

GRAPHENTHEORETISCHE BEHANDLUNG DES BESCHRÄNKTEN SELBSTWECHSELWIRKUNGSPROBLEMS, DARGESTELLT AN PERICYCLISCHEN SECHSZENTRENREAKTIONEN

Ernst-Christopf Haß, Peter Jörg Plath - Universität Bremen
Projekt: Physikalische Chemie der Oberflächenreaktionen
- angewandte Katalyse -

Einführung

Unter der Selbstwechselwirkung eines chemischen Systems verstehen wir die Fähigkeit zu Umlagerungsreaktionen, bei denen Ausgangs- und Endprodukt die gleiche chemische Struktur besitzen. Eine typische Verbindung mit diesen Eigenschaften ist das Bullvalen, bei dem jede Cope-Umlagerung wieder zum gleichen Molekül führt.

Am Beispiel der Umlagerungsreaktionen des nichtklassischen Cyclopropylcarbinylkations konnte ein graphentheoretischer Formalismus zur Beschreibung von Systemen mit vollständiger Selbstwechselwirkung entwickelt werden ¹⁾. Anhand der graphentheoretischen Untersuchung partiell entarteter Carbokationen der $(\text{CH})_n^+$ -Reihe konnte U. Döring diesen Formalismus für Systeme mit teilweiser (beschränkter) Selbstwechselwirkung modifizieren ²⁾. Mit Hilfe der Unterscheidung zwischen statischen und dynamischen Relationen im Molekül konnte er die Anzahl der Möglichkeiten der Selbstwechselwirkung bei definierten Randbedingungen bestimmen.

Dieser Ansatz ähnelt formal einem von Hendrickson entwickelten Sechszentrenmodell zur kombinatorischen Behandlung thermischer pericyclischer Reaktionen ³⁾. Hendrickson unterscheidet hierbei zwischen zwei Arten von Bindungen: 1. den die Reaktion bestimmenden beweglichen Elektronenpaaren, die sowohl π - als auch σ -Bindungen sein können, und 2. den σ -Bindungen, die während der ganzen Reaktion unverändert bleiben, den sogenannten "Schalen" der reagierenden Spezies. Durch

Variation der Anzahl und der geometrischen Anordnung der reaktionsinvarianten σ -Bindungen im 6-Ring lassen sich nach Hendrickson insgesamt 13 mögliche Schalen für thermische pericyclische Sechszentrenreaktionen angeben (Abb. 1).

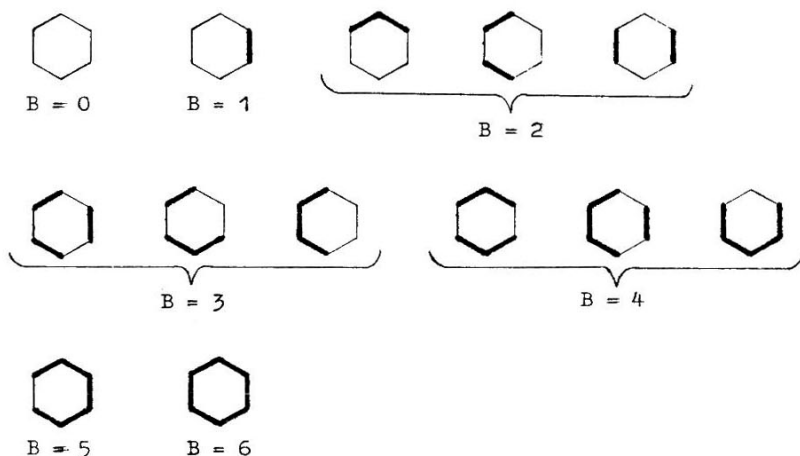


Abb. 1 Die 13 möglichen Schalen für pericyclische Reaktionen nach Hendrickson
(Die reaktionsinvarianten σ -Bindungen werden durch dicke Linien dargestellt.)

