

GRUPPEN- UND GRAPHENTHEORETISCHE BEHANDLUNG VON PARTIELL
ENTARTETEN CARBOKATIONEN

Ulrich Döring - Technische Universität Berlin

1. Einführung

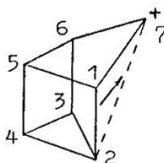
Als entartet werden Carbokationen bezeichnet, wenn sie über endliche Energieschwellen hinweg in Produkte übergehen, deren Gesamtstrukturen mit denen der Ausgangsionen identisch sind ¹⁾. Diese Umlagerungen findet man häufig bei Ionen der $(CH)_n^+$ -Reihe (n =ungerade). Bei diesen Kationen wurde bisher nur Kohlenstoffentartung nachgewiesen ¹⁾. Man versteht darunter den Platzwechsel von Kohlenstoffatomen zusammen mit den daran gebundenen Wasserstoffatomen. Wenn nicht jedes Kohlenstoffatom mit jedem anderen vertauscht wird, liegt eine partielle Entartung vor.

Im Folgenden wird gezeigt, daß eine Klassifizierung von entarteten Carbokationen nach gruppentheoretischen Gesichtspunkten möglich ist. Daraus ergeben sich Voraussagen bezüglich der Struktur von Kationen, die eine bestimmte Entartung zeigen können. Im zweiten Abschnitt wird die Entartung dieser Kationen mit Hilfe eines graphentheoretischen Ansatzes beschrieben.

2. Gruppentheoretische Untersuchung

Die Methodik wird am Beispiel des Homoprismyl- oder 7-Tetracyclo(3.2.0.0^{2,4}.0^{3,6}) heptyl-Kations erläutert (Abb.1).

Abb.1 Homoprismyl-Kation



Dieses Ion hat die prinzipielle Möglichkeit einer partiellen Kohlenstoffentartung durch 1,2-Verschiebungen ¹⁾. Es wird im Folgenden nur dieser Umlagerungstyp betrachtet. Eine dieser - auch als Wagner-Meerwein-Umlagerung bezeichneten - 1,2-Verschiebungen ist in Abb.1 angedeutet. Um das durch die Umlagerung

entstehende Produkt von dem Ausgangsion unterscheidbar zu machen, könnte man die Zentren durch Isotopenmarkierungen individualisieren. Das soll hier rein formal durch eine Bezifferung der Zentren geschehen. Ein, nur in der Numerierung unterschiedliches Produkt, wird als eine "entartete Struktur" bezeichnet und kann permutativ beschrieben werden. Die Abb.2 veranschaulicht das an Hand zweier entarteter Strukturen des Homoprismyl-Kations:

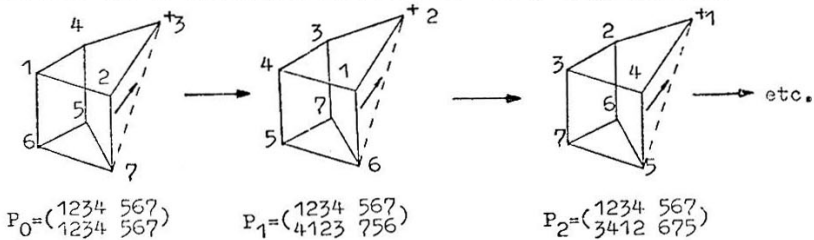


Abb.2 Permutative Beschreibung der entarteten Strukturen

Die Zentren sind - um die gruppentheoretische Behandlung übersichtlicher zu gestalten - anders numeriert, als es in der chem. Nomenklatur üblich ist (vgl. Abb.1). Man erhält durch die in Abb.2 angedeutete formale Operation alle 12 möglichen entarteten Strukturen des Homoprismyl-Kations, die durch 1,2- Verschiebungen auftreten können. Dabei werden der Vier- und der Dreiring im gleichen Drehsinn jeweils um eine Ecke weiter "gedreht". Der Vierring kann auf genau vier verschiedene Arten angeordnet werden, was durch die zyklische Vertauschung der Zahlen 1 bis 4 beschrieben wird. Die entsprechenden 4 Permutationen bilden - mit der Hintereinanderausführung als Verknüpfung - die Zyklische Gruppe Z_4 . Entsprechend bilden die drei Permutationen, die die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten des Dreirings beschreiben, die Zyklische Gruppe Z_3 . Die 12 Permutationen, die alle möglichen entarteten Strukturen des Homoprismyl-Kations beschreiben, bilden eine Gruppe G_{12} . Diese Gruppe läßt sich als direktes Produkt der Gruppen Z_4 und Z_3 darstellen. Da die Gruppe G_{12} isomorph zu der Zyklischen Gruppe Z_{12} ist, gilt: $Z_{12} \cong Z_4 \times Z_3$. Die Gruppe Z_{12} charakterisiert damit die partielle Kohlenstoffentartung des Homoprismyl-Kations.

