

## Eine Omega-HMO-Methode zur Behandlung von $\sigma$ - und $\pi$ -Elektronensystemen

Von

W. Gründler

Sektion Chemie der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Halle (Saale), DDR

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Dezember 1969)

Zur quantenchemischen Berechnung der Ladungsverteilung in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronensystemen wird eine Omega-HMO- ( $\pi + \sigma$ )-Methode in störungstheoretischer Form entwickelt. Die Methode, welche auch für die Behandlung großer Moleküle geeignet ist, gestattet die quantitative Beschreibung induktiver Effekte. Die berechneten Nettoladungen werden mit experimentellen Daten korreliert.

### *An Omega HMO Treatment of $\sigma$ and $\pi$ Electron Systems*

A perturbational version of an Omega HMO ( $\pi + \sigma$ ) method is developed and used for the quantum chemical calculation of charge distributions in  $\sigma$  and  $\pi$  electron systems. The method, suitable also for the treatment of large molecules, permits the quantitative description of inductive effects. The calculated net charges are correlated with experimental data.

### 1. Einführung

Im Modell delokalisierter Orbitale sind mehrere halbtheoretische quantenchemische Berechnungsmethoden angegeben worden, welche die einheitliche Behandlung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen gestatten. Neben der von Hoffmann<sup>1</sup> verwendeten erweiterten Hückelmethode, in der die auftretenden Überlappungsintegrale vollständig berücksichtigt werden, haben die unter Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (ZDO-Näherung) entwickelten Methoden Bedeutung erlangt, welche in Analogie zur PPP-Methode für  $\pi$ -Elektronensysteme explizit die Elektronen-Wechselwirkung enthalten<sup>2, 3</sup>. Im Modell lokalisierter  $\sigma$ - und

<sup>1</sup> R. Hoffmann, J. Chem. Physics **39**, 1397 (1963); **40**, 2474, 2480, 2745 (1964).

<sup>2</sup> J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Physics **43**, 136 (1965).

<sup>3</sup> M. J. S. Dewar und G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3089 (1967).

$\pi$ -Elektronen ist eine die Elektronen-Wechselwirkung berücksichtigende Berechnungsmethode in ZDO-Näherung auf der Grundlage der Dichtematrix-Variation ausgearbeitet worden<sup>4</sup>, die zur Berechnung der Elektronenverteilung und der Bindungsenergie geeignet ist. Der für die Behandlung größerer Moleküle erforderliche Aufwand gab Veranlassung zur Erprobung einer Methode, die für die Berechnung der Ladungsverteilung in  $\sigma$ -Elektronensystemen geeignet ist und bei der Anwendung auf  $\pi$ -Elektronensysteme in die störungstheoretische Form der Omega-HMO-Methode<sup>5</sup> übergeht [Omega-HMO- $(\pi + \sigma)$ -Methode].

## 2. Die Omega-HMO- $(\pi + \sigma)$ -Methode

Als Basis-orbitale zur Beschreibung der Valenzelektronen dienen reine oder kanonisch hybridisierte Atomorbitale, aus denen antisymmetrische Gruppenfunktionen  $\psi_i$  gebildet werden, die für  $\sigma$ -Bindungen in diesen Bindungen lokalisierte HMO-Funktionen  $\psi_\sigma$  und für freie Elektronenpaare Einzelorbitale  $\psi_n$  darstellen, während für  $\pi$ -Elektronensysteme delokalisierte HMO-Funktionen  $\psi_\pi$  Verwendung finden. Die Gesamt-Molekülfunktion wird als antisymmetrisches normiertes Produkt der Gruppenfunktionen angesetzt

$$\Psi = \|\psi_{\sigma_1} \psi_{\sigma_2} \cdots \psi_{\sigma_k} \psi_{\pi_1} \psi_{\pi_2} \cdots \psi_{\pi_l} \psi_{n_1} \psi_{n_2} \cdots \psi_{n_m}\|. \quad (1)$$

Tritt jede Basisfunktion in nur einer Gruppenfunktion auf, so kann in ZDO-Näherung jede Elektronengruppe gesondert behandelt werden, da die übrigen Elektronengruppen nur durch ihr mittleres Potential wirken werden<sup>4, 6</sup>.

