

MO-Berechnungen an Heterocyclen, 2. Mitt.:

Die Anwendung verschiedener SC_{β} -Techniken auf pyrrol- und pyridinartige Heterocyclen

Von

D. Heidrich und **M. Scholz**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. September 1966)

Die Übertragung der von *Longuet-Higgins* und *Salem* entwickelten Beziehung zwischen β_{rs} und p_{rs} ergibt von allen untersuchten SC_{β} -HMO-Verfahren die besten Resultate. Die Abhängigkeit der MO-Daten von der Größe der Bindungsalternation (Iterationsparameter x) einerseits und des *Coulomb*-integrals des Heteroatoms andererseits wird studiert. Es zeigt sich, daß einige Ergebnisse wie Superdelokalierbarkeiten und Atomlokalisierungsenergien in kritischer Weise von diesen (bzw. einem dieser) Einflüssen abhängen. Berechnete Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Angaben. Dies ist ein direkter Hinweis auf die Möglichkeit der Verwendung einer einheitlichen Iterationsbeziehung für alle Bindungen.

The application of an iteration relation between β_{rs} and p_{rs} developed by *Longuet-Higgins* and *Salem* gives the best results of all investigated SC_{β} -HMO methods. The dependence of MO quantities from bond alternation (iteration parameter x) and the *Coulomb* integral of the heteroatom, respectively, is studied. It is shown, that the value of the iteration parameter x or (and) of the *Coulomb* integral critically influence some MO quantities such as atom localization energies and superdelocalizabilities. Calculated bond length are in fair agreement with experiment.

Einige Probleme der HMO-Berechnungen heterocyclischer Systeme wurden bereits in der 1. Mitt. dieser Reihe¹ angeführt. Die SC_{α} -Technik, die eine Iterationsbeziehung zwischen α_r und q_r zuläßt, ergibt in einigen MO-Daten eine wesentlich verbesserte Übereinstimmung mit experimentellen

¹ *M. Scholz* und *D. Heidrich*, *Mh. Chem.* **98** 254 (1967).

Befunden. Die Kombination mit geeigneten SC_{β} -Methoden sollte eine weitere Verbesserung bringen. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit zunächst die Einflüsse einiger SC_{β} -Methoden auf die Ergebnisse an heterocyclischen Systemen geprüft.

Die allgemeine Gleichung für eine Iterationsbeziehung zwischen den Resonanzintegralen β_{rs} und den Bindungsordnungen p_{rs} lautet:

$$M^{i+1}: \beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} f(p_{rs}^i) \equiv SC_{\beta} \quad (1)$$

Dabei bedeutet M^{i+1} hier die neue Matrix, die aus der i -ten Iteration entsprechend (1) erhalten wird (vgl. 1. Mitt.¹).

In den vorliegenden Berechnungen werden die Iterationen wie in der 1. Mitteilung dieser Reihe¹ bis zur Genauigkeit $(q_r^{i+1} - q_r^i) \leq 0,001$ fortgesetzt.

Für die Anwendung der Gl. (1) werden folgende, in der Literatur beschriebene Näherungsverfahren ausgewählt:

$$a) \quad \beta_{rs}^{i+1} = (1 + 0,5 p_{rs}^i) \beta_{rs} \quad (\text{Janssen und Sandström}^2) \quad (2)$$

$$b) \quad \beta_{rs}^{i+1} = (0,324 + 1,11 p_{rs}^i) \beta_0 \quad (\text{Rasch}^3) \quad (3)$$

$$c) \quad \beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \exp[-x(R_{rs}^i - 1,397 \text{ \AA})] \quad (4)$$

$$R_{rs}^i [\text{\AA}] = 1,517 \text{ \AA} - 0,180 p_{rs}^i \quad (5)$$

R_{rs} : C—C-Bindungslänge

1,397 \AA: C—C-Abstand in Benzol

Gl. (4) geht auf eine Arbeit von *Longuet-Higgins* und *Salem*⁴ zurück, welche sie zur Erklärung der Bindungsalternation in langkettigen Polyenen heranzogen. Sie wurde in der angegebenen Form von *Coulson* und *Golebiewski*⁵ mit $x = 2,683$ für aromatische Kohlenwasserstoffe benutzt. Ausgedehntere Untersuchungen ergaben mit $x = 4,0$ bessere Ergebnisse⁶. Bei Anwendung auf nichtalternierende Kohlenwasserstoffe wurde ein Wert von $x = 4,2$ vorgeschlagen⁷.