In der Reihe der $(\text{CH})_n^+$ - Ionen (n =ungerade) kann man eine ganze Klasse von Kationen finden, deren entartete Strukturen nach einem analogen formalen Mechanismus ableitbar sind. Bei diesen Ionen kann man die partielle Entartung formal dadurch vollständig beschreiben, indem man einen Ring mit $(m+1)$ Zentren und einen Ring mit m Zentren im gleichen Drehsinn "dreht". Auf Grund dieser Analogie wird dieser Typ der Entartung als Di-Cyclo($m+1.m$) Pseudorotations-Entartung bezeichnet.¹⁾ Außer dem Homoprismyl-Kation seien als weitere Beispiele dafür das Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kation sowie das Homocubyl-Kation für den Fall des stereospezifischen Umlagerungsprozesses²⁾ angeführt (Abb.3).

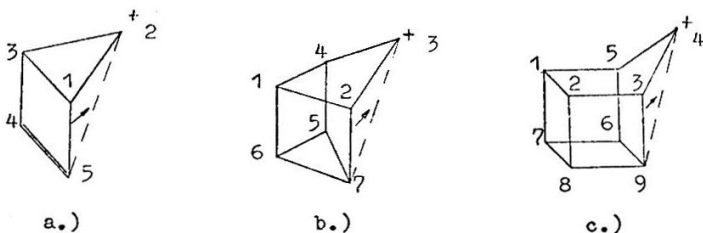
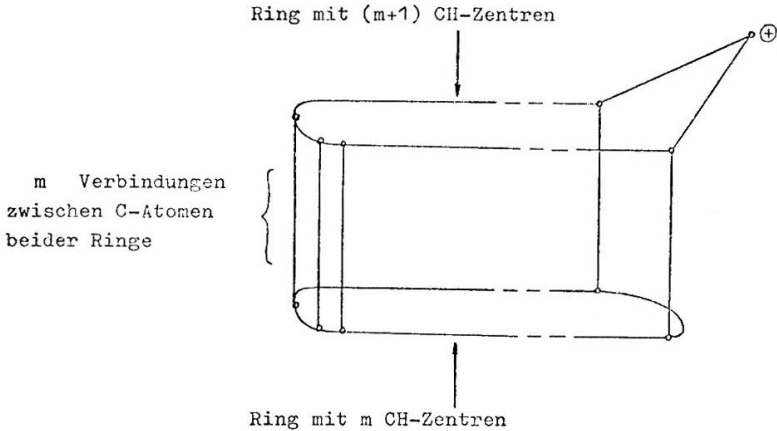


Abb.3 a.) Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kation
 b.) Homoprismyl-Kation
 c.) Homocubyl-Kation

Die Permutationen, die die entarteten Strukturen der in Abb.3a.) und 3c.) gezeigten Ionen beschreiben, bilden - mit der Hintereinanderausführung als Verknüpfung - die Gruppen G_6 und G_{20} , die sich als direktes Produkt $Z_3 \times Z_2$ bzw. $Z_5 \times Z_4$ darstellen lassen. Da G_6 isomorph zu der zyklischen Gruppe Z_6 und G_{20} isomorph zu der zyklischen Gruppe Z_{20} ist, charakterisiert die Gruppe $Z_6 \cong Z_3 \times Z_2$ die partielle Entartung des Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kations und die Gruppe $Z_{20} \cong Z_5 \times Z_4$ die des Homocubyl-Kations. Im Fall des Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kations bedarf die Darstellung von R.E. Leone und P.v.R. Schleyer einer Ergänzung^{1,3)}. Neben den dort erwähnten Umlagerungen hat dieses Ion die prinzipielle Möglichkeit, die oben angeführte partielle Entartung zu zeigen. Die grundsätzliche Struktur aller Carbokationen, die eine solche partielle Entartung aufweisen können, zeigt die Abb.4:



Zahl der CH-Zentren: n; $n=2m+1$; $m=2,3,4,5\dots$

Abb.4 Prinzipielle Struktur der Kationen mit Di-Cyclo(m+1.m) Pseudorotations-Entartung

Die Di-Cyclo(m+1.m)Pseudorotations-Entartung dieser Kationenklasse läßt sich allgemein charakterisieren durch die Gruppe

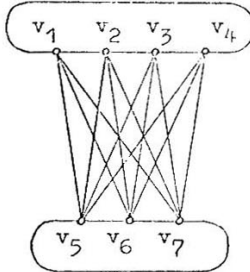
$$\mathbb{Z}_{(m+1)m} \cong \mathbb{Z}_{m+1} \times \mathbb{Z}_m$$

