

# ATOMISIERUNGSENERGIEN GESPANNTER KOHLENWASSERSTOFFE—II

## CYCLOPHANE<sup>1</sup>

H. J. LINDNER\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-61 Darmstadt, Germany

(Received in Germany 24 July 1975; Received in the UK for publication 16 October 1975)

**Zusammenfassung**—Für eine Reihe von Cyclophanen wurden Atomisierungsenergien, Spannungsenergien und Geometrien nach dem  $\pi$ -SCF-Kraftfeldverfahren berechnet. Für das Umlappen des *meta*-substituierten Benzolrings in [2.2]Meta-paracyclophan und die analoge Bewegung im [2.2](2,6-2',7')-Naphthalinophan wurden Aktivierungsenergien in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten abgeschätzt.

**Abstract**—Energies of atomisation, strain energies and geometries of a number of cyclophanes have been calculated by the  $\pi$ -SCF-force-field method. The activation energies of the conformational flipping of the *meta* substituted ring in [2.2]-metaparacyclophane and the related flipping in [2.2](2,6-2',7')-naphthalenophane could be estimated in good agreement with experimental results.

Zur Abschätzung der sterischen Belastbarkeit von organischen Molekülen dienen am besten Untersuchungen an Serien nahe verwandter Verbindungen mit unterschiedlicher Molekülspannung. Eine besonders geeignete Reihe zum Studium des Spannungseinflusses auf den Benzolkern ist die der Cyclophane. Energien und Geometrien der Grundzustände von Cyclophanen liefern Informationen über die Spannungen in diesen Molekülen. Beide Größen sind zur Zeit am einfachsten durch  $\pi$ -SCF-Kraftfeld-Rechnungen nach den Verfahren von Allinger und Spargue<sup>2</sup> oder dem von uns veröffentlichten<sup>3</sup> zu berechnen.

Die Serie der [n]Cyclophane ( $n = 5 - 10$ ) wurde bereits von Allinger und Mitarbeitern<sup>4</sup> untersucht. In dieser Arbeit wird über Rechnungen an [2.2]- und mehrfach überbrückten Cyclophanen berichtet. Dabei wurden die bereits synthetisierten Cyclophane [2.2]Metacyclophan (1),<sup>5</sup> [2.2]Metaparacyclophan (2),<sup>6</sup> [2.2]Paracyclophan (3),<sup>7</sup>

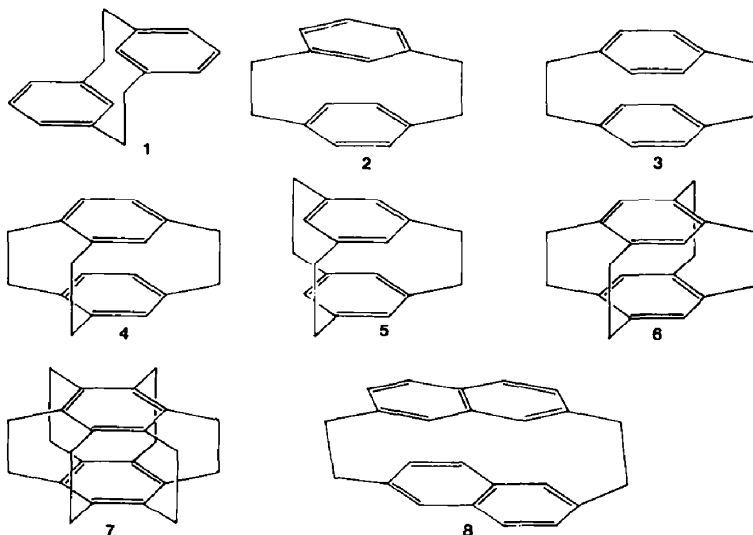
[2.2.2](1,2,4)Cyclophan (4),<sup>8</sup> [2.2.2](1,3,5)Cyclophan (5)<sup>9</sup> und [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan (6)<sup>10</sup> sowie das noch nicht synthetisierte [2.2.2.2.2](1,2,3,4,5,6)Cyclophan (7) betrachtet. Im Zusammenhang mit der konformativen Beweglichkeit von 2<sup>11</sup> wurde auch das [2.2](2,6-2',7')Naphthalinophan (8) in die Serie einbezogen.

