

Die Bindungselektronen-Ladungen
und die Eigenschaften organischer Moleküle

Zur Frage der Hyperkonjugation

Von G. W. BYKOW

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die mit Hilfe der MO-Methode und der halbempirischen Gleichungen des Verfassers berechneten σ -Bindungselektronenladungen werden gegenübergestellt. Es wird gezeigt, daß die σ -Elektronenverschiebungen, die nach dem Hyperkonjugation-Mechanismus verlaufen, beinahe allen organischen Verbindungen eigen sind und daß deren Eigenschaften von den Verschiebungen dieser Art mehr als vom Induktionseffekt abhängen müssen.

Ein Jahr nach der Übergabe unserer vorangegangenen Arbeit¹⁾ zum Druck wurden die Werte der von FUKUI u. Mitarb.²⁾ mit Hilfe der MO-Methode berechneten σ -Bindungselektronenladungen in einigen wichtigen Repräsentanten ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Chloride veröffentlicht. So lassen sich nun die Resultate, zu welchen beide voneinander unabhängige Bestimmungsmethoden der σ -Elektronenladungen, die MO-Methode

¹⁾ G. W. BYKOW, J. prakt. Chem. **16**, 83 (1962).

Berichtigungen: Auf S. 83, zweite Fußnote, lies „Rev. scientifique“ statt „Rev. sci. Instrument“; S. 89, zweite Zeile von unten, lies „Atom X₁“ statt „Atom Y“; S. 90, Tabelle 4, lies „iso-C₄H₁₀“ und „C—C (zwischen“ statt bzw. „iso-C₂H₁₀“ und „C—H (zwischen“; S. 91, Formel (4a), lies „(l_{CX} + l_{CY} cos α)“ statt (l_{CY} + l_{XY} cos α)“; Formel (4b), lies „ $\frac{\gamma}{2}$ “ „cos $\frac{\beta}{2}$ “ und „l_{CX} cos $\frac{\gamma}{2}$ “ statt „ $\frac{8}{2}$ +“ „cos $\frac{p}{2}$ “ und „l_{CY} cos $\frac{\gamma}{2}$ “ bzw.; vierte Zeile nach Formel (4b), lies „E_H = 1,00“ statt „E = 1,00“; S. 93, Formel (5), lies „10⁻³⁴“ statt „10³⁴“; S. 94, auf Abb. 2, ist es nötig, einen Kreis auf dem Schnittpunkt der ersten Gerade und der dem C₂H₂ entsprechenden Vertikalen hinzuzufügen; S. 98, Formel (9), lies „H_{C_nH_mCl_pBr_qO_r}^{E1}“ statt „H_{C_nH_mCl_pBr_qO_r}^{E1}“; S. 102, Tabelle 12, lies „>C=N<“ statt „>C—N=“; S. 103, Tabelle 13, vierte Spalte, lies „1,087—1,089“ statt „1,081—1,89“; fünfte Spalte, lies „< 1,093“ statt „1,093“; S. 111, Tabelle 16, zweite Spalte, lies „< 162“ statt „162“.

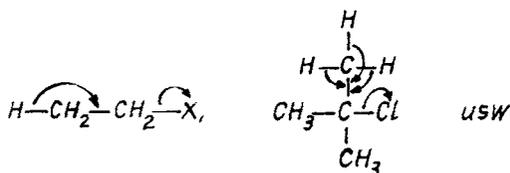
²⁾ K. FUKUI, H. KATO, T. YONEZAWA, K. MOROKUMA, A. IMAMURA u. C. NAGATA, Bull. chem. Soc. Japan, **35**, 38 (1962).

und unsere, geführt haben, nicht nur für gesättigte, sondern auch für ungesättigte Verbindungen gegenüberstellen. Dadurch ist es möglich, einen Beitrag zur Theorie der Elektronenverschiebungen in organischen Molekülen zu liefern. Zu diesem Zweck ist es nicht notwendig, die den erwähnten Berechnungsmethoden zugrunde liegenden Annahmen zu analysieren und die von diesen abhängenden, absoluten Werte der Berechnungsergebnisse zu berücksichtigen. Wir werden uns nur auf die qualitative Gegenüberstellung der von den verschiedenen Autoren bestimmten Elektronen-Diagramme beschränken.

