

BESCHREIBUNG VON VALENZISOMERISIERUNGEN DURCH STRUKTUR-
VARIATION AUF VOLLSTÄNDIGEN GRAPHEN

M.W. TAUSCH, E.C. HASS, P.J. PLATH

Universität Bremen, Fachbereich Chemie, Achterstr. NW 2,
2800 Bremen

Die Valenzisomerisierungen in $(\text{CH})_n$ -Kohlenwasserstoffen^{1,2} wurden in der Literatur bisher als pericyclische Prozesse erklärt³. Im vorliegenden Modell wird hierzu ein neuer Ansatz gemacht, uzw. geht man von der Annahme aus, daß bei einem Molekül, welches sich an einer synchronen, mehrzentrenkonzertierten Reaktion beteiligt, die chemischen Wechselwirkungen in der Übergangssituation nicht auf einen Cyclus beschränkt sind, sondern daß alle Zentren des Systems miteinander wechselwirken. Der Molekülreaktionsraum erstreckt sich also über das ganze Molekül und kann durch einen vollständigen Graphen⁴ beschrieben werden. Im Falle von $(\text{CH})_n$ -Kohlenwasserstoffen symbolisieren die Ecken solcher vollständiger Graphen (CH) -Zentren, die unter sich identisch sind.

Um bei Systemen mit gleicher (CH) -Zentrenzahl, z.B. den Valenzisomeren des Benzols, eine Differenzierung des vollständigen Graphen in verschiedene Strukturen zu ermöglichen, müssen seine Kanten bewertet werden. Für eine sinnvolle Kantenbewertung eines vollständigen Graphen, der als Übergangs-

struktur bei der gegenseitigen Umwandlung zweier $(CH)_n$ -Valenzisomeren dienen soll, ist es zweckmäßig, von den Konnektivitätsgraphen der beiden Valenzisomeren auszugehen. Ein Konnektivitätsgraph ist ein schlichter Graph und bildet die Nachbarschaftsverhältnisse in einer Struktur ab. In Bild 1. sind rechts der Konnektivitätsgraph des Cyclobutadiens und seine Adjazenzmatrix dargestellt.

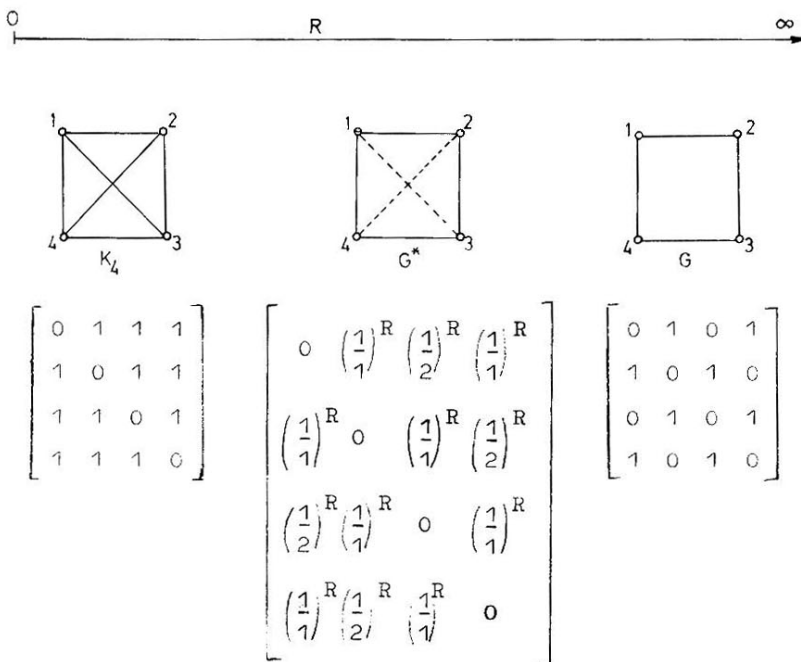


Bild 1: Kantenvariation auf K_n

Die Aussagekraft der Matrixelemente wird erhöht, wenn man auf der Menge der Knotenpaare des Konnektivitätsgraphen eine Funktion definiert, deren Funktionswerte die Intensität der chemischen Wechselwirkungen zwischen den Knoten des Graphen charakterisieren. In Übereinstimmung mit der Kenntnis, daß