Für den Ansatz (1) treten sowohl die halbtheoretische SCF-Hamilton-Matrix  $F$  als auch die Einelektron-LCAO-Dichtematrix  $R$  in Blockform auf. Bezeichnet man mit  $r, s$  Atomorbitale und mit  $k, l$  Atome, so lauten die Elemente von  $F$  in der Näherung von Pople<sup>7</sup>

$$F_{r_k r_k} = W_{r_k} + \left\{ R_{r_k r_k} + 2 \sum_{s_k \neq r_k} R_{s_k s_k} \right\} \gamma_k + \quad (2a)$$

$$+ \sum_{s_l (l \neq k)} 2 R_{s_l s_l} \gamma_{kl} - \sum_{l \neq k} Z_l \gamma_{kl}$$

$$F_{r_k s_l} = \beta_{r_k s_l}^{\circ} - R_{r_k s_l} \gamma_{kl}. \quad (2b)$$

Vernachlässigt man in  $F_{r_k r_k}$  die die Nachbarwechselwirkung repräsentierenden beiden letzten Terme und führt die Besetzungszahlen der

<sup>4</sup> W. Gründler, Tetrahedron **26**, 1889 (1970).

<sup>5</sup> W. Gründler, Mh. Chem. **101**, 1354 (1970).

<sup>6</sup> R. G. Parr, F. O. Ellison und P. G. Lykos, J. Chem. Physics **24**, 1106 (1956).

<sup>7</sup> J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

Atomorbitale  $n_{r_k}$ ,  $n_{s_k}$  (1 oder 2) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} F_{r_k r_k} &= W_{r_k} + \left( n_{r_k} / 2 + \sum_{s_k \neq r_k} n_{s_k} \right) \gamma_k + \\ &+ \left[ (R_{r_k r_k} - n_{r_k} / 2) + \sum_{s_k \neq r_k} (2 R_{s_k s_k} - n_{s_k}) \right] \gamma_k. \end{aligned} \quad (3)$$

Die Ionisierungsenergie in neutralen Atomen ist in der verwendeten Näherung für ein Elektron in einem einfach besetzten Orbital ( $n_{r_k} = 1$ )

$$I_{r_k}(1) = W_{r_k} + \sum_{s_k \neq r_k} n_{s_k} \gamma_k \quad (4a)$$

und in einem doppelt besetzten Orbital ( $n_{r_k} = 2$ )

$$I_{r_k}(2) = W_{r_k} + \sum_{s_k \neq r_k} n_{s_k} \gamma_k + \frac{1}{2} \cdot n_{r_k} \gamma_k. \quad (4b)$$

Nach Einführung der Orbital-Nettoladung  $q_{r_k} = n_{r_k} - 2 R_{r_k r_k}$  resultiert aus (3), (4a) und (4b)

$$F_{r_k r_k} = F_{r_k r_k}^\circ(1,2) - \left( q_{r_k} / 2 + \sum_{s_k \neq r_k} q_{s_k} \right) \gamma_k \quad (5)$$

mit

$$F_{r_k r_k}^\circ(1) = I_{r_k}(1) + \frac{1}{2} \cdot n_{r_k} \gamma_k,$$

wenn aus dem Orbital  $r_k$  ein Elektron zur Bindung beigesteuert wird, bzw.

$$F_{r_k r_k}^\circ(2) = I_{r_k}(2),$$

wenn aus dem Orbital  $r_k$  zwei Elektronen zur Bindung beigesteuert werden.

Werte für  $I_{r_k}(1, 2)$  sowie  $\gamma_k$  wurden für Elemente der 1. und 2. Periode von *Cusachs* angegeben<sup>8, 9</sup>. In der Bezeichnungsweise jener Arbeiten ist  $I_{r_k}(1,2) = -A(1,2)$  und  $\gamma_k = B$ . Für die Nichtdiagonalelemente  $F_{r_k s_l}$  wird ein von der Art der Atome sowie von **R** unabhängiges Resonanz-Integral angesetzt, das für die Wechselwirkung zwischen reinen Atomorbitalen den Wert  $\beta_0$ , für die Wechselwirkung zwischen hybridisierten Orbitalen den Wert  $1,5 \beta_0$  und für die Wechselwirkung zwischen einem reinen und einem hybridisierten Orbital den Wert  $1,2 \beta_0$  erhält. Für die Berechnung der Ladungsverteilung in Molekülen sollte diese wenig differenzierte Festsetzung ausreichend sein, da jene nur in geringem

<sup>8</sup> *L. Ch. Cusachs* und *J. W. Reynolds*, *J. Chem. Physics* **43**, S. 160 (1965).