I. Gesättigte Verbindungen

In Abb. 1 sind die σ -Elektronenladungswerte, die SANDORFY³⁾ (MO-Methode) und der Verfasser⁴⁾ berechnet haben, zum Vergleich angegeben. Wie man sieht, sind die Elektronen von einer Bindung auf andere in Richtung des elektronegativeren Atoms verschoben. Dabei nimmt diese Verschiebung entlang den C—C-Bindungen allmählich ab. Hand in Hand damit geht eine entsprechende Abnahme der σ -Elektronenladungen der C—H-Bindungen. Die Größe dieser Ladungen ist aber ebenso von den Werten der Elektronegativität naheliegender Atome wie auch von deren Zahl abhängig, wie es in der unteren Reihe der Formeln (Abb. 1) anschaulich gezeigt ist.

Die angeführten Vorstellungen kann man als eine Verallgemeinerung und halbquantitative Erklärung des von BAKER und NATAN⁵⁾ entdeckten „neuen Typus“ der Elektronenverschiebung in gesättigten Verbindungen betrachten. Diese Autoren illustrierten ihre Ansicht durch die Formeln⁵⁾⁶⁾



BAKER und NATAN hatten aber Bedenken, ob es sich bei dieser Elektronenverschiebung um eine „statische“ oder „dynamische“ Molekulareigenschaft handelt.

³⁾ C. SANDORFY, *Canad. J. Chem.* **33**, 1337 (1955).

⁴⁾ G. W. BYKOW, *Die Bindungselektronenladungen in organischen Verbindungen*, Verl. Acad. d. Wiss. d. UdSSR, Moskau 1960. σ -Bindungselektronenladungen in n-Propylamin sind neu berechnet worden, dabei ist der Vereinfachung wegen die Elektronegativität des Stickstoffs mit der des Äthylenkohlenstoffs gleichgesetzt worden.

⁵⁾ J. W. BAKER u. W. S. NATAN, *J. chem. Soc.* **1935**, 1840, 1844.

⁶⁾ J. W. BAKER, *J. chem. Soc.* **1939**, 1150.

Später wurden nach MULLIKEN⁷⁾ der BAKER-NATAN-Effekt als Hyperkonjugation und dessen Beispiele in gesättigten Verbindungen als „Hyperkonjugation zweiter Art“ bezeichnet. Als das einfachste Beispiel für diese Hyperkonjugation kann man nun Äthan ansehen. Es ist augenscheinlich (s. Abb. 1), daß hier gerade die Elektronenverschiebung vorliegt, die dem

