

MO-Berechnungen an Heterocyclen, 3. Mitt.¹:

Theoretische Untersuchung zur Anwendung kombinierter
SC _{α} , _{β} -HMO-Verfahren auf Heterocyclen

Von

M. Scholz und D. Heidrich

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1967)

Vorliegende Arbeit untersucht die Kombinationen verschiedener SC _{α} - und SC _{β} -Methoden bei der Berechnung von Heterocyclen. Es werden Beziehungen zwischen SC-HMO- und SCF-Methoden aufgezeigt. Die Anwendbarkeit von induktiven Hilfsparametern (AIP) in der einfachen HMO-Methode wird in diesem Zusammenhang kritisch untersucht. Schließlich wird der Verlauf der Iterationszyklen in bezug auf Erreichung von Konvergenz sowie Rechenkontrollen diskutiert.

This paper examines combinations of different SC _{α} - and SC _{β} -HMO methods with calculations of heterocycles.

Relations between SC-HMO and SCF methods are shown. In this connection the applicability of Auxiliary Inductive Parameters (AIP) in the simple HMO method is critically studied. Finally the course of the iteration cycles with respect of obtaining convergence and controls of calculation are discussed.

In den vorangegangenen Mitteilungen wurden SC—LCAO—MO-Verfahren (*Hückelsche* Näherung) an Verbindungen vom Pyrrol- und Pyridintyp unter Berücksichtigung verschiedener Iterationsbeziehungen einmal zwischen α_r und q_r (SC _{α}) und zum anderen zwischen β_{rs} und p_{rs} (SC _{β}) geprüft^{1, 2}.

¹ 2. Mitt.: D. Heidrich und M. Scholz, Mh. Chem. **98**, 264 (1967).

² M. Scholz und D. Heidrich, Mh. Chem. **98**, 254 (1967).

Die geeignetsten Methoden dieser Untersuchungen sollten kombiniert ($SC_{\alpha, \beta}$) eine umfassendere Beschreibung der π -Elektronensysteme von Heterocyclen liefern.

Im $SC_{\alpha, \beta}$ -Verfahren werden die Matrixelemente für die $(i + 1)$ -te Iteration (H^{i+1}) aus den Ergebnissen der i -ten Iteration durch folgende Beziehungen allgemein dargestellt:

$$H^{i+1}: \alpha_r^{i+1}, \beta_{rs}^{i+1} \equiv SC_{\alpha, \beta} \quad (1)$$

$$\text{wobei} \quad \alpha_r^{i+1} = \alpha_r + f(q_{rs}^i) \quad (\equiv SC_{\alpha^2}) \quad (2)$$

$$\text{und} \quad \beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} + f(p_{rs}^i) \quad (\equiv SC_{\beta^1}) \quad (3)$$

zu setzen ist.

1. Theoretische Grundlagen

1.1. Die SC_{α} -Verfahren

Wir verwendeten in der SC_{α} -Technik das ω -Verfahren

$$\alpha_r^{i+1} = \alpha_r + (n_r - q_r^i) \omega \beta_0 \quad (4)$$

und übertrugen das von *Streitwieser*³ an nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen erprobte ω' -Verfahren auf Heterocyclen²:

$$\alpha_r^{i+1} = \alpha_r + (n_r - q_r^i) \omega \beta_0 + \sum_s (n_s - q_s^i) \omega' \beta_0 \quad (5)$$

s : Nachbaratome von r .

*Kuhn*⁴ hatte mittels eines einfachen elektrostatischen Modells das Verhältnis $\omega' = 2/3 \omega$ abgeschätzt. *Streitwieser*³ schlug als absolute Werte für ω und ω' im Hinblick auf Elektronenverteilung und Dipolmoment am Azulen 1,4 und 0,93 vor. Die Berücksichtigung der Nachbarpotentiale nach Gl. (5) ergab neue Aspekte in der Behandlung von 5-Ring-Heterocyclen². Im einfachen ω -Verfahren kann die erhöhte Wahl des ω -Parameters in bezug auf einige MO-Daten vernachlässigte Effekte wie etwa Nachbarinflüsse, Variation der Resonanzintegrale mit der Bindungslänge bzw. -ordnung u. ä. aufnehmen (vgl.²). Es ist zu erwarten, daß bei Verfeinerung des Verfahrens unter Einbeziehung der ω' - und SC_{β} -Methodik die ω - und ω' -Parameter überprüft werden müssen.

Für das einfache ω -Verfahren wurde bei dem Vergleich mit der F -Matrix des *Poleschen* Verfahrens ein ω -Parameter von $\approx 1,3$ für C-Atome errechnet⁵.

³ *A. Streitwieser, Jr., A. Heller und M. Feldman, J. physic. Chem.* **68**, 1224 (1964).

⁴ *H. Kuhn, Tetrahedron [London]* **19**, Suppl. 2; 88, 389, 437 (1963).

⁵ *N. C. Baird und M. A. Whitehead, Canad. J. Chem.* **44**, 1933 (1966).

Dieser Wert stimmt mit dem von *Streitwieser*⁶ u. a. empirisch ermittelten $\omega = 1,4$ gut überein.

