

MO-Berechnungen an Heterocyclen, 1. Mitt.:

Die Anwendung verschiedener SC α -Techniken
auf pyrrol- und pyridinartige Heterocyclen

Von

M. Scholz und D. Heidrich

Aus dem Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. September 1966)

Die Untersuchungen beschäftigen sich mit der Anwendbarkeit verschiedener SC-LCAO-MO-Verfahren in *Hückelscher* Näherung (SC-HMO) auf Heterocyclen.

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluß der Iterationsbeziehungen zwischen α_r und q_r nach der ω - und ω' -Technik an pyrrol- und pyridinartigen Verbindungen. Durch Variation von ω als auch des Korrekturparameters h_y für das Coulombintegral α_y des Heteroatoms y läßt sich der Einfluß dieser Größen auf verschiedene MO-Daten bestimmen. Die Bedeutung der beiden SC α -Verfahren für einige MO-Daten wird diskutiert.

Our work deals with the applicability of different SC LCAO MO methods in the *Hückel* approximation (SC HMO) on heterocycles.

This paper examines the influence of the iteration relations between α_r and q_r with the ω - and ω' - technique on pyrrole- and pyridine-like compounds. By variation of ω and h_y — the correction parameter for the *Coulomb* integral α_y of the heteroatom y — the influence of these magnitudes on MO quantities can be determined. The importance of the two SC α -methods for some MO quantities is discussed.

Die Probleme bei der Anwendung der einfachen LCAO—MO-Methode auf Heterocyclen in *Hückelscher* Näherung sind bekannt (vgl. etwa *Streitwieser*¹). Sie beginnen bei der Wahl der Korrekturparameter h und k

¹ A. Streitwieser, Jr. „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists“, Wiley, 1961, Chapter 5; dort weitere Lit.

für das *Coulombintegral* α_y des Heteroatoms und für das *Resonanzintegral* β_{cy} (bzw. β_{yy}) der Heterobindung.

Die Korrekturen werden entsprechend (1) und (2) in Einheiten von β_0 eingeführt:

$$\alpha_y = \alpha_0 + h_y \beta_0 \quad (1)$$

$$\beta_{cy} = k_{cy} \beta_0 \quad (2)$$

Bei geeigneter Wahl der *h*- und *k*-Parameter lassen sich auch für Heterocyclen innerhalb einer Klasse ähnlicher Verbindungen für manche Eigenschaften empirische lineare Beziehungen zwischen Theorie und Experiment erreichen², für andere jedoch nicht. Eine Verbesserung der Aussagen kann mitunter durch die von *Wheland* und *Pauling*³ definierten „Auxiliary Inductive Parameters“ (AIP) erreicht werden⁴.

Ohne AIP läßt sich z. B. durch keine vernünftige Wahl der *h*- und *k*-Werte eine höhere Elektronendichte am α -Kohlenstoffatom gegenüber dem β -Kohlenstoffatom im Pyrrol erreichen⁵.

Trotz einer größeren Zahl von Arbeiten unter Anwendung dieser AIP besteht nach wie vor eine unterschiedliche Auffassung über den Wert solcher Parameter^{6, 7, 8}.

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren, die eine Variation des Coulombintegrals α_r mit der Elektronendichte q_r bzw. des Resonanzintegrals β_{rs} mit der Bindungsordnung p_{rs} zulassen, haben für alternierende und nichtalternierende Kohlenwasserstoffe sowie Verbindungen mit Heteroatomen eine beträchtlich verbesserte Aussagekraft der theoretischen Berechnungen im HMO-Formalismus ergeben^{1, 9-18} u. a. An

² *R. Zahradnik* und *G. Párkányi*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 355 (1965).

³ *G. W. Wheland* und *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2086 (1935).

⁴ *R. D. Brown*, *B. A. W. Collier* und *M. L. Heffernan*, Tetrahedron [London] **18**, 343 (1962).

⁵ *R. D. Brown* und *B. A. W. Collier*, Austral. J. Chem. **12**, 152 (1959).

⁶ *R. D. Brown* in: *P.-O. Löwdin* und *B. Pullman*: „Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology“; Academic Press, 1964.

⁷ *R. McWeeny*, Proc. Roy. Soc. [London] A **233**, 496 (1956).

⁸ *T. E. Peacock*; „Electronic Properties of Aromatic and Heterocyclic Molecules“, Academic Press, 1965.