die chemische Wechselwirkung zwischen zwei Zentren mit ihrer "Entfernung" abnimmt, wurde hier folgende - zwar die Realität stark vereinfachende, aber wie im folgenden gezeigt wird, in erster Näherung hinreichend zutreffende - Funktion definiert:

$$f(i,j) \begin{cases} 0 & \text{für } i=j \\ \left[\frac{1}{d(i,j)} \right]^R & \text{für } i \neq j \end{cases}$$

wobei $d(i,j)$ die minimale Kantenzahl zwischen den Knoten i und j darstellt und R ein nicht-negativer, reellwertiger Parameter ist.

Die mit Hilfe dieser Funktion erhaltene "parametrisierte Matrix der reziproken Distanzen" und ihr zugeordneter Graph G^* (s. Bild 1) haben folgende Eigenschaften:

- a) Der Graph G^* , der ein reagierendes $(CH)_n$ -System darstellt, kann durch Veränderung des Parameters R zwischen den beiden Grenzfällen G (hier der Konnektivitätsgraph des Cyclobutadiens) und K_n (hier der vollständige Graph K_4) variiert werden.
- b) G^* ist durch die Art seiner Kantenbewertung ein Informationsträger der Struktur des Konnektivitätsgraphen G .
- c) Auf G wurde eine Störung unternommen, bzw. im Sinne der Überführung von G in den vollständigen Graphen.
- d) Der Parameter R ist ein Maß für die Störung. Unsere Definitionsweise für R hat zur Folge, daß bei kleiner werdenden R - Werten die Störung zunimmt. Physikalisch-chemisch könnte man $1/R$ die Bedeutung einer Aktivierungsenergie zuschreiben.

Die Strukturvariation, die so simuliert wird, widerspiegelt sich in den Eigenwertspektren der vollständigen Graphen.

Bild 2 zeigt die Veränderung der vier Eigenwerte eines vierer-Systems, das aus der Struktur des G_4 -Kreises (im Bild mit G_1 bezeichnet)

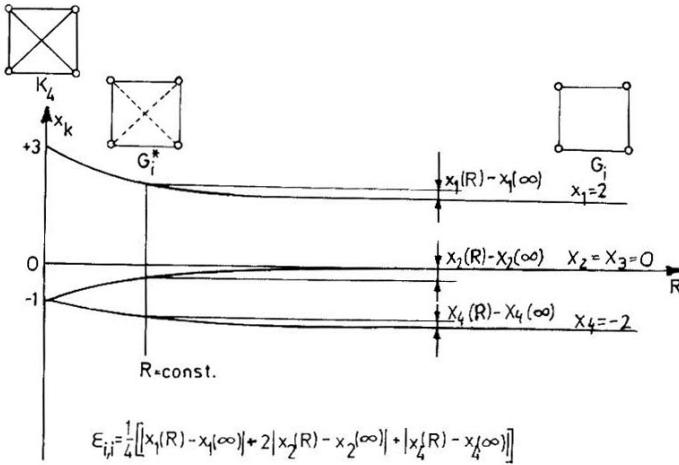


Bild 2: Eigenwertvariation auf K_n

in die Struktur des vollständigen Graphen K_4 überführt wird.

Zur quantitativen Charakterisierung von Strukturunterschieden, z.B. der Struktur des Konnektivitätsgraphen des Cyclobutadiens (G_1) und der des Systems im Übergang (G_1^*) werden die Differenzen zwischen den Eigenwerten der Übergangsstruktur und der Ausgangsstruktur herangezogen. Die absoluten Beträge dieser Differenzen werden für alle vier Eigenwerte summiert und über die Anzahl der Zentren (also 4) gemittelt (s.a. Bild 2).

Allgemein ist die Abweichung der Übergangsstruktur i , die die Information des Konnektivitätsgraphen G_1 trägt, von der Struktur des Konnektivitätsgraphen G_j (die beiden Strukturen i und

j beziehen sich auf $(CH)_n$ -Systeme mit gleicher Zentrenzahl) in Bild 3 dargestellt.