<sup>9</sup> *L. Ch. Cusachs*, *J. W. Reynolds* und *D. Barnard*, *J. Chem. Physics* **44**, 835 (1966).

Maße von der Größe der Resonanz-Integrale abhängt. Hingegen ist die Berechnung von Energiegrößen mit der angegebenen Parametrisierung im allgemeinen nicht möglich. Führt man  $\beta_0$  nach dem Vorbild der HMO-Methode als Energie-Einheit ein, so folgt für die Diagonal-Elemente von  $F$  mit den Bezeichnungen

$$\alpha_{r_k} = \frac{F_{r_k r_k}}{\beta_0}, \quad \alpha_{r_k}^{\circ} = \frac{F_{r_k r_k}^{\circ}}{\beta_0}, \quad \omega_k = -\frac{\gamma_k}{2\beta_0} \quad (6)$$

$$\alpha_{r_k} = \alpha_{r_k}^{\circ}(1,2) + \left\{ q_{r_k} + 2 \sum_{s_k \neq r_k} q_{s_k} \right\} \omega_k.$$

Gl. (6) geht bei ihrer Anwendung auf  $\pi$ -Elektronensysteme in die entsprechende Gleichung der üblichen  $\pi$ -Omega-HMO-Methode über<sup>10</sup>. Für die  $\pi$ -Elektronensysteme von Kohlenwasserstoffen hat sich der Wert  $\omega_C = 1,4$  bewährt. Um auch numerisch den Übergang zur  $\pi$ -Omega-HMO-Methode zu gewährleisten, wird  $\beta_0$  so gewählt, daß

$$-\frac{\gamma_C}{2\beta_0} = \omega_C = 1,40.$$

Man erhält  $\beta_0 = -4,25 \text{ eV}^*$ . Wird außerdem  $\alpha_{r_k}^{\circ}$  für ein mit einem Elektron besetztes  $2p$ -Orbital des neutralen Kohlenstoff-Atoms als Null-

Tabelle 1. Die Parameter der Omega-HMO- $(\pi + \sigma)$ -Methode (in Einheiten von  $\beta_0$ )

	$\alpha_s^{\circ}(1)$	$\alpha_p^{\circ}(1)$	$\alpha_s^{\circ}(2)$	$\alpha_p^{\circ}(2)$	$\omega$
H	0,40	—	—	—	1,51
B	1,21	— 0,41	2,01	0,51	1,15
C	2,30	0	3,30	1,05	1,40
N	3,55	0,49	4,72	1,66	1,61
O	4,95	1,07	6,24	2,32	1,79
F	6,53	1,75	7,88	3,00	1,91
Si	1,61	— 0,19	2,17	0,51	0,95
P	2,37	0,15	2,95	0,95	1,06
S	3,22	0,52	3,72	1,40	1,14
Cl	3,95	0,89	4,45	1,85	1,21

\* Im Rahmen der PPP-Methode ergeben sich z. B. für das  $\pi$ -Elektronensystem des Benzol-Moleküls mit  $\beta^{\circ} = -2,39 \text{ eV}$ ,  $\gamma_{12} = 7,30 \text{ eV}^{11}$  oder  $5,22 \text{ eV}^{12}$  für  $\beta_0$ -Werte von  $-4,82 \text{ eV}$  bzw.  $-4,13 \text{ eV}$ .

<sup>10</sup> A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 115, Wiley (1961).

<sup>11</sup> R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Physics **21**, 767 (1953).