⁹ *A. Streitwieser, Jr.*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4123 (1960).

¹⁰ *A. Streitwieser, Jr.*, *A. Heller* und *M. Feldmann*, J. physic. Chem. **68**, 1224 (1964).

¹¹ *A. Streitwieser, Jr.*, *J. I. Brauman* und *J. B. Bush*, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. 2, 379 (1963).

¹² *R. Etinger*, Tetrahedron [London] **20**, 1579 (1964).

¹³ *J. A. Berson*, *E. M. Evleth, Jr.*, und *S. L. Manatt*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2901 (1965).

¹⁴ *C. A. Coulson* und *A. Golebiewski*, Proc. physic. Soc. **78**, 1310 (1961).

Verbindungen mit Heteroatomen wurde eine systematische Untersuchung der verschiedenen Iterationsverfahren sowie deren geeignete Kombinationen bisher nicht unternommen.

In (3) bis (5) sind die beschriebenen Iterationsbeziehungen verallgemeinert:

$$M^{i+1}: \quad \alpha_r^{i+1} = \alpha_r + f(q_{r,s}^i) \quad \equiv \text{SC}_\alpha \quad (3)$$

$$M^{i+1}: \quad \beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \cdot f(p_{rs}^i) \quad \equiv \text{SC}_\beta \quad (4)$$

$$M^{i+1}: \quad \alpha_r^{i+1}, \beta_{rs}^{i+1} \quad \equiv \text{SC}_{\alpha/\beta} \quad (5)$$

i : Zahl der Iterationen

Analog dem HMO-Verfahren setzt man

$$\alpha_C = \alpha_0, \beta_{C=C} = \beta_0 \text{ und } S_{rs} = 0, \text{ wenn } r \neq s \text{ bzw. } S_{rs} = 1, \\ \text{wenn } r = s \text{ ist.}$$

M^{i+1} bedeutet die neue Matrix, die sich aus den Ergebnissen der i -ten Iteration entsprechend (3), (4) oder (5) errechnet. Im Verfahren (3) werden nur die Hauptdiagonalelemente, im Verfahren (4) nur die Nebendiagonalelemente von Iteration zu Iteration geändert. (5) stellt eine Kombination dieser SC_α - und SC_β -Verfahren dar. Die Iterationen werden solange wiederholt, bis die vorgegebene Genauigkeit einer MO-Angabe, z. B. $(q_r^{i+1} - q_r^i) = a$ oder $|m_j^{i+1}| - |m_j^i| = b$, unterschritten wird (m_j bezeichnet die Eigenwerte des Systems).

Vorliegende Arbeit untersucht die Anwendbarkeit der SC_α -Technik [Gl. (3)] auf einfache Heterocyclen. Die folgenden Arbeiten beschäftigen sich mit der SC_β -Technik [Gl. (4)] und kombinierten Verfahren [nach (5)].

Ergebnisse und Diskussion

Von den in der Literatur beschriebenen SC_α -Verfahren haben wir die auf *Wheland* und *Mann*¹⁹ zurückgehende ω -Technik⁹ [Gl. (6)] und die von *Streitwieser* u. Mitarb. aus Arbeiten von *Kuhn*²⁰ abgeleitete ω' -Technik¹⁰ [Gl. (7)] angewendet. Beide Verfahren nehmen eine lineare Abhängigkeit der Coulombintegrale α_r von der Ladungsdichte q_r an:

$$\alpha_r^{i+1} = \alpha_r + \omega (n_r - q_r^i) \beta_0 \quad (6)$$

$$\alpha_r^{i+1} = \alpha_r + \omega (n_r - q_r^i) \beta_0 + \sum_s (n_s - q_s^i) \omega' \beta_0 \quad (7)$$

¹⁵ *A. Golebiewski* und *J. Nowakowski*, *Acta physica polon.* **25**, 647 (1964); **26**, 105 (1964).

¹⁶ *A. J. Sadlej*, *Acta physica polon.* **27**, 859 (1965).

¹⁷ *A. Golebiewski* und *A. J. Sadlej*, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.* **13**, 735 (1965).

¹⁸ *M. J. Janssen* und *J. Sandström*, *Tetrahedron* [London] **20**, 2339 (1964).

