

Bestimmung des Parameters der Methylgruppe und M-Effekt der Methylgruppe^{1*}

(Zur Behandlung induktiv wirksamer Gruppen in der LCAO—MO-Methode [Hückelmethode], 2. Mitt.)

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Oktober 1962)

Der Parameter für den +I-Effekt der Methylgruppe wird zu $\omega = -0,15$ bestimmt. Die auf den +M-Effekt der Methylgruppe zurückgehende bathochrome Verschiebung beträgt je Methylgruppe rund 300 cm^{-1} . Diese Werte werden diskutiert. Die mit $\omega = -0,15$ berechnete Ladungsverteilung der π -Elektronen im Toluol und m-Xylol wird angegeben. Sie ist durch eine Strukturierung der Ladung des Kernes ohne Ladungsverschiebung (charge transfer) aus der Methylgruppe charakterisiert. Die π -Dipolmomente der beiden genannten Verbindungen sind von richtiger Größenordnung. Schließlich werden noch die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode kurz diskutiert.

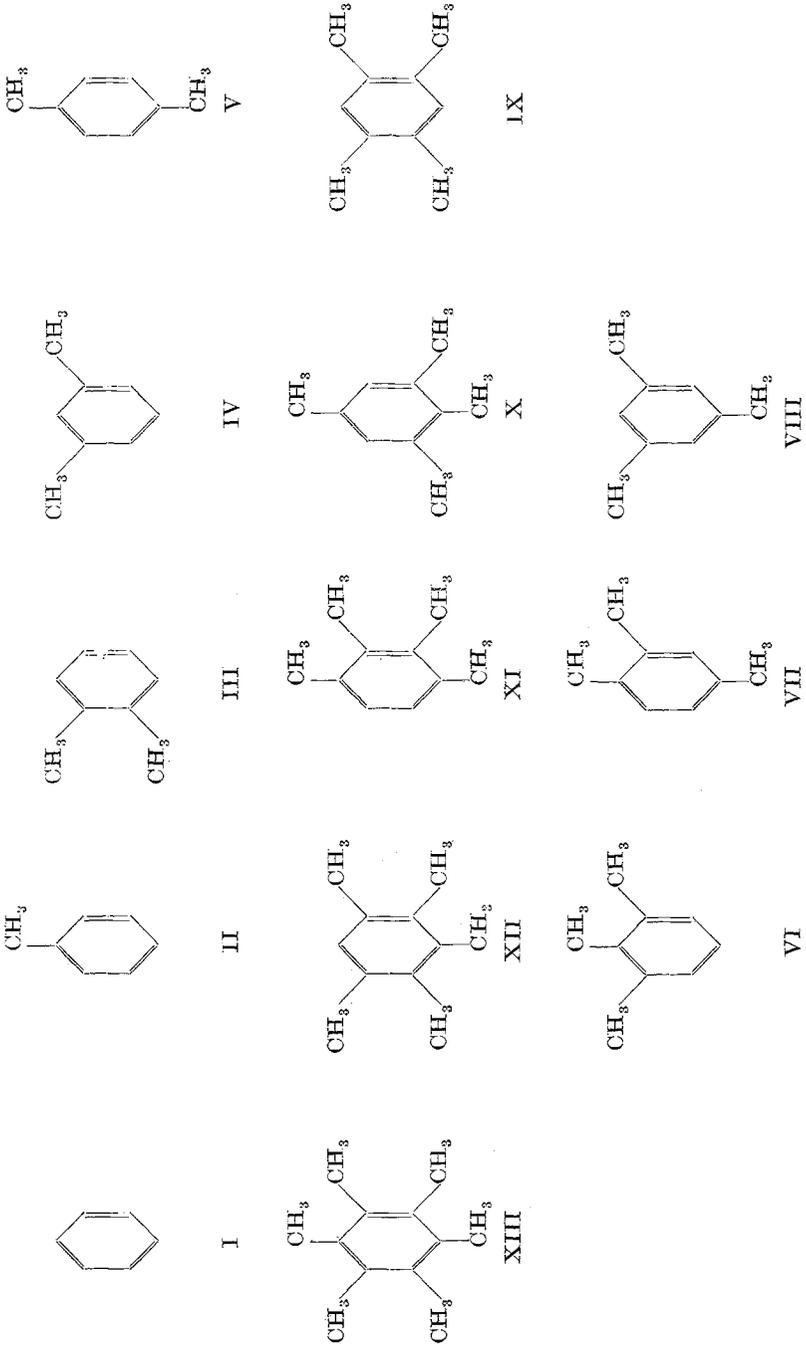
In dem vorangehenden Beitrag¹ wurde eine Methode der Berücksichtigung induktiv wirksamer Gruppen in der LCAO—MO-Theorie (Hückelmethode) allgemein beschrieben. In diesem Beitrag soll diese Methode zur halbempirischen Bestimmung des für die Methylgruppe charakteristischen Parameters ω angewandt werden.