In den Methoden mit Berücksichtigung von Nachbarladungen (ω' , ω'' . . . Verfahren; vgl. Terme der *Popleschen F*-Matrix, Abschnitt 1.3) kann man zwei Extrema der Parameterwahl diskutieren, die die empirisch zu ermittelnden Parameter eingrenzen sollten:

a) Für die hinzukommenden Terme werden die Parameter ω' und ω'' etc. unter Berücksichtigung klassischer elektrostatischer Wechselwirkungen zum Wert $\omega \approx 1,4$ gewählt* oder

b) diese Proportionen werden zu einem in bestimmtem Maße verkleinerten ω -Parameter gesucht (vgl. die anschließende Betrachtung). Für organische Ionen (z. B. der σ -Komplex in der elektrophilen Substitution) lassen sich Beziehungen zwischen der Summe der Coulombintegrale (Spur der Matrix χ)** und den ω -Parametern herstellen, welche die Bedeutung letzterer zu charakterisieren vermögen. In der einfachen ω -Technik gilt so bei Hetero-Verbindungen am Beispiel eines positiven Ions (vgl. Anhang)

$$\text{Sp}_+^i = \sum_r h_r^i = \sum_Y h_Y + \omega. \quad (6)$$

Sp_+^i : Spur der Matrix für Kationen.

i : Zahl der Iterationen, $i = 1, 2 \dots n_{SC}$

h_Y : Korrektur der Coulombintegrale von Heteroatomen.

h_r^i : Korrektur des Coulombintegrals für das Atom r in der Matrix der i -ten Iteration.

Im ω' -Verfahren ergibt sich für ein unsubstituiertes monocyclisches Ion hingegen

$$\text{Sp}_+^i = \sum_r h_r^i = \sum_Y h_Y + \omega_u + 2\omega', \quad (7)$$

worin die ω -Parameter zur Unterscheidung vom Parameter der einfachen Methode mit ω_u bezeichnet sind. Es ist in diesen Gleichungen die bekannte Tatsache quantitativ erfaßt, daß die ω -Techniken die Bindungsenergie eines Kations gegenüber der HMO-Methode erhöhen, da die durch die Überschußladungen ($n_r - q_r$) erhöhten effektiven Kernladungen in die Neuberechnung der Coulombintegrale eingehen. Wie aus (7) ersichtlich ist, erfährt die Summe der Coulombintegrale von Ionen im ω' -Verfahren gegenüber der einfachen Methode durch die Hinzunahme von ω' -Termen eine Erhöhung um $2\omega'$. Der

* Dies folgt aus den rechnerischen Abschätzungen von *Baird* und *Whitehead*⁵, die für $\omega \approx 1,4$ keine durchschnittliche Berücksichtigung benachbarter Kernfelder beim Vergleich mit dem *Popleschen* Verfahren erkennen.

** Die Korrekturglieder h_Y bzw. h_r^i (vgl. Anhang) zu den Coulombintegralen α_0 ergeben summiert die Spur der Matrix ($\text{Sp} = \sum_Y h_Y$ bzw. $\sum_r h_r^i$), die aus der Säkulardeterminante durch Fortlassen der x entsteht (charakteristische Gl. $|\chi - x\varepsilon|c = 0$; $x = \frac{\alpha_0 - E}{\beta_0}$).

⁶ A. *Streitwieser*, Jr., „MO Theory for Organic Chemists“; Wiley, London-New York 1961.

Effekt ist in dieser Sicht mit der Erhöhung des ω -Parameters in der einfachen ω -Methode vergleichbar. Hier liegt auch die Ursache für errechnete negative Kationen-Lokalisierungsenergien*.

Um im ω' -Verfahren die Parameter ω und ω' nach kleineren Werten [vgl. oben unter b)] abzugrenzen (hier unter Beibehaltung des *Kuhnschen* Verhältnisses $\omega' = 2/3 \omega$), bestimmten wir sie unter der Maßgabe, daß die Spur der Matrix eines organischen Ions mit der Spur jener Matrix übereinstimmen soll, welche mittels der einfachen ω -Technik ($\omega = 1,4$) erhalten wird. $\omega = 1,4$ hat sich sowohl in der einfachen ω -Technik in bezug auf die Berechnung verschiedener MO-Daten als auch in Kombination mit SC_β -Verfahren gut bewährt. Nimmt man diesen Wert in Gl. (6) als Standard und kombiniert mit (7), so wird

$$\omega_u + 2 \omega_{u'} = 1,4 \quad (8)$$

und mit $\omega' = 2/3$ errechnet sich $\omega = 0,6$ und $\omega' = 0,4$ **.

In unseren Berechnungen von Heterocyclen ist zu beachten, daß wir es mit einem Durchschnittswert von ω , der für alle Atome gilt, zu tun haben.

Wir fanden zahlreiche Hinweise an einfachen Heterocyclen (zu starke Abnahme der Dipolmomente⁷, Überschätzung der π -Elektronendichten in den α -Stellungen, z. B. am Indolizin⁸, und zunehmende Alternation der Ladungen an Heterocyclen vom Pyridintyp⁷ und organischen Ionen⁸), die zeigen, daß die von *Streitwieser* an nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen vorgeschlagenen Parameter $\omega = 1,4$ und $\omega' = 0,93$ bei Heterocyclen und organischen Ionen, wo größere Ladungen auftreten, modifiziert werden müssen.