Ergebnisse und Diskussion

Die linearen β_{rs} — p_{rs} -Beziehungen (2) und (3) wurden am Pyrrol (1) und Pyridin (2) mit den angegebenen gebräuchlichen Heteroatomparametern untersucht.

² *M. J. Janssen* und *J. Sandström*, *Tetrahedron* [London] **20**, 2339 (1964).

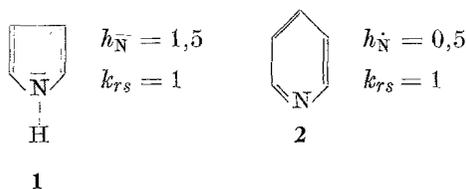
³ *G. Rasch*, *Z. Chem.* **5**, 463 (1965).

⁴ *H. C. Longuet-Higgins* und *L. Salem*, *Proc. Roy. Soc.* [London] **A 251**, 172 (1959).

⁵ *C. A. Coulson* und *A. Golebiewski*, *Proc. physic. Soc.* **78**, 1310 (1961).

⁶ *A. Golebiewski* und *J. Nowakowski*, *Acta physica polon.* **25**, 647 (1964).

⁷ *A. J. Sadlej*, *Acta physica polon.* **27**, 859 (1965).



Tab. 1 enthält zum Vergleich einige MO-Daten, die aus der HMO-Methode und diesen beiden SC_{β} -Techniken am Pyrrol erhalten wurden. Zusätzlich sind die Resultate nach (4) mit $x = 4,0$ eingetragen.

a) Die Anwendung der SC_{β} -Technik nach (2) ist problematisch. Sie führt, wenn man die in der HMO-Methode gebräuchlichen β_{rs} -Werte zugrunde legt, zu einer allgemeinen Überhöhung der Resonanzintegrale (für Benzol mit $p_{CC} = 0,667$ wird das neue Resonanzintegral $\beta_{CC} = 1,334 \beta_0$!).

Die Folge sind fehlerhafte Verschiebungen bestimmter MO-Daten. So nimmt das Dipolmoment μ_{π} entgegen allen anderen untersuchten SC_{β} -Vorschriften am Pyrrol zu. Dies steht auch im Gegensatz zu den Erwartungen aus dem Experiment. Die Bindungsordnungen zeigen nur geringe Änderungen gegenüber der HMO-Methode. Die Richtung der Veränderungen bleibt unklar.

Am Pyridin erhält man mit dieser SC_{β} -Technik (bei Verwendung der angegebenen Parameter) im Gegensatz zur Berechnung nach (4) und im Gegensatz zur Tatsache der geringen Bindungslängenunterschiede erhebliche Veränderungen von MO-Daten (so sinkt das Dipolmoment μ_{π} von 1,1 D [HMO] auf 0,8 D), obwohl die errechneten Bindungsordnungen p_{rs} gegenüber denen der HMO-Methode nahezu konst. bleiben. Somit können die Effekte nicht das Ergebnis einer SC_{β} -Behandlung, sondern hier nur das der willkürlichen Erhöhung der β_{rs} -Integrale auf $\approx 1,33 \beta_0$ durch die Iterationsvorschrift sein.

b) Die von *Rasch*³ angegebene Beziehung [Gl. (3)], die durch Approximation an Resonanzintegrale verschiedener Bindungstypen abgeleitet wurde, stellt so eine Durchschnittsbildung für die β_{rs} — p_{rs} -Korrelationen von Heteroatombindungen dar. Eine solche Ableitung liefert je nach Art und Zahl der berücksichtigten Bindungen einen für $p_{CC}^{\text{Benzol}} = 0,667$ etwas von β_0 abweichenden Wert (hier 1,064). Das ist keine wesentliche Differenz, da (3) für die in Betracht gezogenen verschiedenen Bindungstypen eine gleich gute Näherung darstellen soll. Aus diesen Gründen dürfte die Methode jedoch am besten für Verbindungen mit einem hohen Heteroatomanteil geeignet sein.

Die nach (3) erzielte Variation der Resonanzintegrale wird mit $h_N = 1,5$ (Pyrrol) zu hoch, so daß hier zu große Alternationen in den Bindungsordnungen auftreten. Die Tendenz der Änderungen entspricht jedoch im allgemeinen den Erwartungen.