Führt man 1 bis 6 Methylgruppen in das Benzol ein, erhält man neben dem Stammkörper Benzol noch die folgenden zwölf Verbindungen:

* 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. 30.

¹ I. Teil: Siehe vorstehende Arbeit. Die dort gegebenen Abb. und Gln. werden hier mit (I, 1), (I, 2) usw. zitiert.

Formelübersicht



Sie sind in der linksstehenden Formelübersicht so angeordnet, daß je zwei übereinanderstehende Verbindungen (im folgenden kurz „*Paar*“ genannt) durch folgende Beziehung miteinander verknüpft sind: Die eine Verbindung des Paares enthält gerade an denjenigen Positionen H-Atome, an denen die andere Verbindung Methylgruppen substituiert hat und umgekehrt.

In der Formelübersicht (S. 44) sind fünf solcher Paare vorhanden: (1) Benzol (I) und Hexamethylbenzol (XIII); (2) Toluol (II) und Pentamethylbenzol (XII); (3) o-Xylol (III) und Prehnitol (XI); (4) m-Xylol (IV) und Isodurool (X) und schließlich (5) p-Xylol (V) und Durool (IX). Die drei Trimethylbenzole Hemellitol (VI), Pseudocumol (VII) und Mesitylen (VIII) können nur mit sich selbst derartige Paare bilden.

Bezeichnet man die Nummern der Verbindung in der Formelübersicht (S. 44) allgemein mit J , so bilden die Verbindungen J und $(14 - J)$ ein solches Paar ($J \neq 6, 7, 8$).

Benützt man die durch die Gln. (I, 2) und (I, 3) definierten Abkürzungen x und y , so kann man auf Grund dieser Beziehung aus der für die Verbindung J aufgestellten Säkulardeterminante ${}^{(J)}D(x, y)$ die Säkulardeterminante der mit der Verbindung J ein Paar bildenden Verbindung $(14 - J)$ dadurch erhalten, daß man in ${}^{(J)}D(x, y)$ gleichzeitig alle x durch y und alle y durch x ersetzt. Dieser formale Zusammenhang soll durch

$${}^{(J)}D(x, y) = {}^{(14 - J)}D(y, x) \quad J \neq 6, 7, 8 \quad (1)$$

angedeutet werden. Wie leicht einzusehen ist, gilt dieser Zusammenhang nicht nur für die Determinantennotierung von ${}^{(J)}D(x, y)$ bzw. ${}^{(14 - J)}D(y, x)$, sondern auch für die bei der Entwicklung der Determinanten erhaltenen Funktionen ${}^{(J)}F(x, y) = 0$ bzw. ${}^{(14 - J)}F(y, x) = 0$. Führt man entsprechend Gl. (I, 3) $y = x + \omega$ in ${}^{(J)}F(x, y) = 0$ ein und löst nach ω auf, erhält man die ungerade Bruchfunktion $\omega = {}^{(J)}\omega(x)$. Führt man andererseits den aus Gl. (I, 3) folgenden Ausdruck $x = y - \omega$ in ${}^{(14 - J)}F(y, x) = 0$ ein und löst nach $-\omega$ auf, erhält man die ungerade Bruchfunktion $-\omega = {}^{(14 - J)}\omega(y)$. Infolge der Beziehung (1) sind die expliziten Funktionen ${}^{(J)}\omega(x)$ und ${}^{(14 - J)}\omega(y)$ bis auf die Benennung des Arguments miteinander identisch. Stellt man einerseits die Funktion ${}^{(J)}\omega(x)$ in einem $x-\omega$ -Diagramm und andererseits die Funktion ${}^{(14 - J)}\omega(y)$ in einem $y - (-\omega)$ -Diagramm dar, so lassen sich bei gleicher Skalenwahl die beiden Diagramme zur Deckung bringen. Im Hinblick auf den durch die Abb. I, 1 und die Gln. (I, 6) und (I, 7) dargestellten Sachverhalts folgt somit, daß *die UV-Anregungsenergien der Verbindungen, die ein sogenanntes Paar bilden, gleich groß sein müssen, sofern die substituierten Gruppen nur I-Effekt besitzen*. In Abb. 1 sind die $x-\omega$ -Diagramme der in der Formelübersicht angegebenen Verbindungstypen dar-

