

Zur Behandlung induktiv wirksamer Gruppen in der LCAO—MO-Methode (Hückelmethode), 1. Mitt.: Allgemeine Theorie*

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Oktober 1962)

Der induktive Effekt einer an ein aromatisches oder konjugiertes System gebundenen Gruppe G wird durch die Änderung des *Coulombintegrals* desjenigen C-Atoms, an das die Gruppe G direkt gebunden ist, berücksichtigt, indem für dieses $\alpha_S = \alpha + \omega\beta$ angesetzt wird. Der den induktiven Effekt quantitativ beschreibende Parameter ω kann aus UV-Spektren abgeleitet werden. Die Prozedur dieser halbempirischen Bestimmung von ω wird allgemein beschrieben und begründet.

Die in aromatischen oder konjugierten Systemen substituierten Gruppen, die einen mehr oder minder stark ausgeprägten orientierenden Effekt auf die Substitution oder andere Reaktionen dieser Systeme ausüben, besitzen stets induktive und mesomere Effekte¹. Die Berücksichtigung dieser Effekte im Rahmen der *Hückel*-Theorie² erfolgt durch eine entsprechende Variation der *Coulomb*- bzw. Resonanzintegrale³. Die Wahl der numerischen Werte der Parameter, mit deren Hilfe diese Variation beschrieben wird, ist ziemlich willkürlich und daher mit ge-

* Die wesentlichen Teile dieser Arbeit wurden während meiner Zugehörigkeit zur Quantum Chemistry Group des Mathematical Institute, University of Oxford, im Studienjahr 1957/58 ausgeführt. Vgl. Progress Report, Session 1957—1958, S. 26.

¹ G. W. Wheland und L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2086 (1935).

² C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A, **191**, 39 (1947); **192**, 16 (1947); **193**, 447 (1948); **195**, 188 (1948). Vgl. A. Streitwieser³, Kap. 2.

³ Vgl. hierzu: A. Streitwieser jr., Molec. Orbital Theory for Organic Chemists, Kap. 4 und 5. New York, 1961.

wissen Unsicherheiten behaftet. In dem vorliegenden Beitrag sollen die Grundsätze der halbempirischen Bestimmung solcher Parameter aus den UV-Anregungsenergien entwickelt werden, während der folgende Beitrag die Anwendung dieser Grundsätze an einem realen Beispiel zeigen soll. Die Betrachtungen wurden hierbei auf Gruppen beschränkt, deren M-Effekt im Vergleich mit ihrem I-Effekt sehr klein ist und insofern idealisiert, als der substituierten Gruppe G nur ein induktiver und kein mesomerer Effekt zugeschrieben wird.

Die Gruppe G sei mit dem Atom A_G an das Atom A_S des betrachteten aromatischen oder konjugierten Systems gebunden. Der induktive Effekt ($+I$, bzw. $-I$)⁴, den die Gruppe G ausübt, geht in erster Linie auf Unterschiede in den Elektronegativitäten dieser Atome zurück und wirkt sich unmittelbar auf die σ -Bindung zwischen den Atomen A_S und A_G aus. Im Falle einer $+I$ -effektiven Gruppe wird die A_S-A_G -Bindung zum Atom A_S hin polarisiert, der Kern von A_S somit stärker abgeschirmt und das Potential der π -Elektronen an diesem Kern angehoben. Im Falle einer $-I$ -effektiven Gruppe tritt der umgekehrte Vorgang ein, das Potential der π -Elektronen am Kern A_S wird gesenkt. Gleichsinnig mit dem Potential ändert sich auch die Energie eines π -AO an diesem Kern. Sie kann allgemein durch

$$\alpha_S = \alpha + \omega\beta \quad (1)$$

beschrieben werden, worin α die Energie eines π -AO an einem substituentenfreien C-Atom, β das Resonanzintegral zwischen direkt aneinandergebundenen C-Atomen und ω den für die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Energie des π -AO charakteristischen Parameter bedeuten. Da β eine negative Größe ist, folgt $\omega < 0$ für $+I$ - und $\omega > 0$ für $-I$ -effektive Gruppen.