Ergebnisse von Parametervariationen werden in der folgenden 4. Mitt. angegeben.

1.2. Das SC_β -Verfahren

In der SC_β -Technik übertrugen wir u. a. die Beziehung von *Longuet-Higgins* und *Salem*⁹ in der Anwendung von *Coulson* und *Golebiewski*¹⁰

* Die Kationen-Lokalisierungsenergie ergibt sich aus der Differenz zwischen der π -Bindungsenergie des Grundzustandes $n \alpha + M \beta$ und der des positiv geladenen σ -Komplexes $(n - 2) \alpha + M^+ \beta$ zu $(M - M^+) \beta + 2 \alpha$. *Streitwieser*⁶ definierte die Kationen-Lokalisierungsenergie mit $L_r^+ = M - M^+$ als dimensionslose Zahl. Diese Definition liegt auch unseren Angaben zugrunde ($L_r^+ \equiv A_r^e$ usw.).

** Unsere Betrachtungen gelten in gleicher Weise für die entsprechenden Kohlenwasserstoffe. In den Gl. (6) und (7) entfällt für diesen Spezialfall der Term $\sum h_{\gamma}$.

⁷ D. Heidrich und M. Scholz, in Vorbereitung.

⁸ C. Weiss, W. Engewald und M. Scholz, in Vorbereitung.

⁹ H. C. Longuet-Higgins und L. Salem, Proc. Roy. Soc. [London] A 251, 172 (1959).

¹⁰ C. A. Coulson und A. Golebiewski, Proc. physic. Soc. 78, 1310 (1961).

(vgl. 2. Mitt.¹⁾ auf Heteroatomverbindungen. Allgemein soll für ein System mit Heteroatomen gelten:

$$\beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \exp [x (R_0 - R_{rs}^i)] \quad (9)$$

$$R_{rs}^i [\text{Å}] = R_e [\text{Å}] - a p_{rs}^i \quad (10)$$

$$R_0 [\text{Å}] = R_e [\text{Å}] - 0,667 a \quad (11)$$

Hier bedeutet R_e die entsprechende sp^2 — sp^2 -Einzelbindungslänge in Å ($p_{rs} = 0$). R_0 in (11) entspricht dem Funktionswert von (10) an der Stelle $p_{rs} = 0,667$ (p_{CC}^{Benzol}) und liefert beispielsweise für C—C-Bindungen die „aromatische“ Doppelbindungslänge von 1,397 Å. Mit (9) erhält man in diesem Falle $\beta_{CC}^{i+1} = \beta_{CC} = \beta_0$. Es wird die zusätzliche Annahme gemacht, daß (11) auch für C—N-Bindungen gilt. Die Möglichkeit der Verwendung einer einheitlichen Iterationsbeziehung wird dann weiter durch folgende Überlegung deutlich: Nach Kombination von (10) und (11) mit (9) ergibt sich

$$\beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \exp [ax (p_{rs}^i - 0,667)]. \quad (12)$$

In der Iterationsgleichung (12) steht im Exponenten mit a [vgl. Gl. (11)] eine Konstante, die den Unterschied zwischen der C—C- und einer Heterobindung repräsentiert*. In ihr spiegelt sich der Einfluß der unterschiedlichen Größe der Kraftkonstanten der Bindungen r — s wider.

Verschiedene Heterobindungen lassen jedoch in guter Näherung eine Vernachlässigung dieser Unterschiede zu, so gilt mit (10) für die C—C.¹⁰ und die C—N-Bindung¹¹

$$R_{CC} = 1,517 [\text{Å}] - 0,180 p_{CC} \quad (13)$$

$$R_{CN} = 1,448 [\text{Å}] - 0,173 p_{CN} \quad (14)$$

1,517 [Å] : sp^2 — sp^2 -C—C-Einfachbindung

1,448 [Å] : sp^2 — sp^2 -C—N-Einfachbindung.

Dort, wo dies nicht mehr vertretbar erscheinen sollte, besteht durch geeignete Wahl von β_{rs} [Gl. (12)] die Möglichkeit einer Korrektur.

Das ist natürlich vor allem dann der Fall, wenn der Einfluß des Heteroatoms Y nicht mehr allein durch die Korrektur des Coulombintegrals beschrieben werden kann.

Trotz der Verwendung einer einheitlichen Iterationsbeziehung ist eine Berechnung der Bindungslängen von Heterobindungen mit den spezifischen R_{rs} — p_{rs} -Beziehungen möglich, ja ihre Verwendung kann als Kriterium für die Güte der verwendeten Parameter betrachtet werden.

* x wird in dieser einfachen Methodik am besten als Konstante für alle Bindungen vorgegeben (vgl. Gebrauch von ω für unterschiedliche Atome).

¹¹ J. Nowakowski, Roczniki Chemii [Ann. Soc. chim. Polonorum] **39**, 1877 (1965).

