 2, *} durchgeführt.

* Zur EHMO-Rechnung. Die EHMO-Rechnungen^{1, 2} wurden auf der CD 3300 am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt. Slater-Exponenten und Valenzionisierungspotentiale sind der Literatur entnommen^{11, 12}. Den angenommenen Geometrien liegen, abgesehen von der Optimierung der Vierringe, Standard-Bindungslängen und -winkel zugrunde^{3, 4}.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Meier, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1.

Der angenommenen Geometrie liegen Standardbindungslängen und -winkel zugrunde^{3, 4}. Für die Winkel in den ebenen Vierringen von **2b–d** wurde zusätzlich eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Als Beispiel ist $E=f(a)$ für **2c** abgebildet.

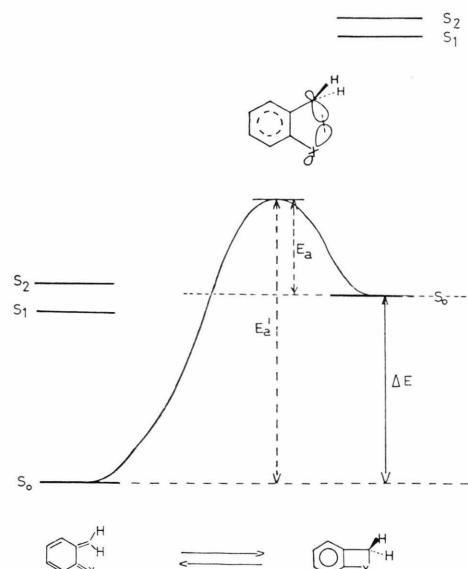


Abb. 1. Schematisches Energiediagramm zur Valenzisomerierung **2** \rightleftharpoons **3**.

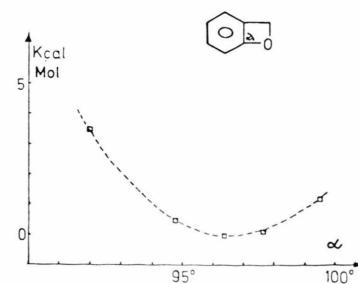


Abb. 2. Änderung der Energie von **2c** als Funktion $E(z)$ bei festgehaltenen Bindungslängen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Im Bereich des Energieminimums ergibt sich für die Änderung der Energie E in erster Näherung eine quadratische Abhängigkeit von der Winkeldeformation $\Delta\alpha$.

$$\Delta E = 0,14 (\Delta\alpha)^2.$$

Als Vorzugsgeometrie erhält man für **2 b, c, d** unregelmäßige, ebene Vierringssysteme. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei ab initio-Rechnungen am unsubstituierten Oxet erhalten⁵. Aus Symmetriegründen sind bei **2 a** die Bindungswinkel bei festgehaltenen Bindungslängen invariabel.

Tab. 1. Optimierte Bindungswinkel in den Vierringen von **2 a–d**.

X	α	β	γ	δ
CH ₂	92,64	92,64	87,36	87,36
O	96,5	85,0	88,5	90,0
N	95,3	87,5	88,9	88,3
S	97,5	97,0	90,4	75,1

EHMO

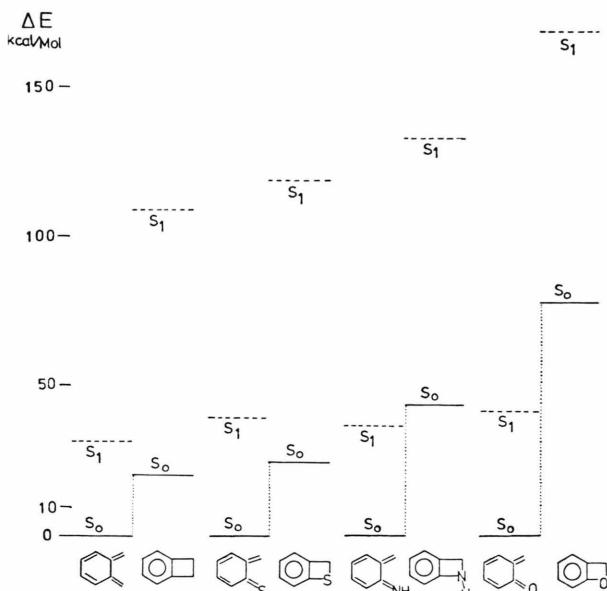


Abb. 3. Energiedifferenzen ΔE zwischen o-chinoiden **3** und benzoiden Strukturen **2**.

Von besonderer Bedeutung für die Valenzisomerisierung **2** \rightleftharpoons **3** sind die Energiedifferenzen zwischen den o-chinoiden und benzoiden Strukturen. Hierbei sind infolge der inhärenten Näherungen der EHMO-Methode weniger die absoluten Werte, als

der Trend der Energiedifferenzen zu gewichten. Die Energiedifferenzen ΔE zwischen den o-chinoiden und den benzoiden Strukturen sind für die Grundzustände **S₀** und für die energieärmsten elektronisch angeregten Singulettzustände **S₁** in Abb. 3 aufgetragen. Die o-chinoiden Strukturen sind stets energieärmer. Der Energiegewinn bei der Ringöffnung wächst von X = CH₂ über S, NH zu X = O an. Umgekehrt muß man wegen $E_a' > \Delta E$ insbesondere bei X = O mit einer hohen Aktivierungsbarriere für den Ringschluß **3** \rightarrow **2** rechnen.

Interessant ist weiter, daß ein Ringschluß aus den S₁-Zuständen von **3** aus energetischen Gründen nur bei **3 a** und **3 d**, nicht dagegen bei **3 b** und **3 c** plausibel erscheint.