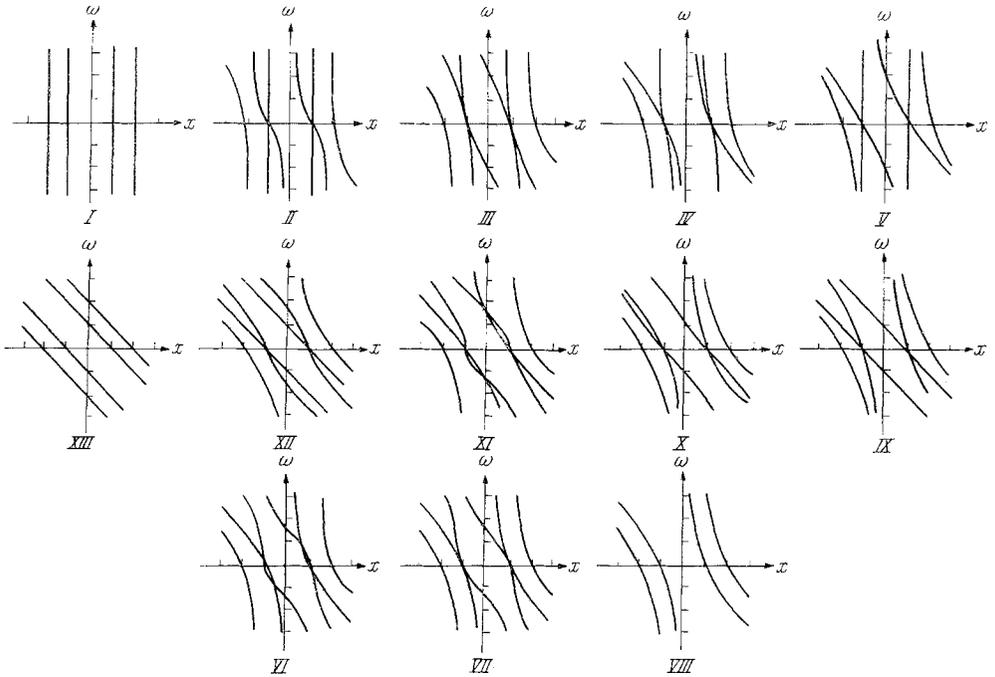


Abb. 1. Änderung der Energieniveaus der Benzolderivate I bis XIII (s. Formelübersicht) mit dem Parameter ω

gestellt, während Abb. 2 die Anregungsenergien für die niedrigsten $\pi-\pi^*$ -Anregungen bei diesen Verbindungstypen als eine Funktion von

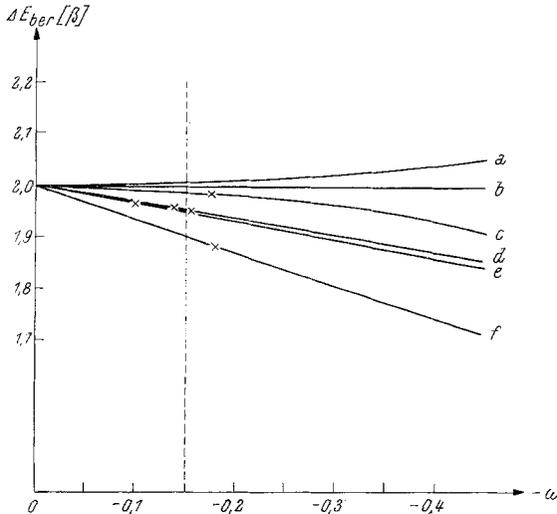


Abb. 2. Änderung der Anregungsenergien mit ω , u. zw. (a) für VIII, (b) für I und XIII, (c) für VI, (d) für II, IV, X und XII, (e) für III und IX und (f) für V und XI

ω wiedergibt. Es sei ausdrücklich vermerkt, daß Abb. 1 keine der oben erwähnten y —($-\omega$)-Diagramme enthält.