### Die Grundzustände der Cyclophane 1 bis 8

Die Atomisierungsenergien der Cyclophane 1 bis 8 wurden mit dem  $\pi$ -SCF-Kraftfeldverfahren<sup>3</sup> berechnet. Die berechneten Atomisierungsenergien sind in Tabelle 1 unter Methode 1 aufgeführt. Die angegebenen Spannungsenergien wurden berechnet nach der Formel

$$E_{\text{Spannung}} = E_{\text{at}}^{\text{Referenz}} - E_{\text{at}}^{\text{Verbindung}}$$

Als Referenz diente das hypothetische spannungsfreie Molekül der gleichen Struktur wie die betrachtete



Schema 1.



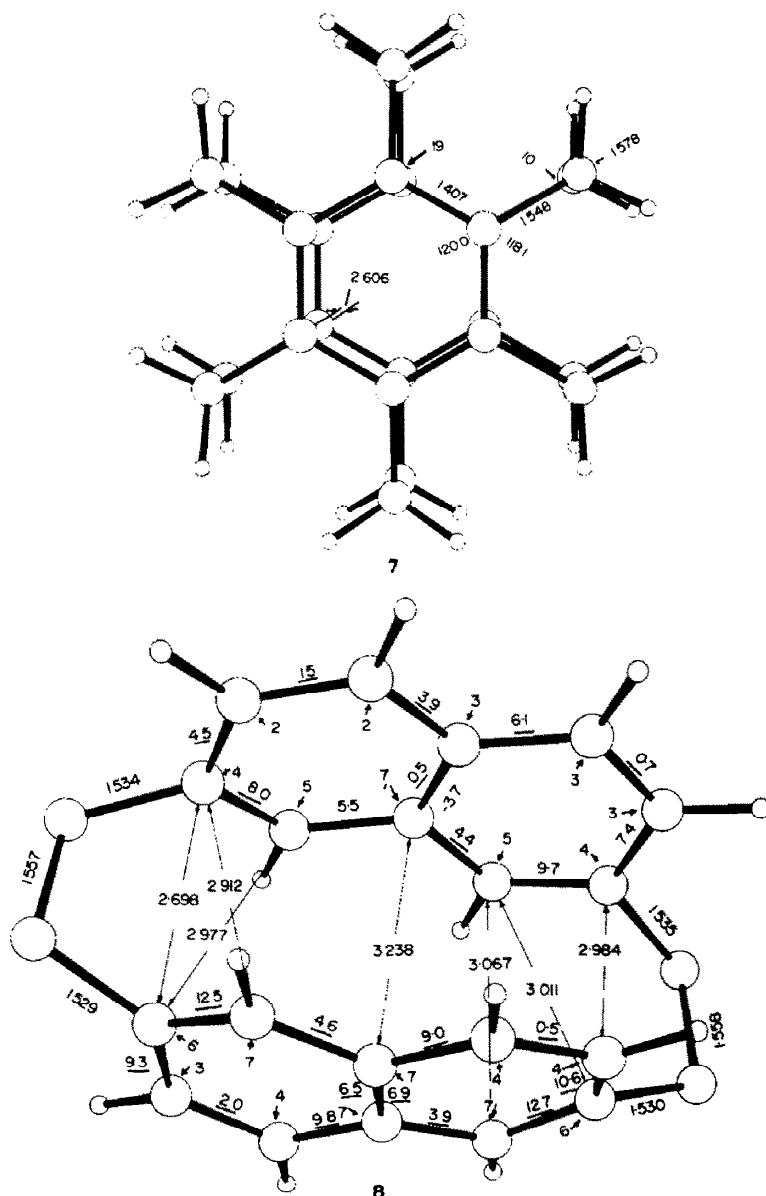


Abb. 1. Grundzustandsgeometrien der Cyclophane 1 bis 8

1.389 Bindungslänge in Å  
 120.0 Bindungswinkel in Grad  
 15.0 Torsionswinkel in Grad

9 → Knickwinkel in Grad. Eingeklammerte Werte: Messwerte; (a) siehe Lit. 16; (b) siehe Lit. 17; (c) siehe Lit. 18.

der Grundzustandsgeometrie in zu geringen Abständen zwischen den Benzolringen aus. Der Kraftfeldansatz wird demnach der Abstossung zwischen den beiden parallel zueinander liegenden  $\pi$ -Elektronensystemen nicht gerecht. Die Ursache hierfür liegt in der Abstossung zwischen den  $\pi$ -Elektronenwolken der überbrückten Ring-Kohlenstoffatome, die bei dem Rechenverfahren unberücksichtigt bleibt. Der für ebene oder annähernd ebene  $\pi$ -Elektronensysteme gemachte Ansatz, dass die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen zwei über zwei Atome verbundenen Atome durch die Kraftkonstanten der Bindungswinkel ausreichend berücksichtigt werden, trifft im Fall von [2]-Brücken zwischen zwei parallelen  $\pi$ -Elektronensystemen nicht mehr zu und führt

zu den angegebenen Fehlern. Die nach diesem Ansatz in Methode 1 berechneten Energiewerte geben daher sicher die unterste Grenze der Spannungsenergien der mehrfach überbrückten Cyclophane an. In einer zweiten Rechnung wurden auch van-der-Waals-Potentiale nach den Gleichungen von Bartell<sup>14</sup> für die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen überbrückten Kohlenstoffatomen der Benzolkerne berücksichtigt. Die mit dieser Variante des Kraftfeldmodells berechneten Werte sind als Ergebnisse der Methode 2 in Tabelle 1 aufgeführt. Diese Rechnungen liefern allgemein höhere Spannungsenergien, die für die höher überbrückten Cyclophane sicher realistischer sind. Die nach dem modifizierten Verfahren berechneten Grundzustandsgeometrien der

Tabelle 1. Atomisierungsenergien und Spannungsenergien der Cyclophane **1** und **8**

|   | $E_{at}$ eV |         | Ref                 | Spannungsenergien Kcal/Mol |         |                   |    |
|---|-------------|---------|---------------------|----------------------------|---------|-------------------|----|
|   | Meth. 1     | Meth. 2 | $E_{at}$ eV<br>exp. | Meth. 1                    | Meth. 2 | exp. <sup>c</sup> |    |
| 1 | 152.77      | 152.69  | 152.89 <sup>a</sup> | 153.44                     | 15      | 17                | 13 |
| 2 | 152.47      | 152.28  | 152.39 <sup>a</sup> | 153.44                     | 22      | 27                | 24 |
| 3 | 152.23      | 152.10  | 152.06 <sup>b</sup> | 153.44                     | 28      | 32                | 32 |
| 4 | 171.78      | 171.34  | —                   | 173.00                     | 29      | 38                | —  |
| 5 | 171.49      | 171.18  | —                   | 173.00                     | 35      | 42                | —  |
| 6 | 191.02      | 190.51  | —                   | 192.56                     | 36      | 49                | —  |
| 7 | 229.09      | 228.27  | —                   | 231.69                     | 60      | 79                | —  |
| 8 | 219.63      | 219.43  | —                   | 220.34                     | 16      | 21                | —  |

<sup>a</sup> Messwert Lit. 12; <sup>b</sup> Messwert Lit. 13; <sup>c</sup> Berechnet aus Messwerten mit den angegebenen Energien für die Referenzzustände.