Inwieweit die hier nicht berücksichtigen Konfigurationswechselwirkungen eine signifikante Veränderung der Energieverhältnisse verursacht, könnte durch *ab initio*-Rechnungen beantwortet werden^{4a}. Unter Benützung der von van der Meer und Mulders⁵ verwendeten Molekülgeometrien liefert die EHT-Methode eine Energiedifferenz ΔE von Oxet und cis-Acrolein von 53 kcal/Mol. In der *ab initio*-Rechnung selbst ist $\Delta E = 43$ kcal/Mol.

Als pauschale Vorhersage läßt sich aus dem Diagramm 3 entnehmen, daß auf thermischen oder photochemischen Wegen die Benzocyclobutene **2 a** und ihre Schwefelanaloge **2 d** relativ gut, die Oxaverbindungen dagegen schwerer zugänglich sein sollten. Die Benzazetine nehmen eine Mittelstellung ein. In der Tat sind viele Benzocyclobutenderivate einschließlich des Grundkörpers bekannt. Vor kurzem haben wir die ersten Benzothietysysteme synthetisiert⁶. Beim Benzazetin sind das N-Phenyl derivat⁷ und 2 labile, höher substituierte Verbindungen⁸ bekannt. Gesicherte Benzoxet-Strukturen gibt es auf Grund eigener Untersuchungen⁹ bisher nicht. Das Ergebnis der EHMO-Rechnung und die experimentelle Erfahrung bei den Syntheseversuchen stehen also gut im Einklang.

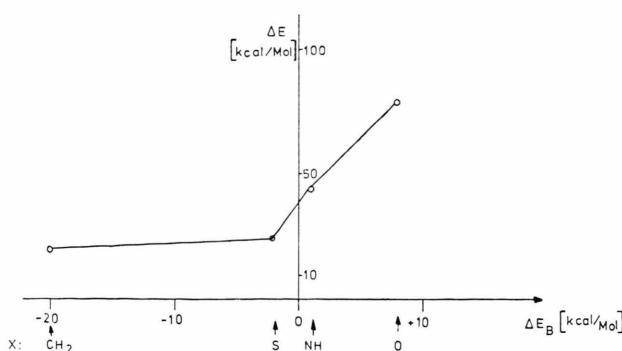
Zur qualitativen Deutung des Trends der ΔE -Werte in Abb. 3 denkt man sich die Gesamtenergien von **2** und **3** als Summe der Energieinhalte von Einfach- und Doppelbindungen E_B vermindert um die Resonanzenergien E_R und bei **2** vermehrt um die Ringspannungsenergien E_{Sp} .

Dann gilt

$$\Delta E = \Delta E_B + \Delta E_R + E_{Sp}$$

oder

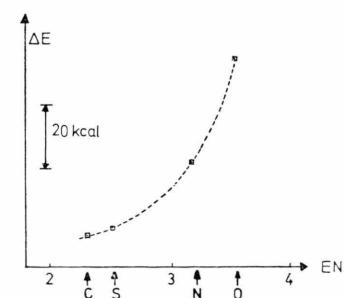
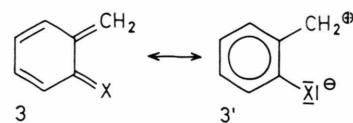
$$\Delta E = E_{Sp} + \Delta E_R + 2 E_B(C - X) - E_B(C - X).$$

Abb. 4. Zusammenhang zwischen ΔE und ΔE_B .

Der Streckenzug in Abb. 4 gibt den funktionellen Zusammenhang $E = f(\Delta E_B)$ wieder. ΔE wächst monoton mit ΔE_B . In den ΔE -Werten für die Valenzisomerisierung $2 \rightleftharpoons 3$ schlägt sich also der Prozeß $[2\sigma \rightleftharpoons 2\pi]$ nieder. Gleichzeitig wird jedoch deutlich, daß Resonanz- und Spannungsenergien einen wesentlichen Beitrag zu ΔE leisten. Unter der Annahme weitgehend ähnlicher Spannungsenergien E_{Sp} in $2\mathbf{a-d}$ ist für den Grundzustand von 3 eine zunehmende Resonanzstabilisierung in der Reihe

$X = \text{CH}_2, \text{S}, \text{NH}$ und O festzustellen. Als Erklärung bietet sich die wachsende Beteiligung der polaren Grenzstrukturen $3'$ mit zunehmender Elektronegativität von X an.

Die ΔE -Werte wachsen exponentiell mit der Elektronegativität¹⁰ von X .

Abb. 5. Zusammenhang zwischen ΔE und Elektronegativität EN $\Delta E = 1,0991 \cdot e^{1.2031 \cdot \text{EN}}$ (Standardabweichung S=4,4).

¹ R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].

² R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **37**, 2872 [1962].

³ J. A. Pople u. M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4243 [1967].

⁴ L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; The Chemical Society, Special Report No. 18, London 1965.

^{4a} Insbesondere trifft das für den Fall $2\mathbf{a} \rightleftharpoons 3\mathbf{a}$ mit der kleinsten Energiedifferenz $\Delta E(S_0)$ zu.

⁵ K. v. d. Meer u. J. J. C. Mulder, Theor. Chim. Acta **37**, 159 [1975].

⁶ E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. **88**, 94 [1976].

⁷ E. M. Burgess u. L. McCullagh, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1580 [1966].

⁸ M. Ikeda et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1975**, 575.

⁹ Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹⁰ G. Simons, M. E. Zandler u. E. R. Talaty, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 7869 [1976].

¹¹ E. Clementi u. D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2686 [1963].

¹² J. Hinze u. H. H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 540 [1962].