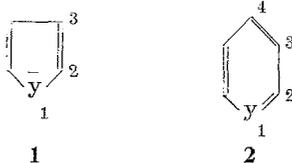
¹⁹ *G. W. Wheland* und *D. E. Mann*, *J. chem. Physics* **17**, 264 (1949).

²⁰ *H. Kuhn*, *Tetrahedron* [London] **19**, Suppl. 2, 88, 389, 437 (1963).

In den Gleichungen stellt n_r die Zahl der vom Atom r an das π -Elektronensystem abgegebenen Elektronen dar, so daß $(n_r - q_r^i)$ die effektive Ladung des Atoms r angibt, wie sie nach i Iterationen errechnet wird.

Zur schnelleren Konvergenz wurde die Mittelungstechnik nach *Ettlinger*¹² angewendet. Sie liefert auch bei relativ großem ω eine Konvergenz, die sonst nach dem einfachen ω -Verfahren nicht immer eintritt²¹. Als Konvergenzkriterium wurde $(q_r^{i+1} - q_r^i) \leq 0,001$ gewählt.

Die Testung der Gl. (6) und (7) wurde an pyrrolartigen und pyridinartigen Verbindungen der Formeln 1 und 2 durchgeführt. Dabei wurden alle Resonanzintegrale gleich gesetzt ($\beta_{rs} = \beta_0$), jedoch einmal die Coulombintegrale h_y bei konstantem ω , zum anderen ω bei konstantem h_y variiert.



5-Ring-Heterocyclen

In Abb. 1 sind die Veränderungen einiger MO-Daten in Abhängigkeit von ω [Gl. (6)] für 5-Ringheterocyclen aufgetragen. Der h_y -Wert entspricht etwa dem Pyrrolstickstoff¹. Mit zunehmendem ω wird die Energie des obersten besetzten MO (HOMO) erhöht, während das unterste unbesetzte MO (LFMO) durch ein Minimum läuft, im allgemeinen aber konstant bleibt (Abb. 1 a). Daraus folgt, daß der $N-V_1$ -Übergang zunehmend nach kleineren β -Energien verschoben wird (Abb. 1 c). Die Unterschiede der Bindungsordnungen für nichtäquivalente Bindungen nehmen zu. Dabei ist der Trend physikalisch-chemisch richtig: Erhöhung von p_{23} , Erniedrigung von p_{12} und p_{34} (Abb. 1 d). Die Superdelokalierbarkeiten werden unterschiedlich beeinflußt (Abb. 1 b). Jedoch tritt keine Überkreuzung auf, d. h. die ω -Technik bewirkt im untersuchten Bereich ($0 \leq \omega \leq 3$) keine Umkehr dieser Reaktivitätsindices gegenüber der HMO-Methode. Auch die Berechnung der elektrophilen Atomlokalisierungsenergien A_r^e zeigt keine kritische Abhängigkeit der Reaktivitätsvoraussage von ω .

Eine starke Erniedrigung erfährt das π -Dipolmoment. Aus Abb. 1 e folgt, daß bei genügend großem ω das Dipolmoment bis zum exper. Wert (vgl. Erläuterung zu Tab. 1) reduziert werden kann; so wird für $\omega = 3$ hier $\mu_\pi = 1,9$ D (die Koordinaten wurden aus der experimentell bestimm-