Moleküle **1** bis **8** sind in Abb. 1 mit den wichtigsten Angaben dargestellt.<sup>15</sup> Vergleichsdaten aus Röntgenstrukturanalysen liegen für die Verbindungen **1**,<sup>16</sup> **2**<sup>17</sup> und **3**<sup>18</sup> vor und sind in Abb. 1 angegeben. Die Messdaten und die berechneten Grössen stimmen befriedigend überein. Die Abstände zwischen den Benzolkernen werden etwas zu klein berechnet. Aus den Ergebnissen der Rechnung ist die vom [2.2]Metacyclophan(**1**) zum sechsfach überbrückten Cyclophan **7** steigende Spannung aus den Energiewerten und den Geometrien abzulesen. Die Spannungsenergie stammt bei allen Cyclophanen vorwiegend aus nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Benzolringen und den daraus folgenden Deformationen des  $\sigma$ -Gerüsts. Die berechnete  $\pi$ -Elektronenenergie verringert sich in der Reihe **1** bis **7** nur geringfügig von 16.63 auf 16.52 eV.

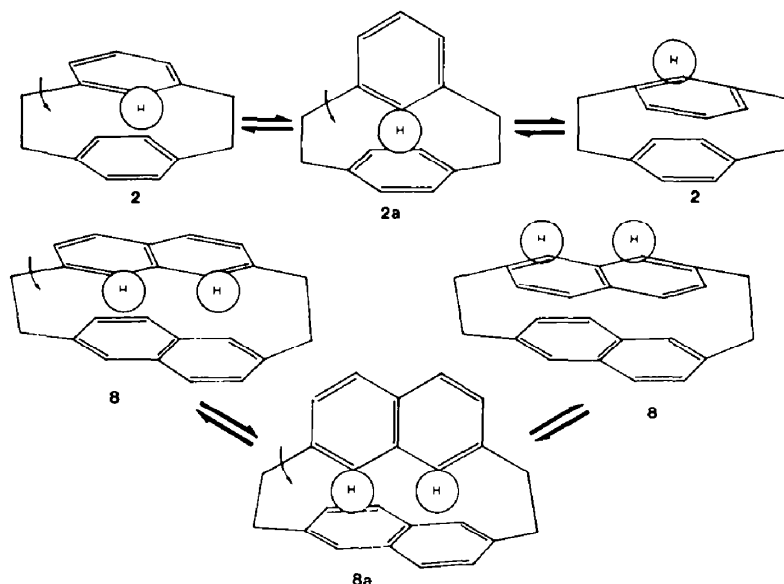
Die Spannungsenergie des Naphthalinophans **8** ist mit der des Metaparacyclophans **2** zu vergleichen. Bei ähnlicher Verknüpfung der cyclisch konjugierten Systeme ist bei **8** ein stärkerer Kontakt zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen als bei **2** zu erwarten. Grössere nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Decks werden jedoch durch die stärkere Deformierbarkeit der Naphthalineinheiten ausgeglichen. Dadurch ist die Spannungsenergie in **2** sogar grösser als in **8**.

#### Die konformative Beweglichkeit der Cyclophane **2** und **8**

Beim [2.2]Metaparacyclophan(**2**) konnten Hefelfinger und Cram das Umlappen des *meta*-substituierten Benzolrings beobachten und die kinetischen Daten für diese Bewegung messen.<sup>11</sup> Eine ähnliche Beweglichkeit zeigt auch das Naphthalinophan **8**.<sup>19</sup> Der Verlauf der Umlappbewegung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Um die Aktivierungsenergien der Molekülbewegung abzuschätzen, wurden die Energiedifferenzen zwischen den Grundzuständen **2** und **8** und den Modellen für die Übergangszustände des Umlappvorgangs **2a** und **8a** berechnet. Diese Verfahren wurden bereits zur Abschätzung der Razemisierungsenergien von Helicen verwendet.<sup>1</sup> Die berechneten Übergangszustandsmodelle sind in Abb. 3 mit ihren Energien und Geometrien dargestellt. Da bei diesen Molekülen die  $\pi$ -Elektronensysteme der beiden Ringe senkrecht zueinander stehen, wurden die Rechnungen nach Verfahren 1 durchgeführt.