Tabelle 1. MO-Daten verschiedener SC β -Methoden am Pyrrol

Verfahren	HOMO	LFMO (in β -Einheiten)	N-V ₁	$\mu_{\pi}[D]^a$	r	q_r	$\frac{p_{rs}}{s=r+1}$	R _{rs} ^b	\bar{S}_r^c	S _r ^c	S _r ^b	S _r ^a	A _r ^c
HMO	0,618	—	1,815	3,12	1	1,629	0,500	—	—	—	—	—	—
					2	1,049	0,754	—	0,478	1,306	0,735	1,020	2,066
					3	1,137	0,584	—	0,394	1,135	0,564	0,850	2,240
SC β Gl. (2)	0,879	—	2,533	3,40	1	1,586	0,519	—	—	—	—	—	—
					2	1,061	0,758	—	0,455	0,923	0,526	0,725	—
					3	1,145	0,568	—	0,406	0,873	0,415	0,644	—
SC β Gl. (3)	1,048	—	2,298	1,47	1	1,858	0,298	—	—	—	—	—	—
					2	0,997	0,920	—	0,514	1,046	0,779	0,912	—
					3	1,074	0,319	—	0,493	1,044	0,599	0,821	—
SC β Gl. (4) ($\alpha = 4$)	0,774	—	1,930	2,43	1	1,737	0,417	1,376	—	—	—	—	—
					2	1,017	0,836	1,367	0,479	1,034	0,768	0,901	1,802
					3	1,114	0,474	1,432	0,422	1,037	0,591	0,815	1,757

^a $\mu_{\text{exp.}} = 1,80 \text{ D}^{\text{e}}$; Geometrie nach Bak et al.⁸, vgl. Mitt. 1¹, Erläuterung zu Tab. I.

^b R_{rs}: Bindungslängen, vgl. Tab. 2. ^c \bar{S}_r : Freie Valenzen.

⁸ L. G. Wesson, Tables of Electric Dipol Moments. Cambridge (Mass.); Technology Press. MIT 1948.

⁹ B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, J. chem. Physics **24**, 720 (1956).