Da α_S zugleich den Wert des *Coulomb*-Integrals eines π -AO am Atom A_S repräsentiert, geht α_S in die Säkular determinante ein. Definieren wir in bekannter Weise⁵

$$x = (\alpha - E)/\beta \quad (2)$$

und ferner

$$y = x + \omega \quad (3)$$

so korrespondieren in der Säkular determinante die $y = (\alpha + \omega\beta - E)/\beta = (\alpha_S - E)/\beta$ mit den Atomen A_S des konjugierten Systems, an welche die Gruppen G gebunden sind, so wie die x mit den substituentenfreien Atomen des konjugierten Systems korrespondieren.

⁴ K. Ingold, Structure and Mechanism in Org. Chem., S. 66. G. Bell, London, 1953.

⁵ O. Polansky, Mh. Chem. 88, 91 (1957).

Bei Benutzung der einfachen Hückelmethode² ist die einem aus n C-Atomen aufgebauten aromatischen oder konjugierten System entsprechende Säkulardeterminante von der Ordnung n . Alle Elemente der Hauptdiagonale sind x . Wird die Gruppe G an einem oder mehreren C-Atomen dieses Systems substituiert, so müssen in der Hauptdiagonale der Säkulardeterminante alle diejenigen Elemente, die diesen C-Atomen entsprechen, durch y ersetzt werden. Entwickelt man nun die so erhaltene Determinante nach y (bzw. nach ω), so erhält man für y (bzw. für ω) die entsprechende Funktion von x :

$$y = y(x) \text{ bzw. } \omega = \omega(x). \quad (4)$$

Wie leicht einzusehen ist, sind $y(x)$ und $\omega(x)$ Bruchfunktionen von ungeradem Charakter. Sie besitzen $n - 1$ Unstetigkeitsstellen und zerfallen somit in n verschiedene Äste. Abb. 1 zeigt das typische Bild einer solchen Funktion $\omega(x)$, für welche $n = 4$ ist.

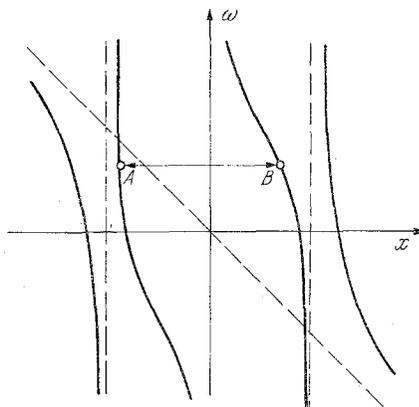


Abb. 1. x — ω -Diagramm für $n = 4$

Da jedes π -Elektronenniveau in Umkehrung von Gl. (2) beschrieben werden kann durch

$$E_k = \alpha - x_k \beta, \quad (5)$$

entspricht jeder dieser Kurvenäste einem solchen Energieniveau. Das x — ω -Diagramm der Abb. 1 zeigt somit die Änderung der einzelnen π -Elektronenniveaus mit einer Änderung von ω .

Im Grundzustand seien die m niedrigsten Energieniveaus mit je 2 π -Elektronen besetzt, die $n - m$ höheren Energieniveaus hingegen unbesetzt. Der niedrigste π — π^* -Übergang findet statt, wenn ein π -Elektron vom m -ten zum $(m + 1)$ -ten Energieniveau übergeht. Die Anregungsenergie dieses Überganges ist unter Berücksichtigung von Gl. (5) gegeben zu

$$\Delta E_{m \rightarrow m+1} = E_{m+1} - E_m = -(x_{m+1} - x_m) \beta \quad (6)$$