1.3. Die $SC_{\alpha, \beta}$ -Methoden als geeignete Näherungen an SCF-Verfahren

Für die Kombination von SC_{α} - und SC_{β} -Methoden wurden von uns die folgenden Iterationsbeziehungen benutzt:

$$H_{rr}^{i+1}: \alpha_r^{i+1} = \alpha_r + (n_r - q_r^i) \omega \beta_0 \quad \left. \vphantom{H_{rr}^{i+1}} \right\} \text{A} \quad (4)$$

$$H_{rs}^{i+1}: \beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \exp[x(0,180 p_{rs}^i - 0,120)] \quad \left. \vphantom{H_{rs}^{i+1}} \right\} \text{A} \quad (15)$$

$$H_{rr}^{i+1}: \alpha_r^{i+1} = \alpha_r + (n_r - q_r^i) \omega \beta_0 + \sum_s (n_s - q_s^i) \omega' \beta_0 \quad \left. \vphantom{H_{rr}^{i+1}} \right\} \text{B} \quad (5)$$

$$H_{rs}^{i+1}: \beta_{rs}^{i+1} = \beta_{rs} \exp[x(0,180 p_{rs}^i - 0,120)] \quad \left. \vphantom{H_{rs}^{i+1}} \right\} \text{B} \quad (15)$$

Die F -Matrix des Popleschen Verfahrens^{12, 13} hat folgendes Aussehen:

$$F_{rr} = I_r + 1/2 q_r \gamma_{rr} + \sum_{s \neq r} (q_s - n_s) \gamma_{rs} \quad (16)$$

und

$$F_{rs} = \beta_{rs}^c - 1/2 p_{rs} \gamma_{rs} \quad (17)$$

für die diagonalen bzw. nichtdiagonalen Elemente.

I_r ist etwa dem Ionisierungspotential des sp^2 -hybridisierten Atoms r gleichzusetzen; β_{rs}^c ist eine Konstante für gleiche Atome und gleiche Bindungslängen (formell sind diese beiden Größen also mit den α - und β -Integralen der einfachen Hückelmethode vergleichbar, letztere sind allerdings Matrixelemente eines nicht explicit definierten Eielektronen-Hamiltonoperators) und γ_{rs} sind Elektronenabstoßungsintegrale vom Typ $\langle rr | rr \rangle$ und $\langle rr | ss \rangle$.

1.3.1. Das ω -Verfahren [Gl. (4)] ist als 1. Näherung an die Poplesche Diagonalmatrix bekannt^{14, 13, *}

Vernachlässigt man nämlich die Einflüsse der Elektronenabstoßungsintegrale γ_{rs} ($r \neq s$), so reduziert sich (16) auf (18)

$$F'_{rr} = I_r + 1/2 q_r \gamma_{rr} \quad (18)$$

und liefert einen der ω -Technik [Gl. (4)] äquivalenten Ausdruck

$$H_{rr} = (\alpha_r + n_r \omega \beta_0) - q_r \omega \beta_0,$$

wobei $1/2 \gamma_{rr}$ hier $-\omega \beta_0$ entspricht. Diese Näherung führt zu einer Vernachlässigung des Einflusses von Nachbarladungen [Gl. (16); letzter Term].

* Kürzlich diskutierten Baird und Whitehead⁵ quantitative Beziehungen der ω -Technik zur Popleschen Diagonalmatrix.

¹² J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953), weitere Lit. s. ¹³.

¹³ Vgl. z. B. J. N. Murrell, S. F. A. Kettle und J. M. Tedder, „Valence Theory“, Wiley; London-New York-Sidney 1965.

¹⁴ A. Streitwieser, Jr., J. Amer. chem. Soc. **82**, 4123 (1960).

Eine 2. Näherung ist die Berücksichtigung der Ladungen der direkten Nachbarn (s gibt jetzt die direkt gebundenen Nachbaratome an):

Gl. (16) geht dann über in

$$F'_{rr} = I_r + 1/2 q_r \gamma_{rr} + \sum_s (q_s - n_s) \gamma_{rs} \quad (19)$$

und entspricht Gl. (5) mit

$$H_{rr} = (\alpha_r + n_r \omega \beta_0) - q_r \omega \beta_0 + \sum_s (n_s - q_s) \omega' \beta_0.$$

Der Vergleich zeigt, daß man die ω' -Technik als eine solche 2. Näherung an die Diagonalelemente der Popleschen F -Matrix auffassen kann¹⁴.

Es ist ersichtlich, daß ω und ω' zu dem Verhältnis der Elektronenabstoßungsterme γ_{rr} und γ_{rs} in Beziehung stehen. Mit der klassischen elektrostatischen Vorstellung wird klar, daß die Abstoßung der Ladungen, die durch die Distanz $r-s$ getrennt sind, geringer ist ($\omega' < \omega$). Die Gleichungen machen weiter deutlich, daß ω für Heteroatome andere Werte hat als für C-Atome (da in der Regel $\gamma_{CC} \neq \gamma_{XX}$). Eine geeignete Wahl der empirischen Parameter kann diese Unterschiede jedoch teilweise aufnehmen.