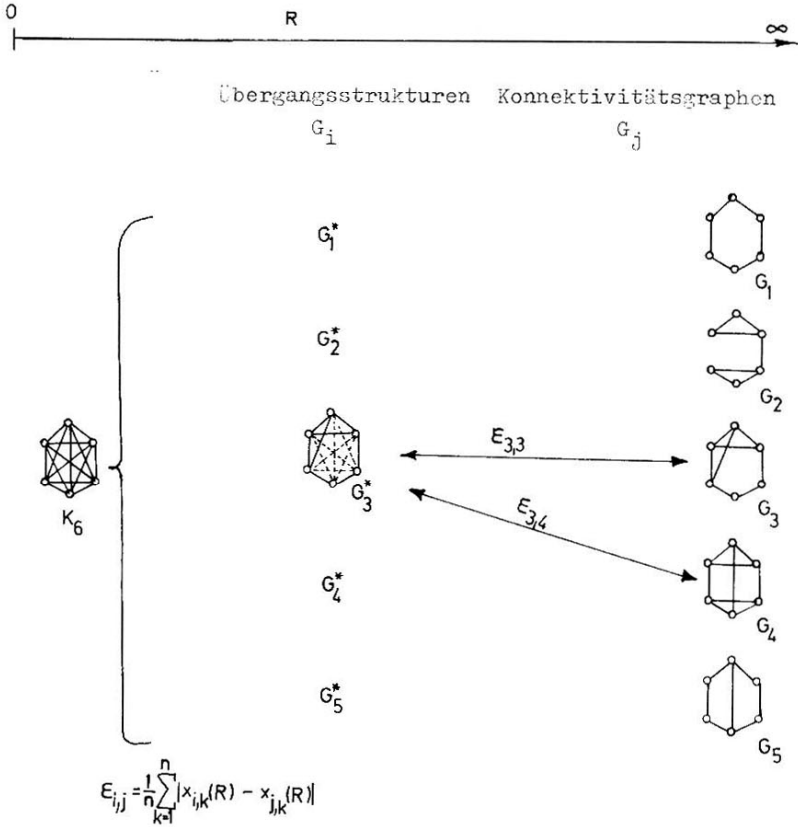


Bild 3: Abweichung der Übergangsstruktur G_3^* von den Strukturen der Konnektivitätsgraphen G_3 und G_4

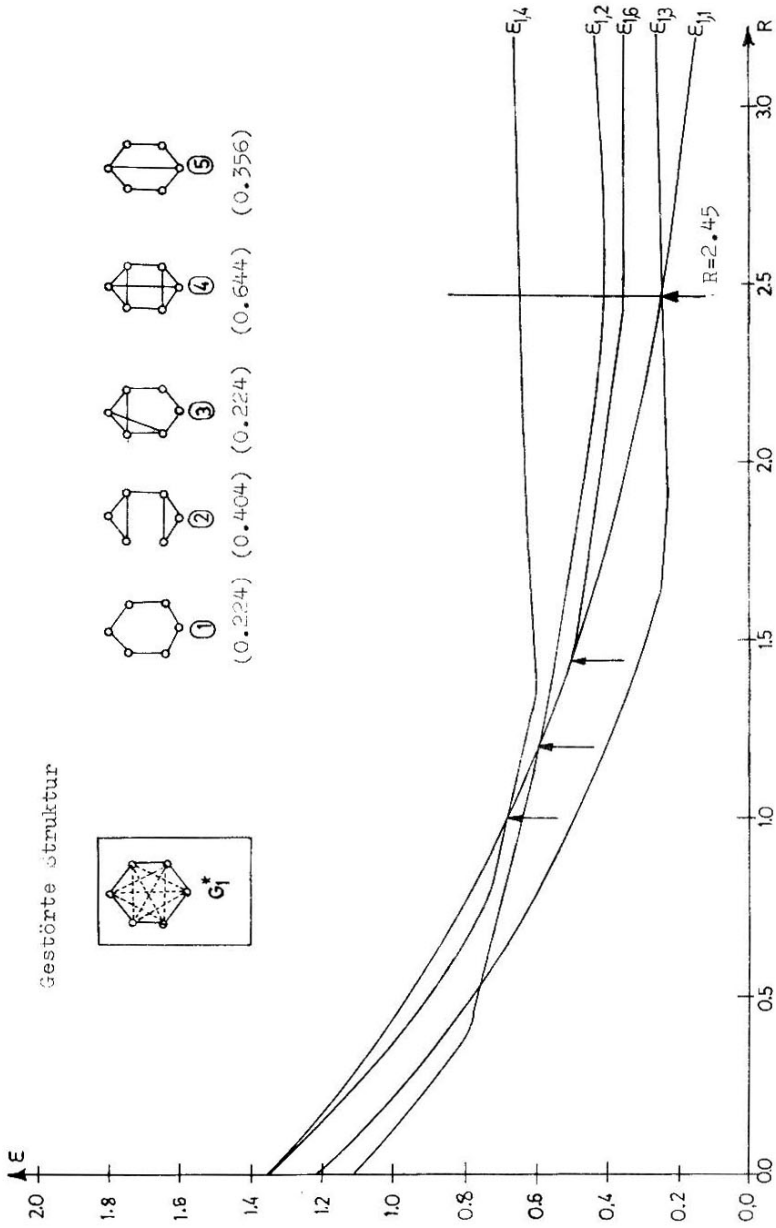
Zur numerischen Bestimmung dieser Abweichungen werden die absoluten Werte der Eigenwertdifferenzen summiert und über n gemittelt.