Da sich ω bei einem derartigen Übergang nicht ändert, findet die aus Gl. (6) folgende Differenz $(x_{m+1} - x_m) = -\Delta E_{m \rightarrow m+1} / \beta$ in der Abb. 1 ihre Darstellung durch eine zur x -Achse parallele Strecke, von deren Endpunkten der eine auf dem m -ten, der andere auf dem $(m + 1)$ -ten Kurvenast liegt, und welche die ω -Achse in entsprechender Höhe schneidet (z. B. AB in Abb. 1). In dieser Weise zeigt das x — ω -Diagramm der Abb. 1 auch die Änderung der Anregungsenergien ΔE als Funktionen $\Delta E(\omega)$ von ω . Wie unmittelbar aus Abb. 1 folgt, entspricht einem

bestimmten Wert von ω nur *ein* bestimmtes $\Delta E(\omega)$, doch gilt in Hinblick auf den ungeraden Charakter von $\omega(x)$, daß

$$\Delta E(-\omega) = \Delta E(+\omega); \quad (7)$$

somit entsprechen einem bestimmten $\Delta E(\omega)$ zwei ω -Werte, nämlich $\pm|\omega|$. Dies ist aber keine echte Unsicherheit in der Korrelation von $\Delta E(\omega)$ und ω , da ja als bekannt vorausgesetzt werden darf, ob die Gruppe G einen $+I$ -Effekt ($\omega < 0$) oder $-I$ -Effekt ($\omega > 0$) besitzt.

Man bestimmt nun den numerischen Wert von ω für eine bestimmte Gruppe G dadurch, daß man $\Delta E(\omega)$ für eine Reihe von Verbindungen, die sich alle von einem gemeinsamen Stammkörper durch verschiedene Substitution der Gruppe G ableiten lassen, berechnet und die berechneten Anregungsenergien mit den aus den UV-Spektren der entsprechenden Verbindungen entnommenen Anregungsenergien vergleicht. Der Wert von ω wird so fixiert, daß die bei diesem Vergleich auftretenden Fehler minimal werden. Der Umrechnung der in β -Einheiten erhaltenen berechneten Anregungsenergien $\Delta E(\omega)$ legt man den „aktuellen Wert“ von β für diese Reihe zugrunde. Dieser wird durch den Vergleich der für den (unsubstituierten) Stammkörper berechneten Anregungsenergie $\Delta E(0)$ mit dem UV-Spektrum entnommenen Wert erhalten. Das in dem folgenden Beitrag gegebene Realbeispiel illustriert die Anwendung dieser Methode und zeigt ferner, wie der bei allen nicht idealisierten Gruppen auftretende M -Effekt abgeschätzt und berücksichtigt werden kann.

Zur Bestimmung des Parameters ω einer Gruppe sollten stets die UV-Spektren einer größeren Anzahl geeigneter Verbindungen herangezogen werden. Aus den in der folgenden Mitteilung⁶ dargelegten Gründen sind besonders die Benzolderivate zu diesem Zweck geeignet.

Der aktuelle Wert von β muß unbedingt aus UV-Spektren bestimmt werden, da die auf anderen Wegen erhaltenen Werte von β aus verschiedenen Gründen von diesen abweichen. So werden z. B. die aus dem direkten Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Resonanzenergien erhaltenen β -Werte durch die Beiträge der σ -Kompressionsenergien verfälscht und zu klein erhalten. Auch die aus den UV-Spektren gewonnenen β -Werte sind keine „wahren“ β -Werte, sondern beinhalten Beiträge, die auf die π — π -Elektronenabstoßung zurückgehen. Die aktuellen β -Werte sind aus diesen Gründen nicht universell verwendbar und sollten daher für jeden Stammkörper gesondert bestimmt werden. Auf die darüber hinaus noch bestehende Sensibilität des Resonanzintegrals β gegenüber kleinen Störungen sei hier nur verwiesen⁷.

Herrn Prof. *C. A. Coulson*, F. R. S., Oxford, danke ich die hilfreiche Diskussion des behandelten Gegenstandes.

⁶ *O. E. Polansky*, *Mh. Chem.* **94**, 43 (1963).

⁷ *J. A. A. Ketelaar*, *Chemical Constitution*, Elsevier 1953, S. 273 ff.