Aus den Energien wird für das Umlappen bei **2** eine Aktivierungsenergie von 20 kcal/Mol berechnet, die mit den experimentell bestimmten Aktivierungsparametern ( $\Delta H^* = 17.7$  kcal/Mol;  $\Delta G^*_{\text{exp}} = 20.3$  kcal/Mol) gut übereinstimmt. Auch der für **8** berechnete Wert von 17 kcal/Mol ist in guter Übereinstimmung mit Messergeb-

Abb. 2. Die Umlappbewegung in den Cyclophanen **2** und **8**.

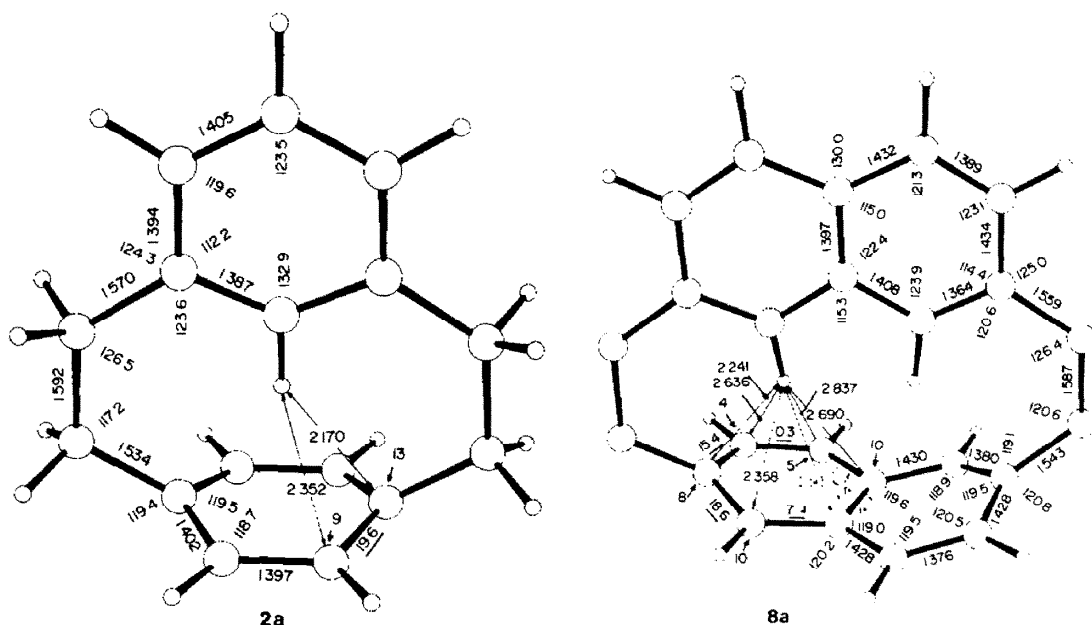
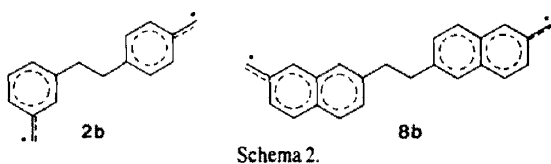


Abb. 3. Geometrien der Übergangszustandsmodelle **2a** und **8a**. Zeichenerklärung siehe Abb. 1. Atomisierungsenergien: **2a**:  $E_{at} = 151.43$  eV. **8a**:  $E_{at} = 218.69$  eV.

nissen von Boekelheide.<sup>19</sup> Obwohl bei **8** zwei Wasserstoffatome mit dem Naphthalinsystem kollidieren, liegt die Energiebarriere bei **8** nicht höher als bei **2**, da das Naphthalinsystem wegen der grösseren Deformierbarkeit gegenüber dem Benzolring in **2** den beiden Wasserstoffatomen weiter ausweichen kann, wie die Daten in Abb. 3 eindeutig zeigen.