1.3.2 Die SC_{β} -Verfahren kann man analog als Näherungen an die nicht-diagonalen Elemente der Popleschen F -Matrix auffassen

Die angegebene Näherung ($\gamma_{rs} = 0$; $r \neq s$) ergibt mit

$$F_{rs} = \beta_{rs}^c \quad (20)$$

die HMO-Näherung.

Die Approximation (γ_{rs} wird außer für $r = s$ auch für gebundene $r - s$ berücksichtigt) liefert:

$$F'_{rs} = \beta_{rs}^c - 1/2 p_{rs} \gamma_{rs}, \quad (21)$$

worin β_{rs}^c noch eine Funktion der Bindungslängen (bzw. Bindungsordnungen) ist. Die Berücksichtigung dieses Effekts erfolgt in „SCF-Methoden mit variablen β “¹⁵ und ist eine Erweiterung des Popleschen Verfahrens (ebenso wie I_r als eine Funktion von q_r aufgefaßt werden kann, vgl. VESCF¹⁶).

Die Erfahrung zeigt, daß es im Popleschen SCF-Verfahren (und dann sicher im einfachen SC-Verfahren) meist ausreicht, in den diagonalen (F_{rr}) und nichtdiagonalen Matrixelementen (F_{rs}) einen Term der Abhängigkeit von q_r bzw. p_{rs} zu berücksichtigen. Im vereinfachten Formalis-

¹⁵ Vgl. z. B. K. Nishimoto und L. S. Forster, Theor. chim. Acta [Berl.] **4**, 155 (1966).

¹⁶ R. D. Brown und M. L. Heffernan, Trans. Faraday Soc. **54**, 757 (1958).

mus des SC-Verfahrens läßt sich für die nichtdiagonalen Matrixelemente die Beziehung von *Longuet-Higgins* und *Salem* (vgl.¹⁰) besonders gut verwenden, da hier die Korrektur von β_{rs} durch p_{rs} in Termen von β_0 ausgedrückt werden kann.

1.4. Zur Frage der induktiven Hilfsparameter (AIP-Technik)*

Die ω' -Technik zeigt den Einfluß der „direkten“ Nachbareffekte auf die Ergebnisse von MO-Berechnungen gegenüber den einfacheren MO-Verfahren. Die Herausarbeitung der Bedeutung dieser Effekte an Heterocyclen ist ein Gegenstand unserer Arbeiten. Dabei wird die Frage der Berechtigung der sog. „Auxiliary inductive parameters“ (AIP) aufgeworfen.

Diese Parameter sind definiert

$$\alpha_{C(Y)} = \alpha_0 + h' \beta_0, \quad (22)$$

wenn Y ein Heteroatom darstellt, und wir uns nur für benachbarte C-Atome interessieren. Sie werden häufig in einfachen *Hückel*-Berechnungen, aber auch im ω -Verfahren verwendet.

Die diskutierten Parameter wurden ursprünglich von *Wheland* und *Pauling*¹⁷ zur Verbesserung des HMO-Modells für Heterocyclen eingeführt, um dem σ -induktiven Effekt¹⁸ des Heteroatoms durch Erhöhung der Coulombintegrale der benachbarten C-Atome Rechnung zu tragen.

Damit wird z. B. eine Erhöhung der π -Elektronendichten der α - gegenüber der β -Stellung im Pyrrol erreicht.

Es existieren eine große Anzahl von Arbeiten über Ausdehnung (längs der Kohlenstoffkette) und Größe solcher AIP.

Das Konzept wurde jedoch in neuerer Zeit prinzipiell kritisiert¹⁹. *Brown*²⁰ sieht eine Berechtigung der AIP in der SCF-Matrix, wo Kernfeldeffekte die Matrixelemente in bestimmter Weise beeinflussen. Der der ursprünglichen Erklärung zugrundeliegende Mechanismus (σ -induktiver Effekt) wird als nicht entscheidend zurückgewiesen, da dieser bei der Betrachtung der Gesamtelektronendichte ($q_\sigma + q_\pi$) als Kriterium keine Erklärung z. B. der gegenüber C_β höheren C_α -Reaktivität am Pyrrol zuläßt.

* Vgl. *A. Streitwieser, Jr.*⁶, u. zw. S. 128.

¹⁷ *G. W. Wheland* und *L. Pauling*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2086 (1935).

¹⁸ *M. J. S. Dewar* und *P. J. Grisdale*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3539 (1962).

¹⁹ *R. McWeeny*, *Proc. Roy. Soc. A* **237**, 355 (1956); *T. E. Peacock*, „Electronic Properties of Aromatic and Heterocyclic Molecules“, London-New York (1965), Chapter 4 und 5.

²⁰ *R. D. Brown*, „MO Calculation and Electrophilic Substitution“ in „MO's in Chemistry, Physics and Biology“, ed. by *P.-O. Löwdin* und *B. Pullman*; Academic Press, New York-London (1964), S. 485.

Wir gehen wie *Brown* davon aus, daß an reaktiven Heterocyclen die π -Elektronendichten geeignete Reaktivitätsindices darstellen können („früher“ Übergangszustand, vgl.^{20, 6}). Zur Beurteilung der Elektronendichte der α -Positionen des Pyrrols ist für uns hier wesentlich, daß SCF-Berechnungen $q_\alpha^\pi \geq q_\beta^\pi$ ergeben und damit das umgekehrte Ergebnis des HMO-Verfahrens, ohne daß ein σ -induktiver Effekt in Rechnung gestellt wird.