Im folgenden soll das von uns entwickelte graphentheoretische Modell zur Behandlung des beschränkten Selbstwechselwirkungsproblems auf Reaktionen angewendet werden, die jeweils einer der 13 Hendrickson-Schalen zugeordnet werden können.

Konstruktion der Graphen S , D und R

Bei der graphentheoretischen Beschreibung pericyclischer Reaktionen greifen wir die Idee, zwischen zwei Arten von Bindungen in einem reagierenden Molekül zu unterscheiden, auf,

indem wir zwei verschiedene Sorten von Kanten für die die Reaktion beschreibenden Graphen verwenden. In Analogie zu Hendrickson werden wir im folgenden dicke Kanten zur Darstellung reaktionsinvarianter π -Bindungen und dünne Kanten zur Darstellung veränderlicher Bindungen benutzen.

Jede dieser Reaktionen läßt sich durch drei Graphen charakterisieren:

1. den Graphen S der statischen Relationen, der nur solche Kanten enthält, die den reaktionsinvarianten π -Bindungen entsprechen;
2. den Graphen D der dynamischen Relationen, der alle Kanten enthält, die den bei der Reaktion veränderlichen Bindungen entsprechen. D beschreibt also alle Relationen zwischen den an der Reaktion beteiligten Zentren, die während der Reaktion möglicherweise gebildet oder aufgehoben werden können.
3. Durch disjunkte Vereinigung der Kantenmengen der Graphen S und D läßt sich der Reaktionsgraph R konstruieren, der die Gesamtheit aller bei einer chemischen Reaktion möglichen Relationen zwischen den Zentren vollständig beschreibt. R enthält gemäß seiner Konstruktion die Graphen S und D als aufspannende Teilgraphen.

Am Beispiel der Cope-Umlagerung soll die Konstruktion der Graphen S, D und R erläutert werden (Abb. 2):

Der Graph S ist bei dieser Reaktion entsprechend der Schale $B = 4_X$ bei Hendrickson gleich der disjunkten Vereinigung zweier Wege P_3 .

Um den Reaktionsgraphen R zu konstruieren, betrachten wir die Graphen aller überhaupt möglichen Produkte, die sich durch Individualisierung der Zentren bei der Selbstwechselwirkung von Hexadien-(1.5.), also der Cope-Umlagerung, unterscheiden lassen. Hierbei ergeben sich neben den beiden Graphen, die sich direkt aus den bekannten Reaktionsprodukten der Cope-Umlagerung (Abb. 2a) ableiten lassen, noch zwei weitere iso-