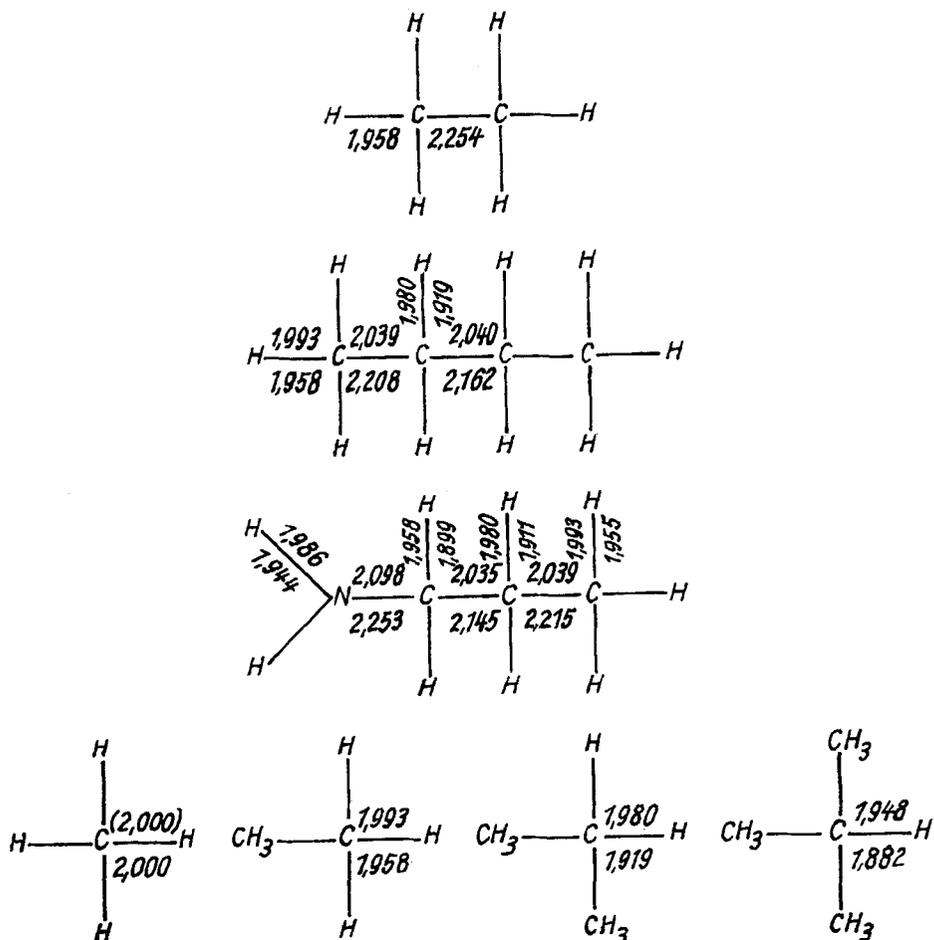


Abb. 1. σ -Bindungselektronenladungen in gesättigten Verbindungen nach SANDORFY (Ziffern über den Bindungsstrichen) und nach dem Verfasser (Ziffern unter denen)

Mechanismus des BAKER-NATAN-Effekts in gesättigten Molekülen entspricht und durch die die Elektronenverarmung der C—H-Bindungen (im Vergleich zum Methan) erfolgt. Andererseits sind die Aktivierungsenergien

⁷⁾ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 7, 339 (1939).

von Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom gesetzmäßig von den σ -Elektronenladungen der dabei zerreißenen C—H-Bindungen abhängig⁸⁾. Auf Grund der angeführten Erwägungen kann man auf die zweifellose Existenz einer Abhängigkeit der chemischen (sowie der physikalischen) Molekulareigenschaften von der Elektronenverschiebung nach den Hyperkonjugations-Mechanismus schließen.

Da die Elektronegativität des Wasserstoffatoms kleiner ist als die des Kohlenstoffatoms, ist die Methylgruppe mehr als die übrigen Alkylgruppen fähig, Elektronen nach diesem Mechanismus abzugeben.

An Stelle der Bezeichnung Hyperkonjugation führte NESMEJANOW⁹⁾ den umfassenderen Begriff „Konjugation der Einfachbindungen“ (oder „ σ, σ -Konjugation“) ein, der nicht nur die Methylgruppen oder die C—H-Bindungen, sondern auch die übrigen einfachen Bindungen einbezieht. Z. B. wird die sowohl statische wie auch dynamische Elektronenverschiebung in Äthanolquecksilberchlorid durch die Formel



dargestellt. Sie erklärt, warum in der Reaktion dieser Verbindung mit HCl die HgCl-Gruppe als Kation und die OH-Gruppe als Anion abgespalten werden¹⁰⁾.

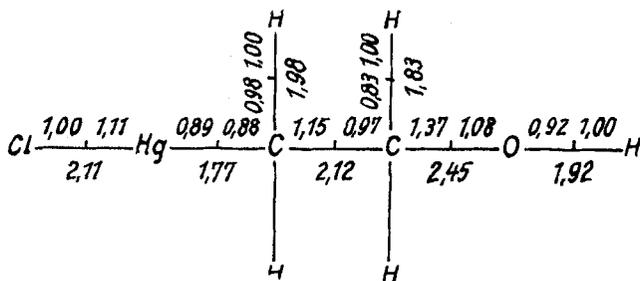


Abb. 2. Die σ -Bindungselektronenladungen im Äthanolquecksilberchlorid. Sie werden mit Hilfe der Gleichungen des Verfassers berechnet, wobei die Elektronegativität des Quecksilbers als 0,90 (nach der Wasserstoffskala) angenommen wurde. Die Ziffern über den Bindungsstrichen geben die von jedem der Atome beigesteuerten Anteile der σ -Bindungselektronenladungen (Ziffern unter den Strichen) an

⁸⁾ s. (1), S. 104.

⁹⁾ A. N. NESMEJANOW, Wiss. Ber. Moskauer Univ., Lief. 132, 5 (1950).

¹⁰⁾ O. A. REUTOV, Theoretische Probleme der organischen Chemie, Verl. d. Moskauer Univ., Moskau 1956.

Die dem elektronischen Diagramm (Abb. 2) entsprechende Darstellung der Elektronenverschiebung in der obigen Verbindung ist



In den Bindungen selbst sind die Elektronenladungen den Atomelektro-negativitäten entsprechend verschoben, wobei dasjenige Kohlenstoffatom elektronegativer ist, welches selbst mit elektronegativeren Atomen verbunden ist¹¹⁾. Daraus ergibt sich die folgende Formel



Die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung kommen darin klar zum Ausdruck.