Geht man von diesen Überlegungen aus, so führt dies zu einer Reihe interessanter Konsequenzen:

a) AIP können verschiedentlich auch eine Erklärung mit Kernfeldeffekten finden, die in der Matrix von SCF-Verfahren deutlich werden²⁰; im *Pople*verfahren gilt

$$F_{rr} = I_r + 1/2 q_r \gamma_{rr} + \boxed{\sum_{s \neq r} (q_s - n_s) \gamma_{rs}} \quad (16)$$

Die Kernfeldeffekte sind in einer guten Näherung durch die Ladungseinflüsse der direkten Nachbarn gegeben, d. h. durch den Term $\sum_s (n_s - q_s) \omega' \beta_0$ (s hier Nachbarn von r !) nach Gl. (5) in der ω' -Technik².

Dabei kann wesentlich sein, die nichtdiagonalen Elemente (Resonanzintegrale) gleichzeitig als Funktion von p_{rs} zu berücksichtigen, um nicht durch die verschieden ausgeprägten Effekte der Bindungsalternation zu falschen Schlußfolgerungen über die Stärke der Nachbareffekte zu gelangen.

b) AIP wären in dieser Sicht eine reine Funktion der Behandlung des π -Elektronensystems und unabhängig von Überlegungen, die das σ -Elektronensystem betreffen.

c) Die diskutierten Kernfeldeffekte sind an Heteroverbindungen von erheblicher Größe und der Vorstellung des Wirkens eines σ -induktiven Effekts nicht immer gleichgerichtet.

Im Pyrrol sind die Wirkung eines angenommenen σ -induktiven Effektes entlang der C—N-Bindung und der Einfluß der positiven π -Elektronenladung am Stickstoff auf die benachbarten α -C-Atome (wie er z. B. durch die ω' -Technik erfaßt wird) *von gleicher Richtung*.

So kann im Ergebnis ein AIP einen Einfluß ausüben, der dem des Summanden $(n_N - q_N) \beta_0 \omega'$ im Term $\sum_s (n_s - q_s) \beta_0 \omega'$ in der Iterationsformel des ω' -Verfahrens entspricht, da dieser in unserem Beispiel wesentlich die Coulombintegrale (Diagonalelemente) der α -C-Atome vergrößert².

Die empirischen ω -Parameter absorbieren offensichtlich auch vorhandene σ -Bindungseinflüsse (eine Eigenschaft der empirischen Parameter der einfachen π -Elektronennäherungen überhaupt²¹).

²¹ Vgl. z. B. *W. Adam* und *A. Grimison*, *Tetrahedron* [London] **22**, 835 (1966).

So sollte auf dieser Grundlage eine sehr gute Beschreibung des π -Elektronensystems von *Elektronenüberschußverbindungen* (z. B. Pyrrol-Typ) mit der ω' -Technik möglich sein.

Aber auch die Verwendung von AIP im HMO oder einfachen ω -Verfahren scheint an diesen Verbindungen theoretisch begründet, um in bestimmten Beziehungen (relative Ordnung der π -Elektronendichten u. a.) die Resultate günstig zu beeinflussen. Man kann sie hier als empirische Parameter verstehen, die der Potentialerhöhung z. B. an α -C-Atomen durch Kernfeldeffekte der π -Elektronenladungen und u. U. durch σ -induktive Beeinflussung Rechnung tragen.

Anders ist die Lage bei π -Elektronendefizitverbindungen (z. B. Verbindungen des Pyridin-Typs). Hier sind die beiden diskutierten Effekte gegenläufig. Die durch die größere Elektronegativität des Stickstoffes nach dem HMO-Verfahren errechnete Elektronenverteilung „wirkt“ auf das System zurück und formiert sich zu einer Ladungsverteilung, die besser mit der ω' -Methode (bzw. dem vollständigen SCF-Verfahren) be-

schrieben wird. Dabei verringert sich z. B. am Pyridin die π -Elektronendichte in der α - gegenüber der γ -Stellung, da die Coulombintegrale der α -C-Atome durch die diesmal negative π -Überschußladung am Stickstoff durch den diskutierten Term des ω' -Verfahrens verkleinert werden¹. Auf der Grundlage der Betrachtung der Kernfeldeffekte der SCF-Matrix ergibt sich so für π -Elektronendefizitverbindungen keine Berechtigung zur Verwendung der Auxiliary Inductive Parameters. Ein σ -induktiver Effekt (berücksichtigt durch einen geeigneten AIP: $\alpha_{C(N)} + h' \beta_0$) bewirkt einen umgekehrten Einfluß auf die π -Elektronenverteilung; beide aufgezeigten gegenläufigen Effekte liegen etwa in der gleichen Größenordnung, so daß man in den einfachen π -Elektronennäherungen (HMO, ω) auf die Verwendung von AIP an π -Elektronendefizitverbindungen verzichten sollte.