<sup>12</sup> N. Mataga und K. Nishimoto, Z. physikal. Chem. [F.] **13**, 140 (1957).

punkt der Energieskala festgesetzt, so resultieren die in Tab. 1 wiedergegebenen Zahlenwerte für  $\alpha_{r_k}^\circ$  (1,2) und  $\omega_k$ . Für Hybridorbitale  $sp^n$  ist

$$\alpha_{sp^n}^\circ = \frac{1}{n+1} (\alpha_s^\circ + n \cdot \alpha_p^\circ).$$

### 3. Anwendung der Dichtematrix-Methode

Nachdem für die einzelnen Elektronengruppen eine HMO-Rechnung mit den Diagonalelementen  $\alpha_{r_k}^\circ$  (1,2) der *Hückel*-Matrix  $F^\circ$  durchgeführt ist, kann in üblicher Weise eine iterative Behandlung von  $F$  bis zur Konsistenz der Nettoladungen erfolgen. Wenn man jedoch in (6) die von den Nettoladungen abhängigen Glieder als Störung betrachtet, kann die daraus folgende Änderung der Diagonalelemente der Dichtematrix  $R$  in störungstheoretischer Näherung angegeben werden [Gl. (6)—(9) in <sup>5</sup>].

$$\Delta R_{r_k r_k} = \left( \frac{1}{2} \cdot q_{r_k} + 2 \sum_{s_k \neq r_k} q_{s_k} \right) \omega_k R_{r_k r_k} (1 - R_{r_k r_k}). \quad (7)$$

Nach Normierung der korrigierten Diagonalelemente ( $R_{r_k r_k}^\circ + \Delta R_{r_k r_k}$ ) jedes Blockes von  $R$  entsprechend

$$2 \sum_r R_{rr} = n$$

( $n$  = Elektronenzahl der betrachteten Gruppe) wird die Rechnung iterativ bis zur Konstanz der Diagonalelemente von  $R$  fortgeführt.

### 4. Ergebnisse für einfache Moleküle

Die Omega-HMO- $(\pi + \sigma)$ -Methode fand in ihrer störungstheoretischen Form zur Berechnung der Ladungsverteilung in Wasserstoffverbindungen  $H_n X$  von Elementen der 1. und 2. Periode sowie in HCN und in Verbindungen des Typs  $CH_3 Y$  ( $Y = F, Cl, CH_3, OH, NH_2, SH, PH_2, SiH_3, NH_3^+, CN$ ) Verwendung.

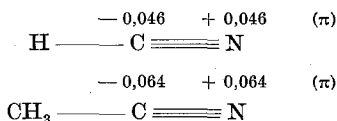
Die lokalisierten Bindungsorbitale wurden aus den  $1s$ -Orbitalen der Wasserstoff-Atome und — mit Ausnahme von HCN und  $CH_3CN$  — aus  $sp^3$ -Hybridorbitalen der übrigen Atome gebildet. Tab. 2 enthält die berechneten Nettoladungen.

Zwischen den Nettoladungen der Wasserstoff-Atome in Molekülen  $H_n X$  und jenen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Methylgruppe in  $CH_3 Y$  besteht ein deutlicher Zusammenhang (Abb. 1 und 2). Lediglich  $H_2O$  und  $CH_3OH$  sowie  $NH_4^+$  und  $CH_3NH_3^+$  zeigen gleichsinnige Abweichungen.

Tabelle 2. Nettoladungen nach der Omega-HMO- $(\pi + \sigma)$ -Methode

- 0,440	+ 0,440		+ 0,158	+ 0,178	- 0,652	
F	— H		H <sub>3</sub>	— C	— F	
- 0,466	+ 0,233		+ 0,102	+ 0,056	- 0,532	+ 0,170
O	— H <sub>2</sub>		H <sub>3</sub>	— C	— O	— H
- 0,318	+ 0,106		+ 0,046	- 0,034	- 0,316	+ 0,106
N	— H <sub>3</sub>		H <sub>3</sub>	— C	— N	— H <sub>2</sub>
- 0,080	+ 0,020		+ 0,024	- 0,072	- 0,072	+ 0,024
C	— H <sub>4</sub>		H <sub>3</sub>	— C	— C	— H <sub>3</sub>
- 0,282	+ 0,282		+ 0,103	+ 0,069	- 0,378	
Cl	— H		H <sub>3</sub>	— C	— Cl	
- 0,286	+ 0,143		+ 0,062	- 0,012	- 0,308	+ 0,134
S	— H <sub>2</sub>		H <sub>3</sub>	— C	— S	— H
- 0,147	+ 0,049		+ 0,034	- 0,060	- 0,142	+ 0,050
P	— H <sub>3</sub>		H <sub>3</sub>	— C	— P	— H <sub>2</sub>
+ 0,076	- 0,019		+ 0,018	- 0,084	+ 0,078	- 0,016
Si	— H <sub>4</sub>		H <sub>3</sub>	— C	— Si	— H <sub>3</sub>
+ 0,258	+ 0,022	- 0,280	+ 0,098	+ 0,052	- 0,030	- 0,316
H	— C	≡ N	H <sub>3</sub>	— C	— C	≡ N
+ 0,048	+ 0,238		+ 0,094	+ 0,052	- 0,012	+ 0,226
N	— H <sub>4</sub> <sup>+</sup>		H <sub>3</sub>	— C	— N	— H <sub>3</sub> <sup>+</sup>