Jeder Graph G_i^* , der ein chemisches System im Übergang beschreibt, hat die Struktur des vollständigen Graphen und trägt durch seine Kantenbewertung der Struktur eines Konnektivitätsgraphen Rechnung. Alle für ein n-Zentrensystem möglichen Strukturen fallen bei der maximalen Störung, $R = 0$, in der Struktur des K_n , in der alle Kanten mit 1 bewertet sind, zusammen.

Es taucht die Frage auf, in wiefern sich eine Übergangsstruktur G_i^* , einer gewissen Störung, also bei einem bestimmten R-Wert, von den Strukturen verschiedener Konnektivitätsgraphen mit gleicher Zentrenzahl unterscheidet. Gibt es einen R-Wert, für den die Abweichung $\varepsilon_{i,i}$ (s. Bild 3) gleich wird mit einer Abweichung des Types $\varepsilon_{i,j}$ und wenn ja, wo? Zur Beantwortung dieser Frage wurden die Abweichungen $\varepsilon_{i,j}$ mit R als Parameter berechnet, bzw. zunächst ausgehend von den Konnektivitätsgraphen bekannter und daher auch experimentell interessanter Valenzisomeren des Benzols (Bild 4). Die Struktur, bei der hier eine Störung unternommen wurde, ist die des Benzols. Die aufgetragenen $\varepsilon_{i,j}$ - Kurven zeigen für jedes beliebige R die Abweichungen der betreffenden Übergangsstruktur (hier die des Benzols) von den angegebenen Konnektivitätsgraphen: Erwartungsgemäß ist hier die Abweichung von der Struktur 1 bei großen R-Werten, (was wenig Störung bedeutet) am geringsten; im Grenzfall $R = \infty$ ist sie Null.

Eine quantitative Störung auf einer Struktur, im Sinne ihrer Überführung in den vollständigen Graphen, führt in einigen Fällen zu einer qualitativen Annäherung an eine andere Struktur: Bei einem bestimmten R-Wert (s. ersten Pfeil, $R=2.45$) wird die Situation erreicht, in der die Übergangsstruktur, die ausgehend von dem Konnektivitätsgraphen des Benzols erhalten wird, von der Struktur 1 genausoviel abweicht wie von einer anderen Struktur, hier der Struktur 3.

Die Vermutung liegt nahe, daß die Erreichung einer solchen Situation ($\varepsilon_{i,i} = \varepsilon_{i,j}$) mit der Möglichkeit eines Übergangs zwischen den beiden Strukturen zu korrelieren wäre.



Je größer der R-Wert ist, bei dem eine solche Situation erreicht wird, desto leichter sollte der Übergang zwischen den betreffenden Strukturen stattfinden. Diese letzte Aussage ist nichts anderes als das Prinzip von der minimalen Strukturveränderung in der ausdrucksweise unseres Modells.