²¹ *A. Streitwieser, Jr., und P. M. Nair, Tetrahedron [London] 5, 149 (1959).*

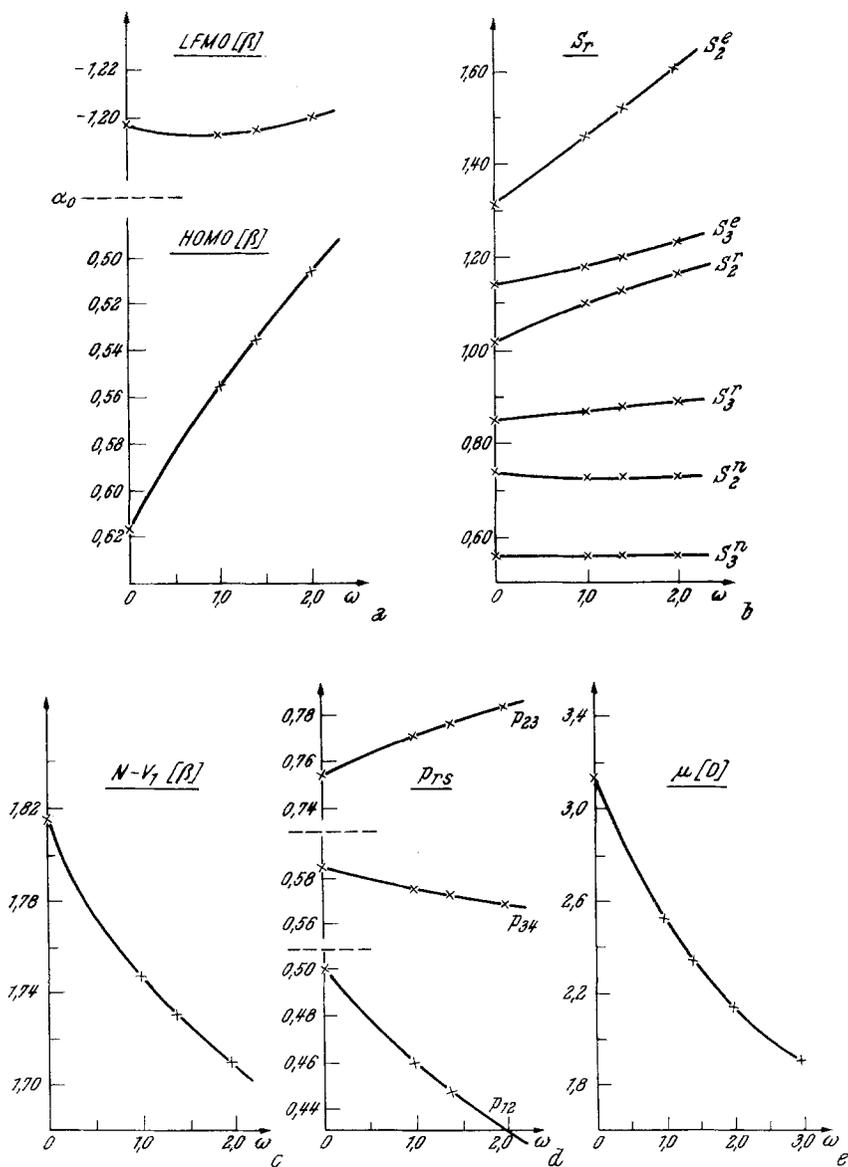


Abb. 1. Änderungen einiger MO-Daten als Funktion von ω . $h_{\nu} = 1,5$ (Beispiel Pyrrol); $\omega = 0; 1; 1,4$ und 2

ten Geometrie des Pyrrols abgeleitet²². Dann liegen aber die N—V₁-Übergänge bei sehr kleinen β -Energien, so daß sie einen viel zu lang-

²² B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, J. chem. Physics **24**, 720 (1956).

welligen N—V₁-Übergang vorhersagen, wenn man die Umrechnung der β -Energien in cm⁻¹ auf die Aromaten bzw. die Olefingrade bezieht²³. Diese Bedingung scheint uns physikalisch sinnvoll.

Die alternierenden KW sind in bezug auf die π -Elektronendichte uniform. Die ω -Technik, die einen Ausgleich der zu starken HMO-Ladungstrennung an dem Heterocyclen bewirkt, sollte die Tendenz zu solchen empirischen Umrechnungsgrößen zwischen N—V₁-Übergängen in [β]-Einheiten und experimentellen Bandenlagen hervorrufen, die denen der aromatischen KW ähnlicher sind. Das ist jedoch nicht der Fall. Eine Kombination der SC _{α} - mit einer geeigneten SC _{β} -Methode führt, wie wir noch zeigen werden, zu besseren Ergebnissen in allen MO-Daten.

In Abb. 2 sind die analogen MO-Daten der ω - und ω' -Methoden gegen h_y bei konstanten Iterationsparametern aufgetragen. Geht man davon aus, daß h_y in Zusammenhang mit der Elektronegativität des Heteroatoms gebracht werden kann²⁴, so nimmt längs der Abszisse die Elektronegativität des Heteroatoms zu. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, werden viele Ergebnisse der beiden SC _{α} -Techniken mit zunehmendem h_y gleichsinnig verändert. Daraus folgt, daß sowohl für die ω - als auch die ω' -Technik die Wahl des h_y -Parameters für ein spezifisches Modell noch die gleiche Bedeutung hat wie in der HMO-Methode.