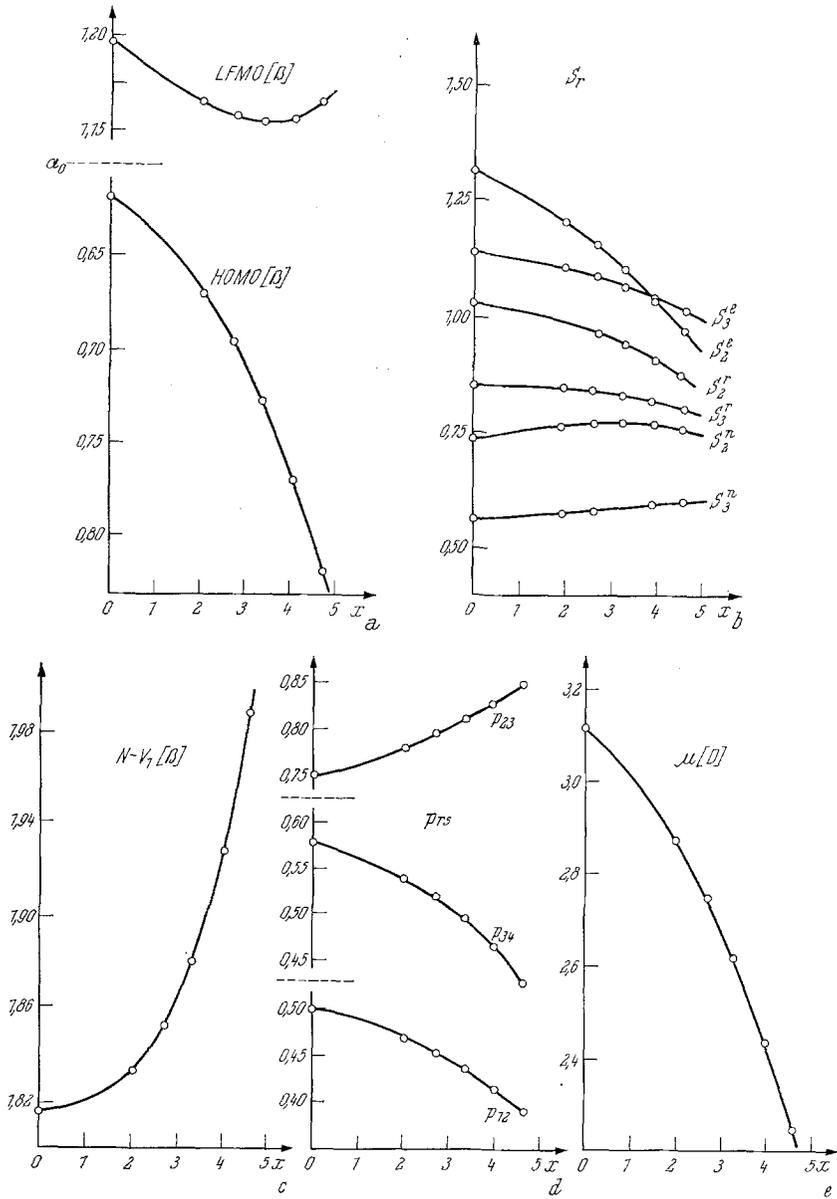


Abb. 1. Änderung einiger MO-Daten als Funktion von x [Gl. (6)] bei konstantem h_y ($h_y = 1,5$; Beispiel Pyrrol), $x = 2,0; 2,68; 3,8; 4,0$ und $4,6$

e) Eingehender haben wir die Anwendbarkeit der Gl. (4) und (5) untersucht, die in zusammengefaßter Form wie folgt geschrieben werden können:

$$\beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \exp [-x (0,120 - 0,180 p_{rs}^i)]. \quad (6)$$