Die hingefügten Pfeile stellen die von LEWIS¹²⁾ postulierte Elektronenverschiebung dar. Sie wird des Induktionseffekt bezeichnet. Dieser Begriff ist einer der wichtigsten in der gegenwärtigen qualitativen Theorie der Elektronenverschiebungen in organischen Molekülen.

Im obigen sowie auch in vielen anderen Beispielen ist man sowohl mit Hilfe des Induktionseffektes als auch der σ -Elektronenladungen in der Lage, über die chemischen Eigenschaften der organischen Verbindungen beinahe gleich gut Aufschluß zu geben. Das ist aber durchaus nicht immer der Fall. Man kann dafür etwa die gesättigten Kohlenwasserstoffe als Beispiel anführen. Die Erklärung ihrer Eigenschaften bereitete mit Hilfe des Induktionseffektes so große Schwierigkeiten, daß man sich veranlaßt sah einen dynamischen induktomeren Effekt an Stelle des statischen Induktionseffektes einzuführen¹³⁾ und der Elektronegativität der Methylgruppe einen kleineren Wert als der des Wasserstoffs zuzuschreiben. Das erste Postulat geht von der falschen Annahme über die Abwesenheit permanenter Dipole bei gesättigten Kohlenwasserstoffen aus und ist deshalb nicht imstande, das Vorhandensein solcher Dipole etwa beim Isobutan¹⁴⁾ zu erklären. Was das zweite Postulat betrifft, so läßt man hier außer acht, daß die Elektronegativität des Kohlenstoffs immer größer als die des Wasserstoffs ist.

Man kann jedoch über die chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben Verbindungen auf Grund der Theorie der σ -Elektronenladungen befriedigender Aufschluß geben, ohne dabei ein zweifelhaftes Postulat ein-

¹¹⁾ G. W. BYKOW, l. c. (1), S. 89.

¹²⁾ G. N. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **38**, 762 (1916).

¹³⁾ A. E. REMICK, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, N. Y.-London 1943.

¹⁴⁾ Dessen Dipolmoment ist von 0,138 D: s. A. A. MARYOTT u. G. BIRNBAUM, J. chem. Physics **24**, 1022 (1956); D. R. LIDE u. D. E. MANN, Ibid. **29**, 914 (1958).

führen zu müssen. Es ist bemerkenswert, daß man diese theoretischen Überlegungen quantitativ durchführen kann. Als Beispiele seien die obenerwähnte Abhängigkeit zwischen den σ -Bindungselektronenladungen und den Akti-