Ein grundsätzlicher Unterschied der beiden Verfahren ergibt sich für die π -Elektronenverteilung. Nach der ω -Technik (und HMO-Methode) ist für alle untersuchten h_y stets $q_3 > q_2$, nach der ω' -Technik ($\omega = 1,4$; $\omega' = 0,93$) aber $q_2 > q_3$. Letztere Abstufung stimmt mit den Ergebnissen erweiterter SCF-Verfahren und den experimentellen Erfahrungen am Pyrrol und Furan überein^{25, 26}. Tab. 1 zeigt die Resultate.

Die π -Elektronendichten der ω' -Methode mit $h_y = 1,5$ sind denen der SCF-Methode von *Dahl und Hansen*²⁶, mit $h_y = 2$ denen der SCF-Methode von *Solony, Birss und Greenshields*²⁵ sehr ähnlich. Die bei der ω' -Technik auftretende Umkehr der π -Elektronendichteverteilung der α - und β -Positionen (ohne Zuhilfenahme von AIP!) beseitigt die im HMO- und ω -Verfahren am Pyrrol und Furan bestehenden Diskrepanzen zwischen $S_2^e > S_3^e$ bzw. $A_2^e < A_3^e$ und $q_3 > q_2$.

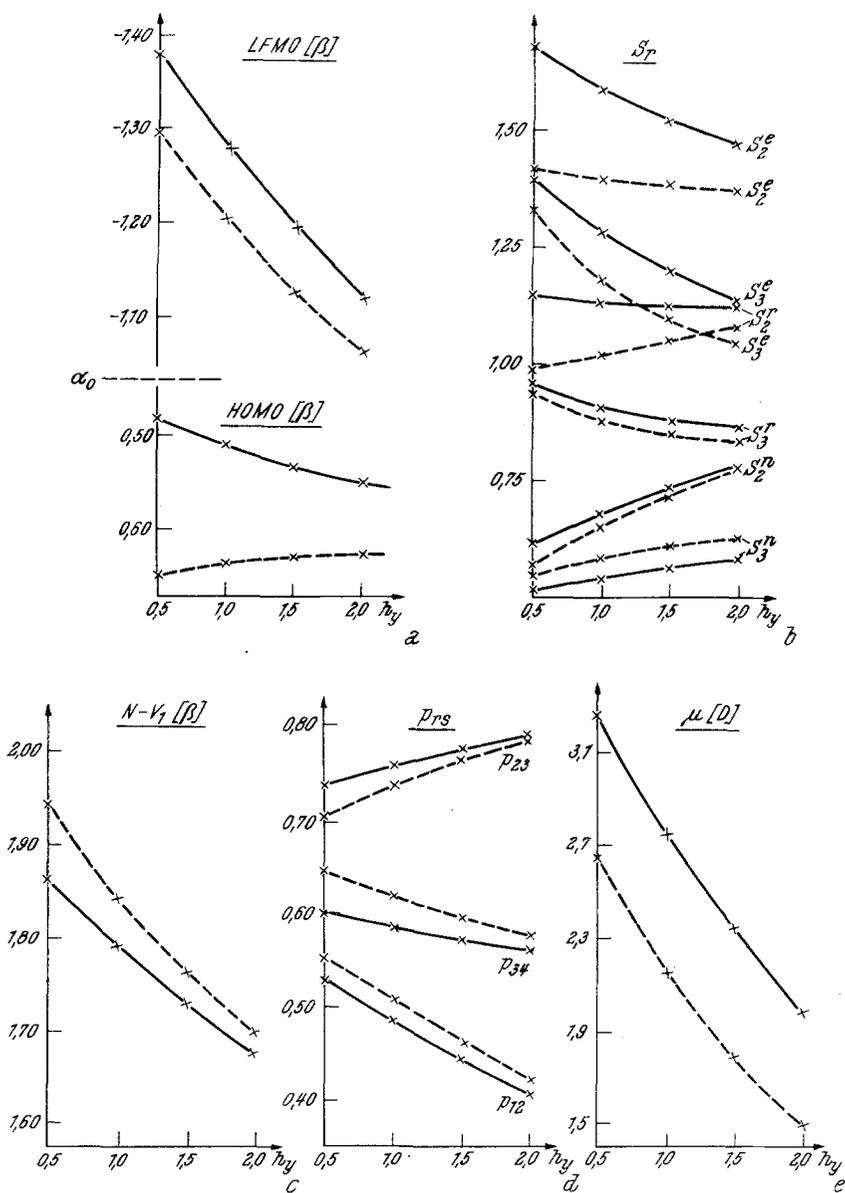
Mit dem Term $\sum_s (n_s - q_s^i) \omega' \beta_0$ berücksichtigt die ω' -Technik [Gl. (7)] die Ladungen benachbarter Atome zur Neuberechnung des *Coulomb*-integrals α_r^{i+1} . Sie stellt so den induktiven Feldeffekt in Rechnung und