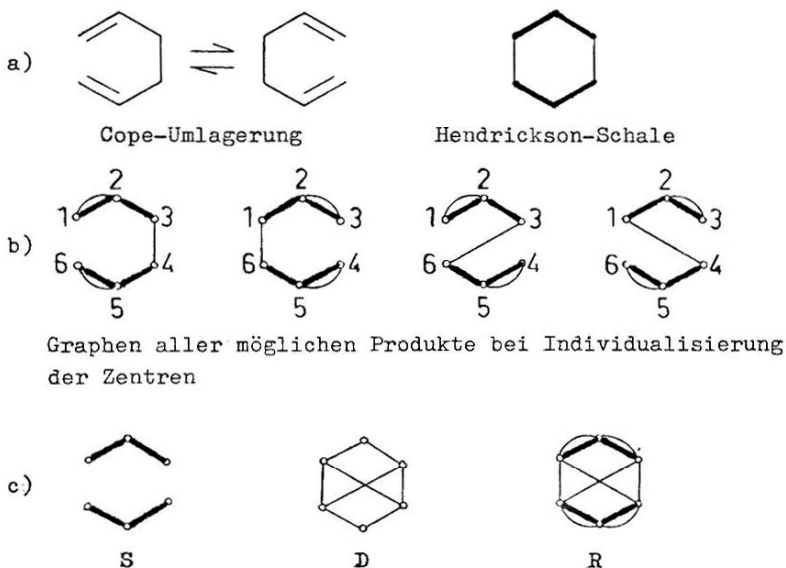


Abb. 2 Graphentheoretische Behandlung der Cope-Umlagerung

morphe Graphen. Die ihnen entsprechenden Reaktionsprodukte sollten bei geeigneter Versuchsdurchführung nachweisbar sein. Tatsächlich sind entsprechende Produkte schon hergestellt worden, z.B. bei der Cope-Umlagerung von 3.4.-Diphenyl-hexadien-(1.5.).

Der Reaktionsgraph R ergibt sich dann durch eckentreues Aufeinanderlegen aller Graphen der Reaktionsprodukte als Graph minimaler Kantenzahl, der alle Produktgraphen als Teilgraphen enthält.

Der dynamische Graph D ist der aufspannende Teilgraph von R, der nur die den dynamischen Relationen entsprechenden Kanten enthält.

In gleicher Weise wie bei der Cope-Umlagerung lassen sich auch für alle anderen von Hendrickson angegebenen Schalen die Graphen S, D und R konstruieren. In Abb. 3 sind S, D und R für die Schalen B = 2 und B = 4 angegeben.

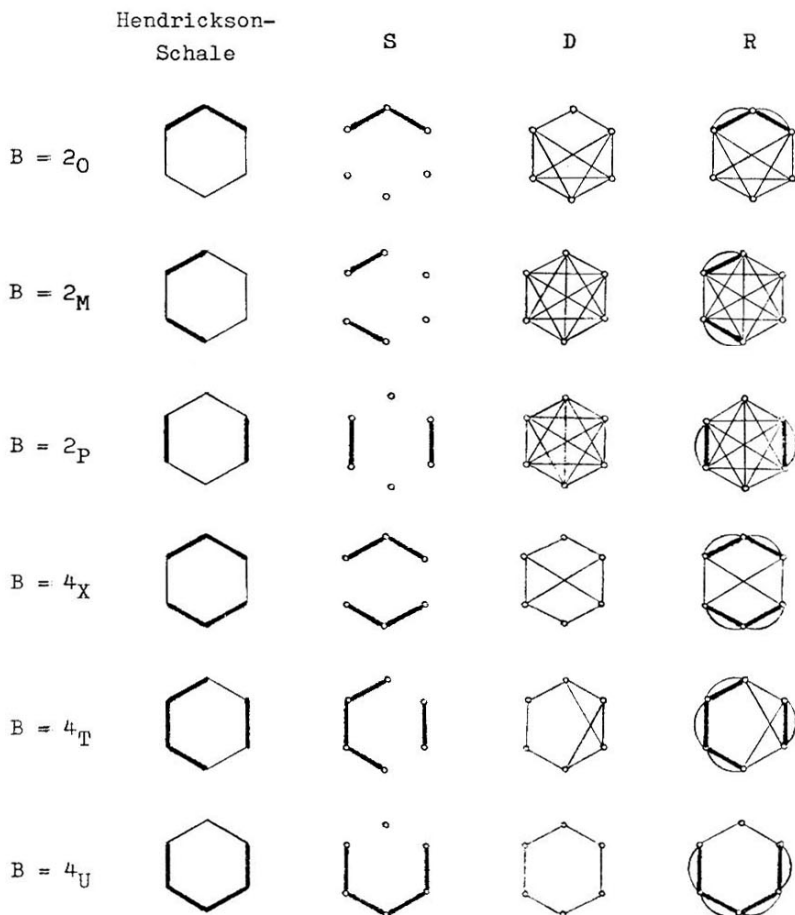


Abb. 3 S, D und R für B = 2 und B = 4

Vergleich der Graphen S und D

Betrachtet man die Abhängigkeit der Anzahl der Kanten im dynamischen Graphen D von der Anzahl der Kanten im Graphen S, so ergibt sich, daß mit zunehmender Anzahl von Kanten in S die Anzahl der Kanten in D verringert wird. So sind z.B. die dynamischen Graphen D bei den Schalen $B = 2$ (zwei invariante σ -Bindungen) homöomorph zu den vollständigen Graphen K_5 und K_6 , während die dynamischen Graphen für $B = 4$ (vier invariante σ -Bindungen) zum vollständigen Graphen K_4 bzw. zum Kreis C_6 homöomorph sind (Abb. 4).