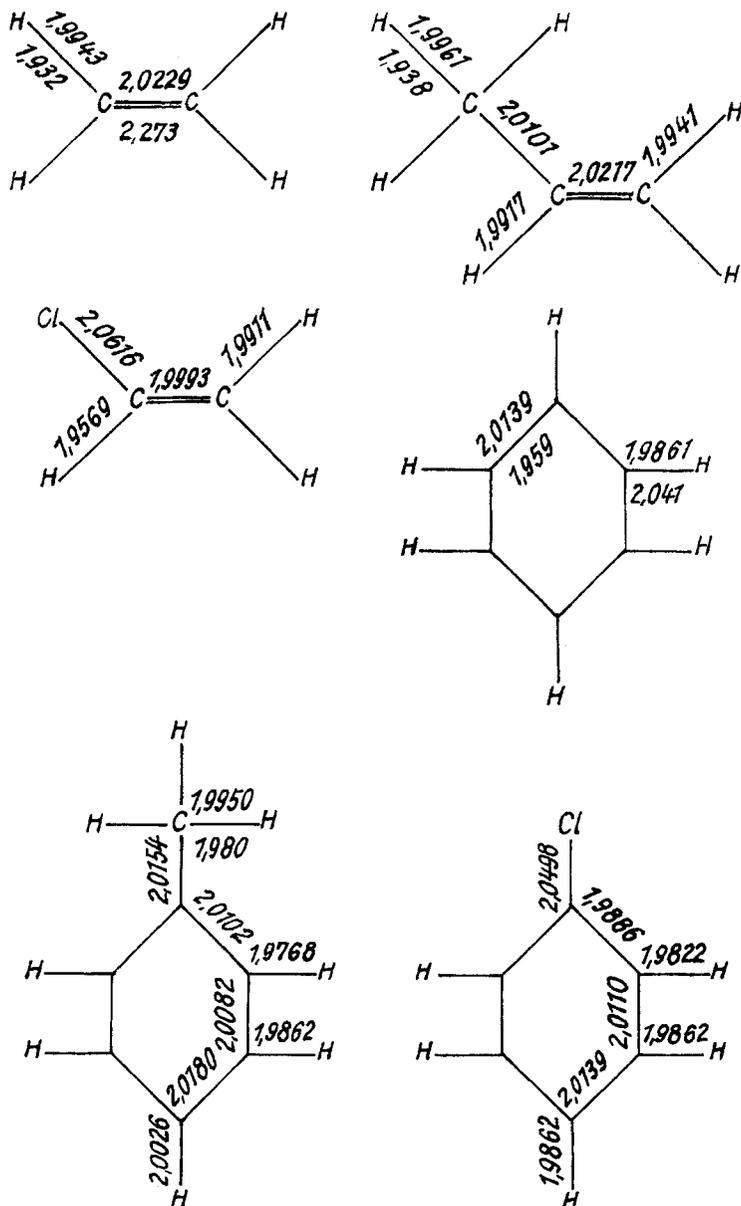


Abb. 3. σ -Bindungselektronenladungen in ungesättigten Verbindungen nach FUKUI und Mitarb. (Ziffern über den Bindungsstrichen) und nach dem Verfasser (Ziffern darunter)

vierungsenergien von Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom und die vermittels unseres Schemas ausgeführte Berechnung des Dipolmoments von Propan¹⁵⁾ angeführt. Unser Wert von 0,080 D wurde nach kurzer Zeit experimentell bestätigt, denn LIDE¹⁶⁾ fand die Werte 0,083 und 0,081 D.

All das läßt vermuten, daß der Induktionseffekt gegenüber der von BAKER und NATAN angenommenen Elektronenverschiebung, als die Eigenschaften gesättigter organischer Verbindungen beeinflussenden Faktor, an Bedeutung zurücktritt und daß die Konzeption der σ -Elektronenladungen in der Lage ist, den Elektronenmechanismus der „Hyperkonjugation zweiter Art“ oder, richtiger gesagt, der „Konjugation der Einfachbindungen“ zu präzisieren und ihn quantitativ oder zunächst halbquantitativ zu verfassen.

2. Ungesättigte Verbindungen

Mit Hilfe sowohl der von FUKUI u. Mitarb. berechneten als auch unserer elektronischen Diagramme (Abb. 3) kann man über die σ -Elektronenverschiebung in ungesättigten Verbindungen Aufschluß erhalten: σ -Elektronen verschieben sich nämlich von einer Bindung auf andere, und zwar von einem weniger zu einem stärker elektronegativen Atom. Es ist augenscheinlich, daß dies für Äthylen, Propylen, Vinychlorid und Chlorbenzol der Fall ist.

Was die Diagramme für Benzol und Toluol anbetrifft, so ergibt sich, wie man sieht, ein Mißverhältnis zwischen den Resultaten der beiden Methoden zur Bestimmung der σ -Bindungselektronenladungen. Auf Grund unserer Berechnung sind die σ -Elektronenladungen der C—C-Bindungen im Benzol kleiner als die der C—H-Bindungen. Die Resultate von FUKUI u. Mitarb. sind umgekehrt, aber unter ihren Resultaten gibt es die σ -Elektronenladung der p—C—H-Bindung im Toluol, welche auch größer als der Wert von 2 Elektronen ist¹⁷⁾. Der Grund der abweichenden Resultate im Falle des Benzols muß noch erforscht werden.

¹⁵⁾ G. W. BYKOW, l. c. (4), S. 38.

¹⁶⁾ D. R. LIDE, J. chem. Physics **33**, 1514, 1879 (1960).

¹⁷⁾ Bezüglich des Ablaufes radikalischer Substitutionen an monosubstituierten Benzolderivaten sind wir (siehe unsere oben zitierten Arbeiten) zu der Schlußfolgerung gelangt, daß die σ -Elektronenladungen der m- größer als die der o- und p-C—H-Bindungen sind. FUKUI und Mitarb. haben eine andere Verteilung der σ -Elektronen im Toluol und zum Teil auch im Chlorbenzol gefunden. Ihre Angaben sind nicht mit den bekannten Orientierungsgesetzmäßigkeiten übereinstimmend, daher behaupten sie, daß „the σ -electron density has no direct concern with the chemical reaction and that the electron which plays an important role is not the σ -electron but the π -electron“. Es ist kaum möglich, dieser Behauptung völlig zuzustimmen, denn im Ablauf der Substitutionen an Aromaten entsteht ein „ σ -Komplex“ als eine Zwischenstufe bei der Gestaltung der echten σ -Bindung und deshalb müssen deren σ -Elektronenladung, die Struktur des σ -Komplexes und die Aktivierungsenergie der Reaktion von der Verteilung der σ -Elektronen im ursprünglichen Molekül abhängig sein.