3. Graphentheoretische Beschreibung der Entartung

Die Entartung von Carbokationen wird erst durch den vollständigen Satz aller möglichen entarteten Strukturen des betrachteten Ions genau gekennzeichnet. Es wird im Folgenden ein graphentheoretischer Ansatz entwickelt, der die Gesamtheit der entarteten Strukturen einheitlich beschreibt - andererseits aber auch eine exakte Charakterisierung der einzelnen entarteten Strukturen erlaubt. Das Vorgehen wird wiederum am Beispiel des Homoprismyl-Kations erläutert. Die Gesamtheit der entarteten Strukturen dieses Ions wird unter dem Aspekt betrachtet, zwischen welchen Kohlenstoffzentren die Realisierung einer Bindung (Nachbarschaftsbeziehung) möglich ist. Das ist eine graphentheoretische Problemstellung. Die Ecken sind das graphentheoretische Äquivalent der CH-Zentren, während die Kanten die Eigenschaft "Nachbarschaftsbeziehung möglich" ausdrücken. Der in Abb.5 gezeigte Graph $M_{n,3}$ spiegelt die Verteilung der Nachbarschaftsbeziehungen in der Gesamtheit

der entarteten Strukturen des Homoprismyl-Kations wieder.

Abb.5 Graph $M_{4,3}$



Die Kanten des Graphen $M_{4,3}$ werden danach bewertet ob sie unveränderlichen (statischen) oder beweglichen (dynamischen) Bindungen entsprechen. Wie man an Hand der gruppentheoretischen Untersuchung erkennt, sind die Bindungen des Vier- bzw. Dreiringes immer realisiert. Es sind statische Bindungen. Der Graph $S_{4,3}$, der als Vereinigung der beiden Kreise C_4 und C_3 darstellbar ist, wird deshalb als Graph der statischen Relationen bezeichnet. Seine Kanten sind in Abb.6 dick gezeichnet.

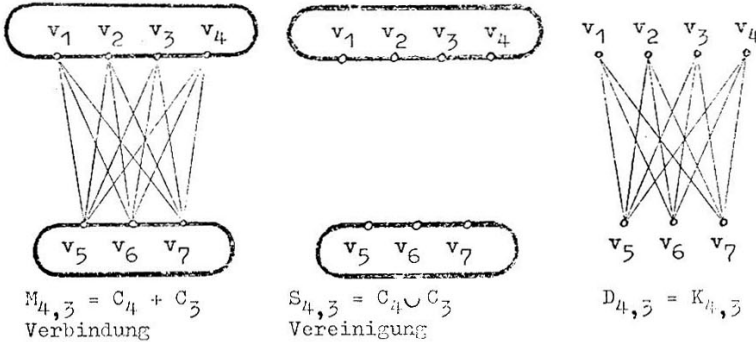


Abb.6 Faktorzerlegung des Graphen $M_{4,3}$ $M_{4,3} = S_{4,3} \cup D_{4,3}$

Die Bindungen zwischen dem Vier- und dem Dreiring sind beweglich, wenn man die Gesamtheit der entarteten Strukturen betrachtet. Sie sind nicht in jeder entarteten Struktur realisiert. Der aufspannende Teilgraph von $M_{4,3}$ mit den dünn gezeichneten Kanten wird deshalb als Graph der dynamischen Relationen bezeichnet. Der Graph $D_{4,3}$ ist ein vollständig paarer Graph $K_{4,3}$. Wie man an Hand von Abb.6 erkennt, läßt sich der Graph $M_{4,3}$ als Summe der Faktoren $S_{4,3}$ und $D_{4,3}$ darstellen.

Es wird nun gezeigt, daß man durch Untersuchung der Automorphismengruppe des Graphen $M_{4,3}$ und seiner Faktoren $S_{4,3}$ und $D_{4,3}$ diejenigen Automorphismen bestimmen kann, die die entarteten Strukturen des Kations beschreiben. Ein Automorphismus eines Graphen G ist ein Isomorphismus von G auf sich selbst. Jeder Automorphismus a von G ist eine Permutation der Eckenmenge, die die Relation "benachbart" erhält⁴⁾. Die Betrachtung ergibt, daß der Graph $S_{4,3}$ der statischen Relationen gerade die Randbedingung ist, die die Automorphismen auf diejenigen reduziert, die entartete Strukturen des Moleküls beschreiben. Abb.7 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung:

Gruppe	Ordnung der Gruppe
$F(D_{4,3}) \cong S_4 \times S_3$	$4!3! = 144$
↓	↓
$F(S_{4,3}) \cong F(M_{4,3}) \cong D_4 \times D_3$	$2 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 3 = 48$
↓	↓
$Z_{12} \cong Z_4 \times Z_3$	$4 \cdot 3 = 12$