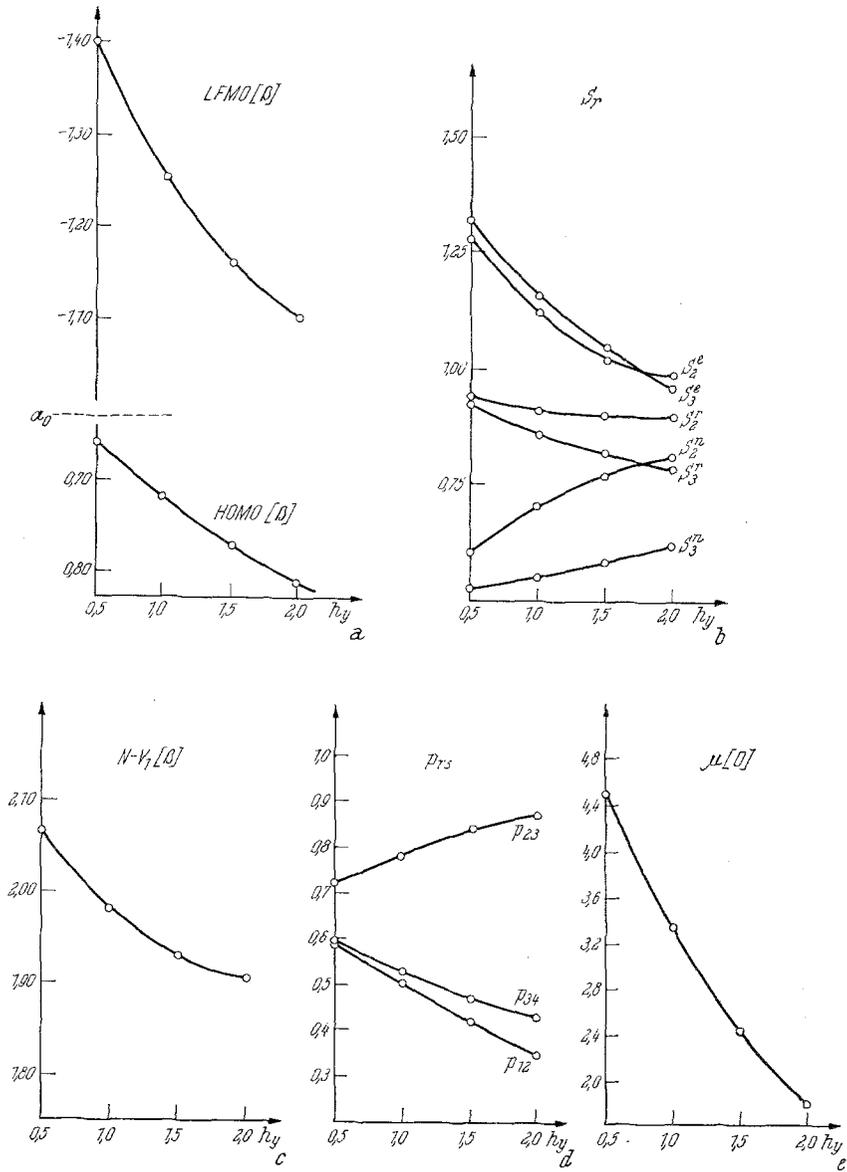


Abb. 2. Änderung einiger MO-Angaben am 5-Ring-Heterocyclen als Funktion von h_y in der $SC\beta$ -Technik nach (6) mit $\alpha = 4$

Ihre Anwendung auf Heterobindungen erfordert die Kenntnis und Berücksichtigung der betreffenden $\beta_{rs}-p_{rs}$ -Beziehungen. Wir legen in erster Näherung für diese die an C—C-Bindungen gültigen Iterationsbeziehungen zugrunde. Die Wahl von β_{rs} in der Ausgangsmatrix beeinflusst dann während

aller Iterationscyclen die neuen β_{rs} -Integrale und kann somit als Korrektur für Heterobindungen gegenüber C—C-Bindungen benutzt werden. Die Brauchbarkeit der Näherung zeigen die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse.

In (4) bzw. (6) reguliert der Faktor x die Stärke der β_{rs} -Alternation in Abhängigkeit von den Bindungsordnungen. Er ist damit formal vergleichbar mit dem Proportionalitätsfaktor ω in der SC_α -Technik, der die Variation der *Coulomb*integrale bestimmt. Die Größe von x ist nach (5) durch Anpassung an experimentelle Bindungslängen abschätzbar. Die Bedeutung dieser SC_β -Technik für zahlreiche MO-Daten wurde am 5-Ring-

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) für Pyrrol und Furan; $x = 4,0$ [Gl. (6)]

Verbindung	Bindung	p_{rs}	R_{rs}^a , ber.	R_{rs} , exp. ⁹
Pyrrol	1—2	0,417	1,376	1,383
	2—3	0,836	1,367	1,371
	3—4	0,474	1,432	1,429
Furan	1—2	0,345	—	1,371
	2—3	0,871	1,360	1,354
	3—4	0,432	1,439	1,440

^a R_{rs} : Bindungslängen, Erläuterungen im Text.

Heterocyclus (vgl. 1) und Pyridin (2) untersucht. Die Ergebnisse für den 5-Ring-Heterocyclus sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

Mit wachsendem x wird die Energie des „HOMO“ erniedrigt (Abb. 1 a). Die Energie des „LFMO“ durchläuft ein Minimum, wird aber im ganzen nicht wesentlich verändert. Die Folge ist eine Zunahme der Energie des N—V₁-Übergangs. Von besonderem Interesse sind Änderungen in den Aussagen der dynamischen Reaktivitätsindices, den Superdelokalierbarkeiten S_r^e , S_r^n , S_r^r und den elektrophilen Atomlokalisierungsenergien A_r^e . Während für $x < 4$ die elektrophile Superdelokalierbarkeit den elektrophilen Angriff an Position 2 erwarten läßt, wechselt die Voraussage für $x > 4$ nach Position 3 (Abb. 1 b). Weitere Überschneidungen treten in dem untersuchten Parameterbereich nicht auf. — Die Atomlokalisierungsenergien A_r^e zeigen eine Umkehr der Reaktivitätsvoraussage der Positionen 2 und 3 bei $x \approx 3,3$. Für $x > 3,3$ wird die Position 3 gegenüber 2 bevorzugt. Schließlich führt dieses SC_β -Verfahren zu einer beträchtlichen Erniedrigung des π -Dipolmoments (vgl. Tab. 1 und Abb. 1 e). In Abb. 2 ist die Abhängigkeit einiger MO-Daten des 5-Ring-Heterocyclus vom *Coulomb*-integral bei konstantem x [$x = 4$; Gl. (6)] graphisch dargestellt.