Aus den von FUKUI u. Mitarb. berechneten σ -Elektronenladungen im Toluol und Benzol¹⁸⁾ kann man schließen, daß die Methylgruppe samt der $C_{alk}-C_{ar}$ -Bindung (und um so mehr die übrigen Alkylgruppen) ein stärkerer Akzeptor der σ -Elektronen als die C—H-Bindung ist. Wir sind dieser Thesis auf den Grund gegangen¹⁹⁾ und legen darauf besonders Gewicht, weil man der Behauptung von der elektrodonoren Wirkung der Alkylgruppen in den homologen Derivaten des Benzols und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen vielfach begegnen kann²⁰⁾.

Die Konjugation der σ -Bindungen z. B. im Propylen oder im Toluol, besteht in einer solchen Wechselwirkung der Methylgruppe (oder auch anderer Alkylgruppen) mit dem ungesättigten System, bei der eine gewisse Veränderung der σ -Elektronenladungen der C—H-Bindungen in der Methylgruppe im Vergleich zu Ladungen, die in aliphatischen Verbindungen vorliegen, erfolgt. Das ist in erster Linie mit der Einstellung einer bestimmten Verteilung der σ -Elektronen, wie auch der π -Elektronen im zweiten, im ungesättigten Teil des Moleküls verbunden, im Vergleich zu ihrer Verteilung in analogen Verbindungen, die an Stelle der Methylgruppe ein Wasserstoffatom enthalten. Die Verschiebung der σ -Elektronen zieht hier die der π -Elektronen nach sich. So ist in großen Zügen der Elektronenmechanismus der σ, π -Konjugation oder, nach MULLIKEN, der „Hyperkonjugation erster Art“ zu erklären.

In letzter Zeit ist es üblich in der Quantenchemie die Methylgruppe in hyperkonjugierten Systemen als ein Analogon zu der Vinylgruppe zu betrachten. Diese Modellvorstellung ist von MULLIKEN²¹⁾ vorgeschlagen worden. STRAITWIESER und NAIR²²⁾ stellten die verschiedenen Wege für die Methylgruppen-Imitierung in der Hyperkonjugations-Theorie gegenüber und kamen zu einem ziemlich negativen Ergebnis über das „Vinylmodell“. Sie vertreten die Meinung, daß das „Heteroatom-Modell“ das beste ist. Nach dieser Modellvorstellung wird die Methylgruppe als ein Heteroatom aufgefaßt, das sich an der π, π -Konjugation mit seinem Elektronenpaar beteiligt. Es liegt aber auf der Hand, daß es, um Aufschluß über den Elektronenmechanismus der Hyperkonjugation erster Art zu geben, richtiger ist, zum ursprünglichen Ideengang von BAKER und NATAN zurückzukehren. Übereinstimmend mit dieser in der qualitativen Elektronenverschiebung-Theorie schon angenommenen Betrachtungsweise läuft die übliche Hyperkonjugation auf eine vom Induktions-Effekt sich wesentlich unterscheidende σ -Elektronenverschiebung hin-

¹⁸⁾ Sowie im Äthylen und Propylen.

¹⁹⁾ G. W. BYKOW, l. c. (4), S. 168.

²⁰⁾ s. z. B. A. E. REMICK, l. c. (13), S. 91 und 149.

²¹⁾ R. S. MULLIKEN, l. c. (7); R. S. MULLIKEN, C. A. RIECKE u. W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 (1941).

²²⁾ A. STRAITWIESER u. P. M. NAIR, Tetrahedron **5**, 149 (1959).

aus, die ihrerseits auf die π -Elektronenverteilung Einfluß ausübt. Deshalb gibt die Berechnung der σ -Bindungselektronenladungen in ungesättigten Verbindungen auch Anhaltspunkte über ihre π -Elektronenstruktur.

Moskau, Institut für Geschichte der Naturwissenschaften und Technik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1963.