Bekanntlich besitzt die Methylgruppe einen + M-Effekt², der infolge der Vermehrung der Delokalisierungsmöglichkeiten stabilisierend wirkt. Es ist plausibel, wenn der M-Effekt der Methylgruppe den angeregten Zustand stärker stabilisiert als den Grundzustand³. Daraus ergibt sich aber zwangsläufig, daß die Anregungsenergie der höher methylierten Verbindung eines Paares geringer ist als die der weniger methylierten Verbindung, die Absorption der ersteren gegenüber derjenigen der letzteren also bathochrom verschoben ist, wie Tab. 1 ausweist.

Tabelle 1

Verbindung	λ_{exp} [Å]	ΔE_{exp} [β]	$(\Delta E_{\text{exp}})_{\text{korr}}$ [β]	ΔE_{ber} [β]	$(\Delta E_{\text{ber}})_{\text{korr}}$ [β]	λ_{ber} [Å]	rel. Fehler %	Lit.
I Benzol	2547	2,000	2,000	2,000	2,000	(2547)	—	5
II Toluol	2620	1,940	1,955	1,952	1,937	2630	— 0,38	5
III o-Xylol	2628	1,937	1,967	1,948	1,918	2656	— 1,07	5
IV m-Xylol	2653	1,917	1,947	1,952	1,922	2650	+ 0,11	5
V p-Xylol	2742	1,854	1,884	1,904	1,874	2718	+ 0,88	5
VI Hemellitol	2625	1,939	1,984	1,987	1,942	2624	+ 0,04	5
VII Pseudocumol	2737	1,847	1,892	—	—	—	—	5
VIII Mesitylen	2655	1,915	1,960	2,004	1,959	2602	+ 2,00	5
IX Durool	2780	1,829	1,889	1,904	1,844	2762	+ 0,65	5
X Isodurool	2684	1,893	1,953	1,952	1,892	2692	+ 0,34	5
XI Prehnitol	2680	1,900	1,960	1,948	1,888	2698	— 0,67	5
XII Pentamethylbenzol	2705	1,880	1,955	1,952	1,877	2714	— 0,33	5
XIII Hexamethylbenzol	2710	1,880	1,970	2,000	1,910	2667	+ 1,59	6

Für Benzol als Stammkörper berechnet sich die Anregungsenergie des ersten π — π^* -Überganges zu $2\beta^4$. Dieser Übergang entspricht dem Absorptionsband bei $\lambda = 254,7 \text{ m}\mu$ bzw. $\nu' = 39262 \text{ cm}^{-1}$. Für den aktuellen Wert von β erhält man daher 19631 cm^{-1} bzw. $56,14 \text{ kcal/mol}$. Bei Benutzung dieses aktuellen Wertes von β lassen sich die den in der Tab. 1 angegebenen λ_{max} entsprechenden Anregungsenergien ΔE_{exp} in β -Einheiten ausdrücken. Die Unterschiede von ΔE_{exp} bei Verbindungen eines Paares sind in Tab. 2 zusammengestellt. Nimmt man die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen ein und desselben Moleküls als vernachlässigbar klein an, so entsprechen die angegebenen Unter-

² Vgl. *J. W. Baker*, Hyperconjugation, Oxford 1952.

³ *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 596, Weinheim/Bergstraße, 1959.

⁴ *C. A. Coulson*, Valence, S. 235, Oxford 1952.

⁵ UV-Spektren-Kartei, herausgegeben vom Carnegie Institute of Technology, Deptmt. of Chemistry, Pittsburgh, Penns., USA.

⁶ *Landolt-Börnstein*, Band I/3, S. 266, Abb. 115.

schiede beim Paar I—XIII dem Effekt von 6, beim Paar II—XII dem von 4, und bei den übrigen Paaren (III—XI, IV—X und V—IX) dem von je 2 Methylgruppen. Der mittlere Wert des M-Effektes einer Methylgruppe besitzt daher die in der letzten Spalte von Tab. 2 angegebene Größe; sein Mittelwert beträgt $0,015 \beta = 842 \text{ cal/Mol}$, das sind rund 300 cm^{-1} .