Hier zeigen sich im allgemeinen ähnliche Tendenzen wie in den analogen Korrelationen der ω -Technik (vgl. 1. Mitt.¹, Abb. 2). Interessant ist der Wechsel der Rangfolge der elektrophilen Superdelokalierbarkeiten S_2^e

Tabelle 3. SC_β-Behandlung [Gl. (6)] des Pyridins

Verfahren	HOMO	LUMO	N-V _i	μ _π [D] ^a	r	q _r	$\frac{p_{rs}}{s=r+1}$	R _{rs} ^b	\bar{v}_r	S _r ^c	S _r ^d	S _r ^e
HMO	1,000	— 0,841	1,841	1,09	1	1,195	0,654	—	—	—	—	—
					2	0,923	0,669	0,409	0,728	0,853		
					3	1,004	0,665	0,398	0,832	0,832		
					4	0,950	—	0,402	0,724	0,849		
SC _β [Gl. (6)] x = 4,0	1,003	— 0,831	1,834	1,11	1	1,197	0,653	1,335	—	—	—	—
					2	0,922	0,671	0,408	0,728	0,856		
					3	1,005	0,664	0,397	0,831	0,831		
					4	0,949	—	0,404	0,725	0,854		

^a μ_{exp} 2,15 D⁺; vgl. Mittl. 1, Erläuterung zu Tab. 2^a.^b R_{rs}: Bindungslängen; exper. Werte nach *Balz et al.*¹²: N₁-C₂: 1,340 Å; C₂-C₃: 1,390 Å; C₃-C₄: 1,400 Å.* B. De More, W. S. Wilcox und J. H. Goldstein, *J. chem. Physics* **22**, 876 (1954).

und S_3^e mit steigendem h_y . Für $h_y > 1,7$ wird Position 2 als reaktivste berechnet. Dies stimmt mit der eindeutigeren C_2 -Reaktivität des Furans gegenüber Pyrrol überein. Bei $h_y < 1,7$ gilt $S_3^e > S_2^e$; die Unterschiede sind jedoch gering (Abb. 2 b).

Als ein direktes Kriterium für eine erfolgreiche SC_β -Behandlung kann die Güte der berechneten Bindungslängen gelten. Tab. 2 vergleicht die für Pyrrol ($h_y = 1,5$) und Furan ($h_y = 2$) erhaltenen Bindungslängen mit experimentellen Angaben.

Bei den C—C-Bindungslängen [nach (5)] in Pyrrol und Furan findet sich sehr gute Übereinstimmung. Die Abstufung der Bindungsordnungen der Heterobindungen dieser beiden Verbindungen ist mit Ergebnissen von SCF-Berechnungen vergleichbar^{10, 11}. Die Berechnung der C—N-Bindungslängen am Pyrrol und Pyridin ergibt nach $R_{CN} = 1,448 - 0,173 p_{CN}$ ¹² (vgl. auch Ergebnisse am Pyridin, Tab. 3) gute Übereinstimmung mit dem Experiment (für die C—O-Bindung fehlen noch verlässliche Angaben).

Die Abweichungen, die sich aus der Verwendung einheitlicher Iterationsbeziehungen nach (6) für die Heterobindungen ergeben, liegen offensichtlich in der Fehlergrenze der Heteroparameter und werden von diesen absorbiert.

Die Anwendung des beschriebenen SC_β -Verfahrens [Gl. (6)] am Pyridin bringt keine wesentlichen Verschiebungen von MO-Daten gegenüber der HMO-Methode, was in voller Übereinstimmung mit der Tatsache steht, daß Pyridin nur geringe Unterschiede in den Bindungslängen aufweist¹³. Hier scheint eine SC_α -Behandlung für die meisten Zwecke ausreichend. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Unsere Untersuchungen zeigen aber auch, mit welcher Vorsicht Ergebnisse von einfachen HMO- oder SC_α - bzw. SC_β -HMO (SC LCAO MO)-Verfahren bei Heterocyclen zu bewerten sind. Inwieweit unsere an zwei Stammverbindungen erhaltenen Ergebnisse zu verallgemeinern sind, wird zur Zeit an einer größeren Anzahl Modellsubstanzen geprüft.

¹⁰ J. P. Dahl und A. E. Hansen, Theoret. chim. Acta [Berlin] **1**, 199 (1963).

¹¹ N. Solony, F. W. Birss und J. B. Greenshields, Canad. J. Chem. **43**, 1569 (1965).

¹² J. Nowakowski, Roczniki Chemii [Ann. Soc. chim. Polonorum] **39**, 1877 (1965).

¹³ B. Bak, L. Hansen und J. Rastrup-Andersen, J. chem. Physics **22**, 2013 (1954).