In HCN und CH<sub>3</sub>CN wurden am Kohlenstoff- und am Stickstoff-Atom *sp*-Hybridorbitale verwendet, aus denen  $\sigma$ -Bindungen gebildet wurden, die eine hohe negative Nettoladung am Stickstoff-Atom verursachen. Dagegen erhalten die beiden  $\pi$ -Bindungen der Gruppe —C≡N im Verlauf des Iterationsprozesses eine geringe entgegengerichtete Polarität



Dies stimmt mit dem Ergebnis nichtempirischer Rechnungen an HCN [ $q_N(\pi) = + 0,0287$ ] überein<sup>13</sup>.

Für einen Teil der hier behandelten Moleküle liegen Angaben über die Ladungsverteilung nach der erweiterten *Hückel*-methode vor<sup>14</sup>. Diese Methode führt zu stark überhöhten Nettoladungen, die einen Vergleich mit unseren Ergebnissen nicht gestatten. Dagegen ist ein Ver-

<sup>13</sup> A. D. McLean, J. Chem. Physics **37**, 627 (1962).

<sup>14</sup> J. M. Sichel und M. A. Whitehead, Theoret. chim. Acta [Berl.] **5**, 35 (1966).

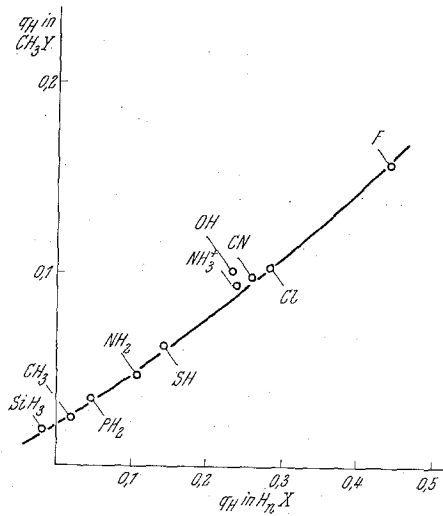


Abb. 1. Zusammenhang zwischen den Nettoladungen der Wasserstoffatome in  $H_nX$  und der Methyl-Wasserstoffatome in  $CH_3Y$

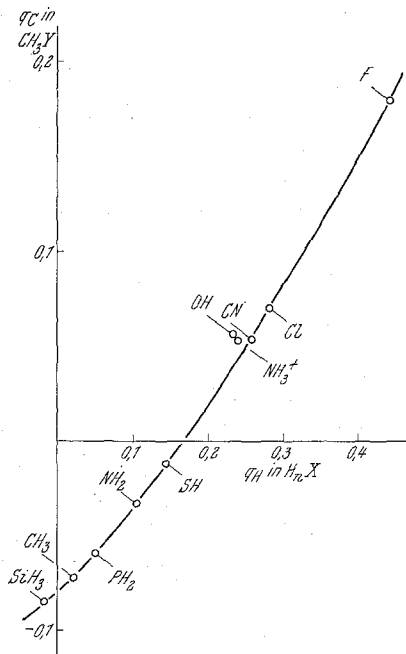


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den Nettoladungen der Wasserstoffatome in  $H_nX$  und der Methyl-Kohlenstoffatome in  $CH_3Y$

gleich mit den Resultaten der *SGOBE*-Methode\* möglich<sup>15</sup>. Die Nettoladung der Wasserstoffatome, die entweder an Kohlenstoff- oder an andere Atome gebunden sein können, zeigt für beide Methoden eine ähnliche Aufeinanderfolge (Abb. 3).