²³ *J. Koutecky, J. Paldus und R. Zahradnik, J. chem. Physics* **36**, 3129 (1962).

²⁴ *C. Sandorfy, Bull. Soc. chim. France* **1949**, 615.

²⁵ *N. Solony, F. W. Birss und J. B. Greenshields, Canad. J. Chem.* **43**, 1569 (1965).

²⁶ *J. P. Dahl und A. E. Hansen, Theoret. chim. Acta [Berlin]* **1**, 199 (1963).

Abb. 2. Änderung einiger MO-Daten am 5-Ring-Heterocyclus als Funktion von h_y .— ω -Technik [$\omega = 1,4$; Gl. (6)]- - - ω' -Technik [$\omega = 1,4$; $\omega' = 0,93$; Gl. (7)]

ersetzt die problematische AIP-Technik in physikalisch begründeter Weise.

Unterschiede beobachtet man auch in den Änderungen der Grenzorbitale. Die Energie des „HOMO“ nimmt mit steigendem h_y in der ω -Technik ab, im ω' -Verfahren dagegen gering zu (Abb. 2 a). Da diese Energiegröße in direkter Beziehung zu den Ionisierungspotentialen steht, errechnet sich für die ω' - im Gegensatz zur ω -Methode eine geringe Ab-

Tabelle 1. π -Elektronendichten und Dipolmomente^a für 1 nach verschiedenen MO-Verfahren in Abhängigkeit von h_y

Methode	r	0,5	1,0	1,5		2,0 : h_y	
HMO	1	1,375	1,518	1,629		1,712	
	2	1,135	1,085	1,049	μ_π 3,12	1,024	μ_π 2,61
	3	1,178	1,156	1,137		1,120	
ω $\omega = 1,4$ [Gl. (6)]	1	1,574	1,649	1,712		1,763	
	2	1,083	1,062	1,045	μ_π 2,34	1,031	μ_π 1,99
	3	1,130	1,114	1,099		1,087	
ω' $\omega = 1,4$ $\omega' = 0,93$ [Gl. (7)]	1	1,483	1,593	1,678		1,744	
	2	1,204	1,154	1,115	μ_π 1,80	1,086	μ_π 1,50
	3	1,054	1,050	1,046		1,042	
SCF ²⁵	1			1,775 ^b		1,850 ^c	
	2	—	—	1,061	μ_π 1,53	1,040	μ_π 0,95
	3			1,052		1,035	
SCF ²⁶	1			1,612 ^b			
	2	—	—	1,167	μ_π 1,84		
	3			1,028			

^a $\mu_{\text{exp}}^{\text{Pyrrol}}$: 1,80 D²⁷; $\mu_{\sigma}^{\text{Pyrrol}}$ wird im allgemeinen als vernachlässigbar angesehen, vgl. z. B. *Brown* und *Heffernan*²⁸ und *Kier*²⁹; zur Berechnung der oben angegebenen Dipolmomente wurde die Geometrie des Pyrrols²² zugrunde gelegt, ^b Werte für Pyrrol, ^c Werte für Furan zum Vergleich.

nahme der IP vom Pyrrol zum Furan (vgl. *Solony, Birss* und *Green-shields*²⁵). N—V₁-Übergänge und Dipolmomente verlaufen nach beiden Methoden mit wachsendem h_y nahezu parallel (Abb. 2 c, e); die Entwicklung der Absolutwerte scheint jedoch für die ω' -Methode weiter verbessert. — Man kann den Schluß ziehen, daß die ω' -Technik auch für ein vorgegebenes h_y bessere Ergebnisse zeigt als die ω -Methode.