Tabelle 2. M-Effekt der Methylgruppe

Verbindungen des Paares		$\Delta E_{\text{exp}} [\beta]$		Differenz $[\beta]$	m	Durchschnittswert des Paares $[\beta]$
A	B	A	B			
I	XIII	2,000	1,880	0,120	6	0,020
II	XII	1,940	1,880	0,060	4	0,015
III	XI	1,937	1,900	0,037	2	0,018 ₅
IV	X	1,917	1,893	0,024	2	0,012
V	IX	1,854	1,829	0,025	2	0,012 ₅

Mittelwert: $0,015_6$

Die unter alleiniger Berücksichtigung des +I-Effektes berechneten Anregungsenergien ΔE_{ber} erniedrigen sich also um $0,015 \beta$ je Methylgruppe. Sie können daher den ΔE_{ber} nicht direkt gegenübergestellt werden, vielmehr sind diese vorerst entsprechend zu korrigieren:

$$(\Delta E_{\text{exp}})_{\text{korr}} = \Delta E_{\text{exp}} - m \cdot 0,015 \beta, \quad (2)$$

worin m die Zahl der Methylgruppen angibt. Die so erhaltenen $(\Delta E_{\text{exp}})_{\text{korr}}$ sind in Tab. 1 und Abb. 2 eingetragen. Wie Abb. 2 zeigt, liegen sie um den Wert $\omega = -0,15$ auf den entsprechenden Kurven. Lediglich beim Mesitylen und beim Hexamethylbenzol sind die $(\Delta E_{\text{exp}})_{\text{korr}}$ kleiner als die Minimalwerte von ΔE_{ber} .

Um die Wahl $\omega = -0,15$ zu kontrollieren, wurden die Anregungsenergien mit Benutzung dieses Parameterwertes berechnet. Sie sind als ΔE_{ber} in Tab. 1 eingetragen. Ferner enthält Tab. 1 die nach

$$(\Delta E_{\text{ber}})_{\text{korr}} = \Delta E_{\text{ber}} + m \cdot 0,015 \beta \quad (3)$$

korrigierten, berechneten Anregungsenergien sowie die ihnen entsprechenden Wellenlängen λ_{ber} . Die letzte Spalte in Tab. 1 gibt den relativen prozentualen Fehler $100 \cdot (\lambda_{\text{exp}} - \lambda_{\text{ber}}) / \lambda_{\text{exp}}$ an. Wie diese Spalte zeigt, sind die Fehler tatsächlich sehr gering.

Der Wert von $\omega = -0,15$ für den Parameter, der den +I-Effekt der Methylgruppe charakterisiert, ist, wie auch Abb. 2 zeigt, zumindest auf $\pm 10\%$ genau. Im Hinblick auf seine geringe absolute Größe scheint diese Genauigkeit auszureichen. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß er sich bereits bei einer Anzahl von Rechnungen allein und in Kombination mit anderen Parametersätzen⁷ bewährt hat.

⁷ O. E. Polansky und G. Derflinger, Mh. Chem. **92**, 1114 (1961).

Diskussion

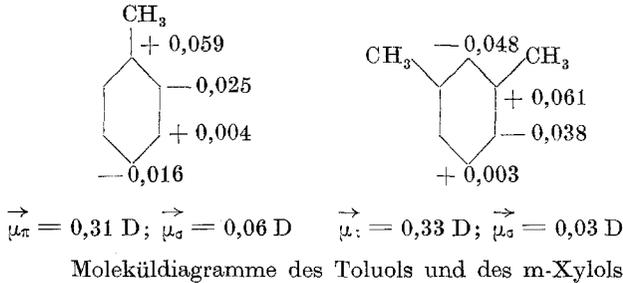
1. Die Bestimmung von ω wurde mit Hilfe der UV-Spektren der Methylderivate des Benzols ausgeführt. Die Wahl von Benzol als Stammkörper ist aus mehreren Gründen empfehlenswert. Einmal ist die Gruppierung der Verbindungen zu Paaren, die dem durch Gl. (1) angedeuteten Zusammenhang genügen und damit die Trennung der I- und M-Effekte gestatten, nur bei Monocyclen möglich. Sie läßt sich bei Polyenen oder kondensierten Aromaten nicht durchführen; bei den ersteren durchbrechen die endständigen C-Atome, bei den letzteren die tertiären C-Atome den mit Gl. (1) ausgedrückten Formalismus. Ferner gewähren der spannungsfreie Bau des Benzols und dessen D_{6h} -Symmetrie einige Sicherheit gegenüber Störungen, die bei anderen Monocyclen auftreten könnten, und schließlich stehen von Benzolderivaten zahlreiche UV-Spektren zur Verfügung.