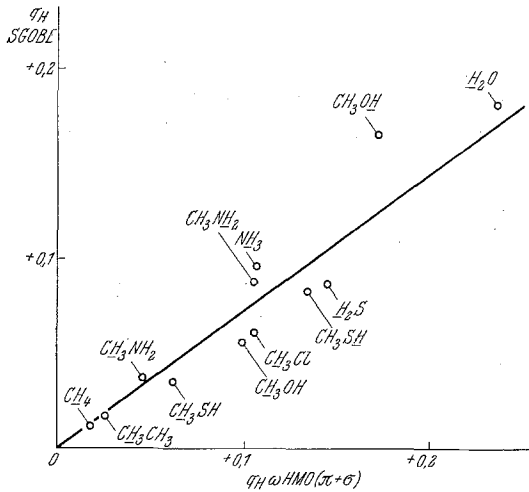


Abb. 3. Nettoladung der Wasserstoffatome, verglichen mit den Resultaten der *SGOBE*-Methode<sup>14</sup>

Für die Moleküle HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und HCN liegen Rechnungen mit delokalisierten Orbitalen in ZDO-Näherung<sup>2</sup>, mit einer iterativen Form

Tabelle 3. Nach verschiedenen Methoden berechnete Nettoladungen

	ZDO <sup>2</sup>	IEH <sup>16</sup>	NE		diese Arbeit	
HF:	$q_F$	-0,0805	-0,283	-0,253 <sup>17</sup>		-0,440
	$q_H$	+0,0805	+0,283	+0,253		+0,440
H <sub>2</sub> O:	$q_O$	-0,1164	-0,326	-0,360 <sup>18</sup>		-0,466
	$q_H$	+0,0582	+0,163	+0,180		+0,233
NH <sub>3</sub> :	$q_N$	-0,1410	-0,288	-0,465 <sup>19</sup>		-0,318
	$q_H$	+0,0470	+0,096	+0,155		+0,106
HCN:	$q_N$	+0,0028	-0,170	-0,077 <sup>20</sup>	+0,0139 <sup>13</sup>	-0,280
	$q_C$	-0,1202	+0,038	-0,142	-0,1567	+0,022
	$q_H$	+0,1175	+0,131	+0,216	+0,1534	+0,258

\* *SGOBE* = Self consistent Group Orbital and Bond Electronegativity.

<sup>15</sup> M. A. Whitehead, N. C. Baird und M. Kaplansky, Theoret. chim. Acta [Berl.] **3**, 135 (1965).



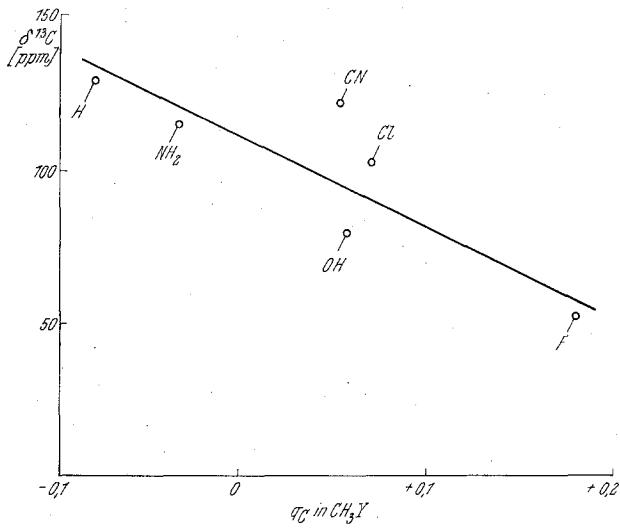


Abb. 4. Chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (bezogen auf Benzol)<sup>15, 16</sup> und Nettoladung der Kohlenstoffatome in  $\text{CH}_3\text{Y}$