Abb.7 Reduktion der Automorphismen

Mit $F(G)$ wird die Automorphismengruppe von G , mit S_n werden Symmetrische, mit D_n Diederische und mit Z_n Zyklische Permutationsgruppen bezeichnet. Abb.7 zeigt, daß nicht alle Automorphismen des Graphen $D_{4,3}$ der dynamischen Relationen auch Automorphismen des Graphen $M_{4,3}$ sind. Der Graph $S_{4,3}$ bestimmt die Automorphismengruppe des Graphen $M_{4,3}$. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß jede Permutation auf der Eckenmenge eine Permutation auf der Kantenmenge induziert. Es sind aber nur solche Permutationen der Kanten zulässig, die nicht dagegen verstoßen, daß die Kanten des Graphen $S_{4,3}$ der graphentheoretische Ausdruck für unveränderliche (statische) Bindungen sind. Diese Forderung reduziert die Automorphismen auf diejenigen, die entartete Strukturen des Ions beschreiben.

Alle in diesem Abschnitt angegebenen Formeln gelten allgemein für die Ionenklasse mit Di-Cyclo($m+1.m$)Pseudorotations-Entartung. Im Index müssen dann die Zahlen 4 und 3 durch $m+1$ bzw. m substituiert werden. Die Nachbarmatrix des Graphen $M_{m+1,m}$

ergibt sich durch Addition der Nachbarmatrizen $\underline{S}(n,n)$ und $\underline{D}(n,n)$ der Graphen $S_{m+1,m}$ bzw. $D_{m+1,m}$ und hat für die betrachtete Ionenklasse allgemein in reduzierter Form folgendes Aussehen (Abb.8):

$$\underline{M}(n,n) = \underline{S}(n,n) + \underline{D}(n,n)$$

$$\underline{M}(n,n) = \begin{pmatrix} \underline{C}_{(m+1,m+1)} & \underline{O} \\ \underline{O} & \underline{C}_{(m,m)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \underline{O} & \underline{A}_{(m+1,m)} \\ \underline{A}_{(m+1,m)}^T & \underline{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{C}_{(m+1,m+1)} \underline{A}_{(m+1,m)} \\ \underline{A}_{(m+1,m)}^T \underline{C}_{(m,m)} \end{pmatrix}$$

Abb.8 Nachbarmatrix $\underline{M}(n,n)$ des Graphen $M_{m+1,m}$

$\underline{C}_{(m+1,m+1)}$ und $\underline{C}_{(m,m)}$ sind dabei die Nachbarmatrizen der Kreise C_{m+1} bzw. C_m . Die Elemente der Matrix $\underline{A}_{(m+1,m)}$ und der zu ihr transponierten Matrix $\underline{A}_{(m+1,m)}^T$ haben alle den Wert 1. Die Darstellung der Graphen $M_{m+1,m}$ in Form ihrer Nachbarmatrix bietet den Vorteil einer besseren Übersichtlichkeit.

4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden :

- a.) Es ist eine gruppentheoretische Klassifizierung entarteter Carbokationen nach formal mechanistischen Gesichtspunkten möglich.
- b.) Man kann Aussagen über die Struktur von Molekülen machen, die eine bestimmte Entartung zeigen können. Bei der Diskussion der möglichen Entartungen des Bicyclo(2.1.0)pentenyl-Kations wird eine Ergänzung zur bisherigen Literatur gegeben. Die Ionen mit $m > 4$ (vgl. Abb.4) haben - sofern sie sich herstellen lassen - ebenfalls die prinzipielle Möglichkeit, die diskutierte partielle Entartung zu zeigen.
- c.) Mit Hilfe des graphentheoretischen Ansatzes kann die Gesamtheit der entarteten Strukturen eines Moleküls einheitlich beschrieben werden - andererseits durch Untersuchung der Automorphismengruppe auch eine genaue Charakterisierung der einzelnen entarteten Strukturen erfolgen.

+) Anm.: Der Begriff Pseudorotations-Entartung darf nicht mit dem der Pseudorotation verwechselt werden, der in der Literatur zur Erklärung der Isomerisierungen fünffach koordinierter Verbindungen verwendet wird ⁵⁾.

Literaturverzeichnis:

- 1) R.E. Leone u. P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. 82, 889 (1970)
- 2) J.C. Barborak u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3080 (1967)
- 3) G.A. Olah u. P.v.R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Inter=
science, Band IV (1973), S. 1851-1852
- 4) F. Harary: Graphentheorie. R. Oldenbourg Verl.(1974),S.169
- 5) R.S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960)