²⁷ *L. G. Wesson*, Tables of Electric Dipol Moments. Cambridge (Mass.), Technology Press, MIT 1948.

²⁸ *R. D. Brown* und *M. L. Heffernan*, Austral. J. Chem. **12**, 325 (1959).

²⁹ *L. B. Kier*, Tetrahedron Letters [London] **37**, 2373 (1965).

6-Ring-Heterocyclus

Der Einfluß der verschiedenen SC_α -Techniken ist hier naturgemäß geringer, da die Ladungsunterschiede wesentlich kleiner als im ent-

Tabelle 2. Änderung einiger MO-Daten bei verschiedenen SC_α -Techniken am 6-Ring-Heterocyclus ($h_y = 0,5$; Beispiel Pyridin)

Methode	LFMO [β]	HOMO [β]	$N-V_1$ [β]	μ_π [D] ^a	r	q_r	$\frac{P_{rs}}{s=r+1}$	S_r^e	S_r^n	S_r^r
HMO	1,000	— 0,841	1,841	1,09	1	1,195	0,654	—	—	—
					2	0,923	0,669	0,728	0,978	0,853
					3	1,004	0,665	0,832	0,832	0,832
					4	0,950	—	0,724	0,974	0,849
$\omega = 1,0$ Gl. (6)	1,026	— 0,860	1,886	0,83	1	1,130	0,661	—	—	—
					2	0,958	0,668	0,749	0,945	0,847
					3	0,991	0,666	0,805	0,862	0,834
					4	0,972	—	0,747	0,943	0,845
$\omega = 1,4$ Gl. (6)	1,032	— 0,866	1,898	0,75	1	1,115	0,662	—	—	—
					2	0,964	0,668	0,753	0,938	0,845
					3	0,990	0,666	0,801	0,868	0,834
					4	0,975	—	0,752	0,937	0,844
$\omega = 2$ Gl. (6)	1,039	— 0,873	1,912	0,66	1	1,098	0,663	—	—	—
					2	0,971	0,667	0,757	0,931	0,844
					3	0,990	0,666	0,796	0,873	0,835
					4	0,980	—	0,756	0,930	0,843
$\omega = 1,4$ $\omega' = 0,93$ Gl. (7)	1,018	— 0,864	1,881	0,63	1	1,200	0,653	—	—	—
					2	0,876	0,667	0,684	1,005	0,844
					3	1,064	0,665	0,867	0,792	0,830
					4	0,920	—	0,687	1,008	0,847

^a Zugrunde gelegte Geometrie, s. Text; μ_{exp} : 2.15 D³⁰; μ_σ : Abschätzung in der Lit. zu etwa 1,3 D³¹.

sprechenden 5-Ring sind. In Tab. 2 sind einige MO-Daten nach der ω -Technik [Gl. (6)] bei konstantem $h_y = 0,5$ (Beispiel Pyridin) und variiertem ω eingetragen. Tab. 2 enthält auch die Ergebnisse nach dem ω' -Verfahren ($\omega = 1,4$; $\omega' = 0,93$).

Die ω -Technik bewirkt wieder eine Ausglättung der π -Elektronendichten, die ω' -Methode dagegen erhöht mit den angegebenen Parametern die Unterschiede. Bei beiden Methoden nimmt das Dipolmoment ab (die Koordinaten sind aus der Strukturbestimmung des Pyridins von *Bak et al.*

³⁰ B. B. De More, W. S. Wilcox und J. H. Goldstein, J. chem. Physics **22**, 876 (1954).

³¹ H. F. Hamerka und A. M. Liquori, Molec. Phys. **1**, 9 (1958).

abgeleitet³²). Überschneidungen in den untersuchten MO-Daten treten nicht ein.

Herrn Prof. Dr. *M. Mühlstädt*, Direktor des Institutes für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, möchten wir unseren Dank für die große Unterstützung und Förderung bei der Durchführung dieser und der folgenden Arbeiten dieser Reihe aussprechen. Unser Dank gebührt auch Herrn Dipl.-Math. *B. Schöne*, Institut für maschinelle Rechentechnik der Karl-Marx-Universität Leipzig, für die Hilfe bei der Programmierung dieser SC-MO-Verfahren für einen ZRA-1.

³² *B. Bak, L. Hansen und J. Rastrup-Andersen, J. chem. Physics 22, 2013 (1954).*