In Bild 5 sind die Ergebnisse der Rechnungen für die bekannten Valenzisomeren des Benzols zusammengefasst. Die Zahlen in den Kästchen der Tabelle und auf den Kanten des darunterstehenden Graphen geben die R-Werte an, bei denen die Übergangsstruktur, die entweder die Information des einen, oder des anderen Valenzisomeren trägt, in gleichem Maße von den beiden betreffenden Konnektivitätsgraphen abweicht. Bei einem Vergleich dieser R-Werte einerseits unter sich und dann mit den Literaturdaten betreffend die Valenzisomerisierung* in diesen Systemen^{2,5,6} fällt folgendes auf: einem größeren R-Wert für ein Strukturenpaar entspricht ein Übergang zwischen den beiden betreffenden Valenzisomeren unter milderen Bedingungen, kleineren R-Werten entsprechen drastischere Reaktionsbedingungen.











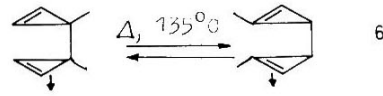
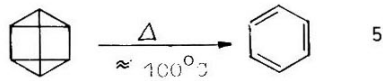
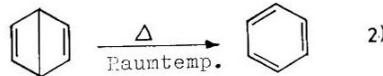
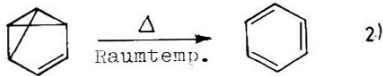
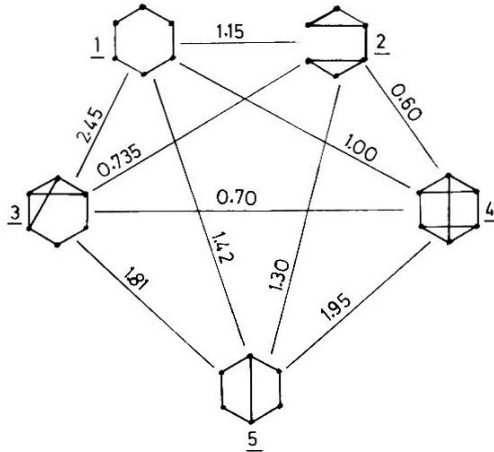
					
		1.15	2.45	1.00	1.42
	1.15		0.735	0.6	1.30
	2.45	0.735		0.7	1.81
	1.0	0.6	0.7		1.95
	1.42	1.3	1.81	1.95	

Bild 5: Ergebnisse für $(CH)_6$ -Systeme
(Fortsetzung nächste Seite)



Aromatisierung bei
 135 - 155°C

Aromatisierung bei
 135 - 155°C

Bild 5: Fortsetzung

Die vielleicht interessanteste Aussage dieser Untersuchung ist, daß die Strukturen 1, 3, 4, 5 durch wenigstens einen leichten Übergang aneinandergelknüpft sind, während die bicyclopropenylstruktur 2 bis zu relativ hohen Störungen sich keiner anderen

Struktur annähert und auch von keiner anderen Struktur erreicht wird. Man könnte also annehmen, daß wenn sich ein Bicyclopropenyl-System umlagert, es sich dann in eine Struktur umlagert, deren Konnektivitätsgraph isomorph zu dem des Bicyclopropenyls ist. Diese Ergebnis korreliert gut mit den experimentellen Beobachtungen betreffend die entarteten Valenzisomerisierungen im Bicyclopropenylsystem^{6,7}.

Die vorläufigen Rechnungen betreffend $(CH)_8$ -Systeme zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Zur Zeit werden CH_7^+ -Kationen berechnet, mit dem Ziel, neue Strukturen, die nach unserem Modell entartete Valenzisomerisierungen ergeben sollten, zu finden und diese experimentell nachzuprüfen.

Literaturverzeichnis

- 1 Balaban, A.T., Rev. Roumaine Chim., 15, 463, (1970)
- 2 Lawrence E. Scott and Fairland Jones Jr., Chemical Reviews, 72, 2, 181, (1972)
- 3 R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem., 81, 797, (1969)
- 4 Harary, F., "Graph Theory", Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts, (1969)
- 5 A.H. Schmidt, Chemie in unserer Zeit, 11, 4, 118, (1977)
- 6 J.H. de Wolf, I.J. Landheer and E. Biekelhaupt, Tetr. Let., 2, 179, (1975)
- 7 J.H. Davis, K.J. Shea and R.G. Bergman, JACS, 99:5, 1499, (1977)