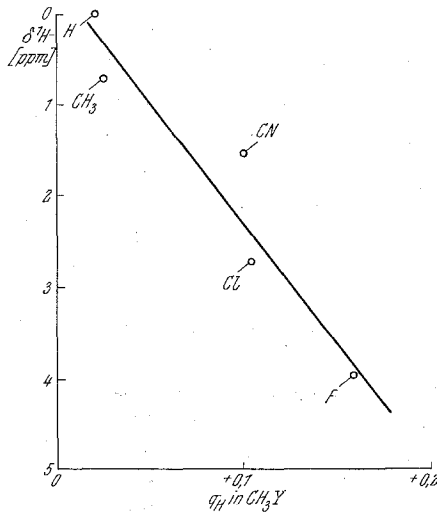
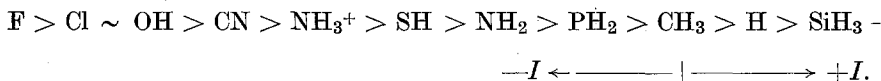


Abb. 5. Chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (bezogen auf Methan)<sup>16</sup> und Nettoladung der Wasserstoffatome in  $\text{CH}_3\text{Y}$

der erweiterten *Hückel*-methode (IEH)<sup>16</sup> sowie nichtempirische Rechnungen (NE) vor<sup>13, 17–20</sup>. Die in Tab. 3 zusammengefaßten Nettoladungen zeigen die relativ gute Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit IEH- und nichtempirischen Rechnungen, dagegen schlechte Übereinstimmung mit Rechnungen in ZDO-Näherung.

Die im allgemeinen ladungsabhängigen chemischen Verschiebungen der NMR-Signale der <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Atome sind in den Abb. 4 und 5 für die Moleküle CH<sub>3</sub>Y gegen die berechneten Nettoladungen aufgetragen<sup>21–22</sup>. Die größten Abweichungen erhält man für CH<sub>3</sub>CN, da in diesem Molekül zusätzlich Anisotropie-Effekte wesentlich werden<sup>23</sup>.

Aus der Beeinflussung der Nettoladung der Methyl-Wasserstoff-Atome in CH<sub>3</sub>Y durch den Rest Y kann für denselben eine Sequenz für den induktiven Effekt in aliphatischen Verbindungen abgeleitet werden:



Dagegen erhält man aus dem Vergleich empirischer Gruppenelektro-negativitäten<sup>24</sup> eine davon in einigen Fällen verschiedene Sequenz:



## 5. Zusammenfassung

Die störungstheoretische Version der Omega-HMO-( $\pi + \sigma$ )-Methode gestattet die Berechnung der Ladungsverteilung in Molekülen mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen. Die Resultate stimmen mit denen anderer theoretischer Methoden gut überein und können mit experimentellen Daten (<sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Frequenzen) in Zusammenhang gebracht werden. Sie spiegeln die in der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronen verschiedener  $\sigma$ -Bindungen bzw. von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen bestehenden induktiven Effekte wider. Die Methode kann leicht auf größere Moleküle

<sup>16</sup> J. E. Bloor, B. R. Gilson und F. P. Billingsley II, Theoret. chim. Acta [Berl.] **12**, 360 (1968).

<sup>17</sup> R. A. Ballinger, Molec. Physics **2**, 139 (1959).

<sup>18</sup> F. O. Ellison und H. Shull, J. Chem. Physics **23**, 2348 (1955).

<sup>19</sup> W. E. Palke und W. N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2384 (1966).

<sup>20</sup> M. D. Newton, F. P. Boer und W. N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2367 (1966).

<sup>21</sup> C. H. Holm, J. Chem. Physics **26**, 707 (1957).

<sup>22</sup> H. Spiesscke und W. G. Schneider, J. Chem. Physics **35**, 722 (1961).

<sup>23</sup> J. A. Pople, Molec. Physics **7**, 301 (1964).

<sup>24</sup> S. S. Bacanov, Uspechi chimii **37**, 778 (1968).

ausgedehnt werden und wird für die Berechnung der Ladungsverteilung in Molekülen mit heterocyclischen  $\pi$ -Elektronensystemen und induktiv wirkenden Gruppen Anwendung finden.

Herrn Prof. Dr. *K. Issleib* sei für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse gedankt.