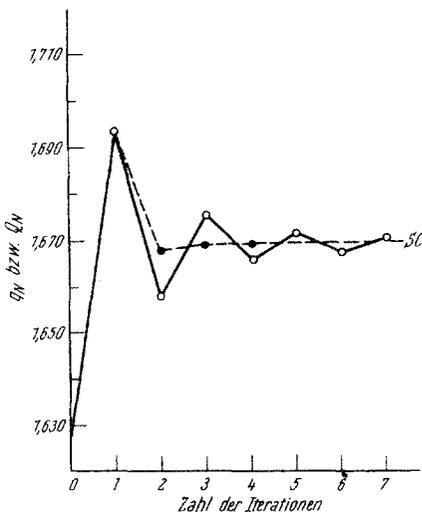


Abb. 1. Typische Alternation der π -Elektronendichten während des Iterationsablaufes in den SC_{α} -Verfahren (Beispiel: q_N^{Pyrrol} im ω' -Verfahren mit $\omega = 1,0$ und $\omega' = 0,67$); - - - Verlauf bei Anwendung des arithmetischen Mittels nach Gl. (23); ——— ohne arithmetisches Mittel

2. Anhang

2.1. Die SC_ω -Methoden (ω, ω') bewirken im Iterationsablauf ein Schwingen der Elektronendichten um den Endwert.

Die Zahl der für eine „self-consistent“-Lösung notwendigen Iterationen ist oft sehr hoch, bei größerem ω (ω') divergiert das Verfahren. Durch arithmetische Mittelung der Elektronendichten aufeinanderfolgender Iterationen^{22, 23}

$$Q_r^{i+1} = \frac{q_r^{i+1} + Q_r^i}{2} \quad Q_r: \text{ Aus Durchschnittsbildungen hervorgegangene Elektronendichte am Atom } r \quad (23)$$

und Einsetzen in den nächsten Cyclus ($[i + 1]$ -te Iteration) usw. ist eine starke Abkürzung des Verfahrens und eine bedeutende Erweiterung des Konvergenzradius erreichbar. Es läßt sich zeigen, daß es sowohl im ω - als auch im ω' -Verfahren gleichgültig ist, ob die Mittelung über die Elektronendichten $[(q_r^i + q_r^{i+1})/2]$ oder die entsprechenden Diagonalelemente der Matrix $[(h_r^{i+1} + h_r^{i+2})/2]$ vorgenommen wird.

Abb. 1 zeigt die typische Abhängigkeit der Elektronendichten vom Iterationsablauf mit und ohne Anwendung des arithmetischen Mittels am Beispiel des Stickstoffatoms im Pyrrol. Mit den angegebenen Parametern ist Pyrrol ein relativ rasch konvergierendes System. Die Amplitude der Schwingungen — und damit die Zahl der notwendigen Iterationen — wird natürlich um so größer, je höher die ω -Parameter gewählt werden und je größer die auftretenden Ladungen sind. Im gleichen Maße wächst die Bedeutung der Mittelungstechnik.

Zur Kontrolle der Berechnungen wurde die Spur der Matrix herangezogen. Im ω -Verfahren gilt für neutrale Moleküle mit (4) und $\sum_r (n_r - q_r) = 0$

$$\text{Sp}^i = \sum_r h_r^i = \sum_Y h_Y \quad (24)$$

Für Kohlenwasserstoffe wird $\text{Sp}^i = 0$.

Die gleiche Formel gilt im ω' -Verfahren mit der zusätzlichen Bedingung, daß es sich um monocyclische unsubstituierte Heterocyclen handelt. Im Falle kondensierter neutraler Systeme erhält man nach (5) z. B.

$$\text{Sp}^i = \sum_r h_r^i = \sum_Y h_Y + \omega' \sum_K (n_K - q_K^{i-1}) \quad (25)$$

K bezeichnet die Atome der „Kondensationsstellen“

Bei Kohlenwasserstoffen entfällt der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung. Der zweite ergibt sich aus der Tatsache, daß die Nettoladungen ($n_K - q_K$) der Atome der Kondensationsstellen K entsprechend der Zahl der Nachbarn im ω' -Term dreimal zur Berechnung eines neuen Diagonalelementes herangezogen werden (alle anderen zweimal, so daß hier $\sum_s (n_s - q_s^i)$ und damit der Beitrag zur Spur ungleich Null wird (s : direkte Nachbarn von r !).

²² R. Etinger, Tetrahedron [London] **20**, 1579 (1964).

²³ C. A. Coulson und F. Wille, Tetrahedron [London] **22**, 3549 (1966).

Atome an Kettenenden werden natürlich nur zur Berechnung des einen benachbarten Coulombintegrals benötigt. Dem muß bei der Berechnung der Spur in substituierten Cyclen und Kettenmolekülen in ähnlicher Form Rechnung getragen werden. Dieser Beitrag ist auf die näherungsweise Berücksichtigung des sogenannten Kettenendeneffekts zurückzuführen, der im HMO- und einfachen ω -Verfahren vernachlässigt wird.