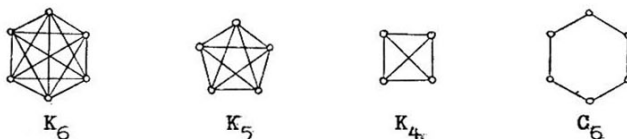


Abb. 4

Wir können somit den Graphen S als Randbedingung für den dynamischen Graphen D auffassen. S ist also in gewisser Weise vergleichbar mit einer Oberfläche oder Matrix, die die Anzahl der Reaktionsmöglichkeiten determiniert. Wir bezeichnen deshalb diesen Graphen auch als "Matrixgraphen" oder kurz als "Matrix".

Vergleich des graphentheoretischen Formalismus mit dem Hendrickson'schen Sechszentrenmodell

Der graphentheoretische Formalismus ist ein rein kombinatorisches Modell, mit dessen Hilfe es gelingt, Aussagen über die Gesamtheit aller bei einer chemischen Reaktion möglichen Produkte zu machen und alle dort auftretenden Bindungen in einem Bild darzustellen. Auf diese Weise wird eine Grenze für die Möglichkeiten der bei einer chemischen Reaktion zu erwartenden Produkte angegeben.

Im Gegensatz zum Modell von Hendrickson, dem ein pericyclischer Sechszentrenmechanismus zugrunde liegt, wird beim graphentheoretischen Formalismus bewußt auf jegliche Entscheidung für einen bestimmten Reaktionsmechanismus verzichtet. So wird beispielsweise bei der Cope-Umlagerung nichts darüber ausgesagt, ob sie nach einem pericyclischen Synchronmechanismus oder nach einem zweistufigen diradikalischen Mechanismus oder nach irgendeinem anderen Mechanismus abläuft. Damit ergibt sich bei der graphentheoretischen Behandlung chemischer Reaktionen ein gewisser Informationsverlust, der aber durchaus vertretbar ist, zumal die Angabe von Reaktionsmechanismen - zumindest bei Reaktionen mit komplizierten dynamischen Graphen - ohnehin mehr oder weniger spekulativ ist. Andererseits gelingt es durch die Angabe aller bei einer Reaktion kombinatorisch möglichen Verbindungen, in definierter Weise Produkte vorherzusagen, die zwar bei Zugrundelegung eines einzelnen Mechanismus nicht zu erwarten sind, aber dennoch unter bestimmten Versuchsbedingungen realisiert werden sollten (Beispiel: Cope-Umlagerung von 3.4.-Diphenyl-hexadien-(1.3.)). Wir können also, wenn auch nur in einer sehr allgemeinen Form, Voraussagen über mögliche Reaktionen, die durchaus bisher unbekannt sein können, treffen.

Literatur

- 1) E.-Ch. Haß: Graphentheoretische Kritik zu Auffassungen von der Struktur des Cyclopropylcarbinylkations (Allylcarbinylkations); Diplomarbeit an der Technischen Universität Berlin, 1974
- 2) U. Döring: Gruppen- und graphentheoretische Behandlung von partiell entarteten Carbokationen; Vortrag auf dem Micro-Symposium "Graph Theory in Chemistry", Mülheim/Ruhr, 26. - 28. Mai 1975
- 3) J. B. Hendrickson: Die Vielfalt thermischer pericyclischer Reaktionen; Angew. 86 (1974), 71.