Durch homolytische Spaltung der C-C-Einfachbindung einer Brücke in den Cyclophanen **2** und **8** unter Bildung der Biradikale **2b** und **8b** und Bindungsschliessung nach Umorientierung der Ringe könnte ebenfalls ein Umklappvorgang simuliert werden. Eine derartige Reaktion wurde beim [2.2]Paracyclophan beobachtet.<sup>20</sup> Eine Abschätzung der Energien der Biradikale ( $E_{at} = 150.88$  eV;  $\Delta E_{at} = 32$  kcal/Mol für **2b** und  $E_{at} = 217.68$  eV;  $\Delta E_{at} = 40$  kcal/Mol für **8b**) schliessen diesen Reaktionsweg als Konkurrenz zu dem in Abb. 2 dargestellten Umklappmechanismus aus.



**Danksagung**—Die Rechnungen zu diesen Untersuchungen wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt durchgeführt. Herrn Prof. Dr. V. Boekelheide danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für eine Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet. Für die Überlassung der Optimierungsprozedur danke ich Herrn Dr. J. Pancir, Akademie der Wissenschaften, Prag, CSSR.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>Teil I: H. J. Lindner, *Tetrahedron* **31**, 281 (1975).  
<sup>2</sup>N. L. Allinger und J. T. Spargue, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 383 (1973).  
<sup>3</sup>H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974); *Tetrahedron Letters* 2479 (1974); Optimierung: B. A. Murtagh und R. W. H. Sargent, *The Computer Journal* **13**, 185 (1970).  
<sup>4</sup>N. L. Allinger, J. T. Spargue und T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5100 (1974).  
<sup>5</sup>W. Baker, J. F. W. McORMie und J. M. Norman, *J. Chem. Soc. (London)* 1114 (1951).  
<sup>6</sup>D. J. Cram, R. C. Helgelson, D. Lock und L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1324 (1966); <sup>7</sup>D. T. Hefelfinger und J. D. Cram, *Ibid.* **93**, 4754 (1971); <sup>8</sup>S. A. Sherrod, R. L. daCosta, R. A. Barnes und V. Boekelheide, *Ibid.* **96**, 1558 (1974).  
<sup>9</sup>D. J. Cram und J. M. Cram, *Accounts Chem. Res.* **4**, 204 (1971).  
<sup>10</sup>E. A. Truesdale und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5825 (1973).  
<sup>11</sup>V. Boekelheide und R. A. Hollins, *Ibid.* **95**, 3201 (1973).  
<sup>12</sup>R. Gray und V. Boekelheide, *Angew. Chem.* **87**, 138 (1975).  
<sup>13</sup>D. T. Hefelfinger und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1074 (1970).  
<sup>14</sup>C. Shieh, D. C. MacNally und R. H. Boyd, *Tetrahedron* **25**, 3653 (1969).  
<sup>15</sup>R. H. Boyd, *Ibid.* **22**, 116 (1966).  
<sup>16</sup>L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **32**, 827 (1960).  
<sup>17</sup>C. K. Johnson, *ORTEP a FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration*, ORNL-3794, National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965).  
<sup>18</sup>C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* 3278 (1953).  
<sup>19</sup>K. N. Trueblood und M. J. Crisp, *Lit.* 6b.  
<sup>20</sup>H. Hope, J. Bernstein und K. N. Trueblood, *Acta Cryst.* **B28**, 1733 (1972).  
<sup>21</sup>V. Boekelheide, Privatmitteilung (1975).  
<sup>22</sup>H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3078 (1967).