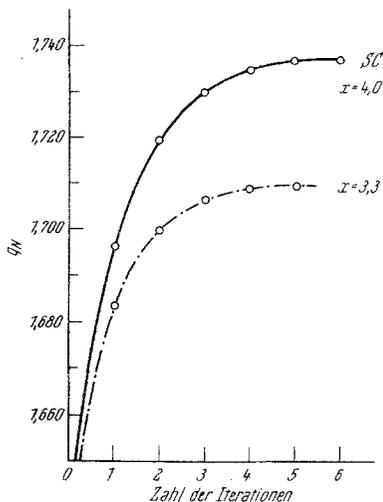


Abb. 2

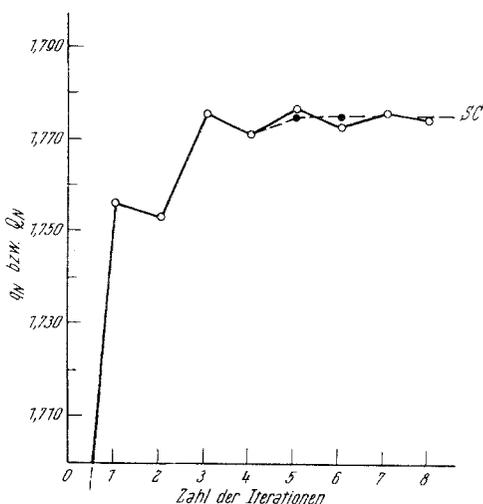


Abb. 3

Abb. 2. Änderung von q_r mit der Zahl der Iterationen im SC_β -Verfahren [Beispiel: q_N^{Pyrrol} mit $x = 3,3$ und $4,0$ in Gl. (15)]

Abb. 3. Typisches Beispiel der Entwicklung der π -Elektronendichten während des Iterationsablaufes im $SC_{\alpha, \beta}$ -Verfahren [Beispiel: q_N^{Pyrrol} ; Methode B mit $\omega = 1,0$; $\omega' = 0,67$ und $x = 4,0$; vgl. Gl. (5) und (15)]; - - - Anwendung des arithmetischen Mittels [Gl. (23)] nach der vierten Iteration; — ohne arithmetisches Mittel

Beim Übergang zu Ionen entsteht eine neue Situation, da die Summe der Überschußladungen der Atome jetzt die Ionenladung angibt: $\sum_r (n_r - q_r^i) = \pm 1, \pm 2 \dots$ Dadurch entsteht eine Beziehung zwischen der Spur der Matrix und den ω -Parametern bei Anionen und Kationen. Für ein organisches Kation gilt z. B. im einfachen ω -Verfahren

$$\text{Sp}_+^i = \sum h_r^i = \sum h_Y + \omega \quad i = 1, 2 \dots n_{SC} \quad (6)$$

An Kohlenwasserstoffen entfällt natürlich wieder das Glied mit h_Y , und (6) wird dann einfach $\text{Sp}_+^i = \omega$. Der entsprechende Ausdruck im ω' -Verfahren lautet

$$\text{Sp}_+^i = \sum_r h_r^i = \sum_Y h_Y + \omega + 2\omega' \quad (7)$$

für einfache heterocyclische Grundkörper; an den entsprechenden Kohlenwasserstoffen vereinfacht sich Gl. (7) auf $\text{Sp}_+^i = \sum_r h_r^i = \omega + 2 \omega'$. Bei Grundkörpern kondensierter Heterocyclen gilt nun entsprechend [vgl. Gl. (25)]

$$\text{Sp}_+^i = \sum_r h_r^i = \sum_Y h_Y + \omega' \sum_K (n_K - q_K^{i-1}) + \omega + 2 \omega', \quad (26)$$

wobei für entsprechende kondensierte Kohlenwasserstoffe der erste Term der rechten Seite in Gl. (26) wieder entfällt.

2.2. *Das SC_β -Verfahren liefert in den einzelnen Iterationsschritten Elektronendichten, die in einer stetigen Funktion asymptotisch dem SC-Wert zustreben (Abb. 2)*

Diese Methodik ergibt in der ersten Iteration keine den SC-Werten parallel laufende Ergebnisse. Mit $x = 4$ in Gl. (12) oder (15) sind am Pyrrol 6 Iterationen nötig, um das Kriterium $|q_r^{i+1} - q_r^i| \leq 0,001$ zu erreichen. Die Zahl der Iterationen hängt natürlich stark von der Bindungsalternation der betreffenden Verbindung ab (Pyridin benötigt unter gleichen Voraussetzungen nur zwei Iterationen).

2.3. *Die kombinierte Technik $\text{SC}_{\alpha, \beta}$ bringt nun eine Überlagerung der Cyclen, die durch Abb. 3 gekennzeichnet wird*

Je größer ω und ω' im ω - bzw. ω' -Verfahren gewählt werden, um so deutlicher prägt das Schwingen der Elektronendichten den Kurvenverlauf. Eine Mittelung nach (23) ist im allgemeinen erst nach einigen Iterationen sinnvoll, dann aber von gleicher Bedeutung wie in den SC_α -Verfahren allein. Ausnahmen sind z. B. stark divergierende Systeme (Ionen u. ä.), die nur durch sofortige Durchschnittsbildung zur Konvergenz gebracht werden können.