2. Der Einfluß des +M-Effektes der Methylgruppe auf die UV-Spektren der Methylderivate des Benzols wird durch die Energie von $0,015 \beta \doteq 842$ cal/mol charakterisiert. Dieser Energiebetrag stellt die Differenz zwischen der durch den +M-Effekt bewirkten Stabilisierung des Grundzustandes und der des angeregten Zustandes dar; um diesen Betrag wird der angeregte Zustand je Methylgruppe stärker stabilisiert als der Grundzustand. In den UV-Spektren der Methylbenzole tritt er als eine bathochrome Verschiebung von rund 300 cm^{-1} auf, die dem +M-Effekt der Methylgruppe allein zugeschrieben werden kann, während, wie Abb. 2 zeigt, der +I-Effekt weitere bathochrome Verschiebungen hervorruft, deren Ausmaß sich von Verbindung zu Verbindung ändern kann. Beim Mesitylen bewirkt der +I-Effekt eine hypsochrome Verschiebung. Wenn auch die oben gemachten Aussagen wegen der Einfachheit der Methode, mit deren Hilfe sie abgeleitet wurden, einer weiteren kritischen Betrachtung bedürfen, so zeigt sich doch hier, m. W. zum ersten Male, ein Weg, wie induktive und mesomere Effekte voneinander getrennt und gesondert studiert werden könnten.

3. Berechnet man die Ladungsverteilung der π -Elektronen in Methylbenzolen unter alleiniger Berücksichtigung des +I-Effektes ($\omega = -0,15$), so erhält man zwar, wie die untenstehenden Moleküldiagramme des Toluols und des m-Xylols zeigen, eine Strukturierung der Ladungsverteilung der π -Elektronen im Ring (bei unsubstituierten alternierenden Kohlenwasserstoffen besitzen alle C-Atome die π -Nettoladung 0)⁸, doch heben sich die positiven und negativen Ladungen innerhalb des Ringes auf, so daß dieses Modell *keine* Verschiebung von Ladung aus der(n) Methylgruppe(n) in den Ring zeigt. Rein formal folgt dies aus Gl. (I, 1),

⁸ C. A. Coulson und G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge Phil. Soc. **36**, 193 (1940).

derzufolge die substituierte Gruppe nur mit dem σ -Gerüst des Stammkörpers in Wechselwirkung treten kann, und die jede Möglichkeit der Delokalisierung ignoriert.



Die durch die Ladungsverteilung im Ring erzeugten π -Elektronendipolmomente $\vec{\mu}_\pi$ betragen 0,31 D bzw. 0,33 D und sind von richtiger Größe. Betrachtet man das experimentell bestimmte Gesamt-Dipolmoment $\vec{\mu}$ (Toluol: 0,37 D, m-Xylol: 0,36 D)⁹ als aus einem π - und einem σ -Anteil vektoriell zusammengesetzt

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi, \quad (4)$$

worin $\vec{\mu}_\sigma$ als vektorielle Summe der einzelnen Bindungsdipole gedeutet werden soll, so folgt aus der Geometrie der beiden Moleküle, daß $\vec{\mu}_\sigma$ für Toluol und m-Xylol gleich groß sein sollte. Dieser Forderung wird durch $\vec{\mu}_\sigma = 0,06 \text{ D}$ bzw. $0,03 \text{ D}$ größenordnungsmäßig genügt.

4. Die oben beschriebene Methode kann nicht als Näherung für die Berücksichtigung der Effekte stark M-effektiver Gruppen, wie z. B. Chlor, Brom u. ähnl., verwendet werden. Auf Grund der großen Elektro-negativitätsunterschiede müssen Chloratome einen relativ großen $-I$ -Effekt besitzen, der durch ihren ebenfalls großen $+M$ -Effekt überkompensiert wird. Bei der Auswertung der UV-Spektren der Chlor-derivate des Benzols in der oben angegebenen Weise ergaben sich für den M-Effekt $0,042 \beta = 2,5 \text{ kcal/Mol}$ je Cl-Atom und für den $-I$ -Effekt $\omega = + 0,11$. Diese Zahlen können keinesfalls akzeptiert werden, da das für Chlor errechnete ω dem absoluten Wert nach kleiner als das der Methylgruppe ist. Sie weisen aber darauf hin, daß die hier beschriebene Methode auf solche Gruppen beschränkt bleiben muß, deren I-Effekt stark ausgeprägt und deren M-Effekt geringfügig ist.

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

⁹ J. D'Ans und E. Lax, Taschenb. Chem. und Phys., S. 132, Berlin, 1943.