

Sigma-induktive Effekte im Rahmen der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode

Von

W. Gründler und H. D. Schädler

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1972)

*Sigma Inductive Effects in the Scope of the
Omega-HMO-(Pi + Sigma)-method*

Net atomic charges from Omega-HMO-(Pi + Sigma) calculations are used as a basis for discussion of sigma-inductive effects in substituted aliphatic and alicyclic compounds. Conclusions are drawn concerning the order and range of influence of substituents, and also the transmission of the primary inductive effect. The results agree well with experimental data and with the classical inductive model, having regard to certain novel aspects.

Die mit Hilfe der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode ermittelten Nettoladungen in substituierten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen werden zur Diskussion sigma-induktiver Effekte benutzt. Dabei werden Aussagen über Sequenz und Reichweite von Substituenten sowie über die Transmission des Primäreffektes gewonnen. Die Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung sowohl mit experimentellem Material als auch mit dem klassischen Modell des induktiven Effektes unter Beachtung einiger neuer Aspekte.

Einführung

Die Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode wurde zur Berechnung der Ladungsverteilung in einer Reihe von Molekülen verwendet^{1, 2}. Nachdem gezeigt werden konnte, daß die resultierenden Nettoladungen sinnvoll mit experimentellem Material korrelierbar sind, wird in der vorliegenden Arbeit die berechnete Elektronenverteilung in gesättigten aliphatischen und alicyclischen Molekülen zur Diskussion sigma-induktiver Substituenteneffekte herangezogen.

In der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode werden in den Diagonalelementen der semiempirischen SCF-Hamilton-Matrix sämtliche Terme

vernachlässigt, welche die Nachbarwechselwirkung repräsentieren. Damit gibt die Methode die sukzessive Polarisierung der Sigma-Bindungen wieder.

Tab. 1 zeigt die Verbindungsklassen, welche zur Untersuchung sigma-induktiver Effekte dienen. Die lokalisierten Bindungorbitale

Tabelle 1. Zusammenstellung der berechneten Verbindungstypen

Verbindungstyp	n	X										
CH_3X	—	$\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CHCl}_2, \text{CCl}_3, \text{CH}_2\text{F}, \text{NH}_3^+, \text{AsH}_2, \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$										
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_nX$		CH_3	OH	Cl	NH_2	SH	AsH_2	NH_3^+	F	PH_2	SiH_3	CN
	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+					
	3	+	+	+	+	+						
	4	+	+	+								
	5	+	+	+								
$X-\text{CH}_2-\text{CH}_2-Y$		$Y = \text{Cl}$				Cl	OH	SH	NH_2	AsH_2	CH_3	H
		OH				+	+					
		SH				+	+	+				
		NH_2				+	+	+	+			
		AsH_2				+	+	+	+	+		
		CH_3				+	+	+	+	+	+	
		H				+	+	+	+	+	+	+
$\text{CH}_{4-n}X_n$	$n = 1-4$	F, Cl										
$(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{4-n}$	$n = 0-4$											
$\text{CH}_3X\text{CH}_2\text{Cl}$		$\text{CO}, \text{C} \equiv \text{C}, \text{CH} = \text{CH}, \text{NH}, \text{S}, \text{O}, \text{C}_3\text{H}_4$										
CH_3XCH_3												
1-X-Bicyclo[$l.m.n$]-alkane		$[l.m.n] = [2.2.2]; [2.1.1]; [1.1.1]$ $X = \text{H}, \text{Cl}$										

wurden durch Linearkombination der für das jeweilige Molekül durch die Molekülgeometrie nahegelegten kanonischen Hybridorbitale gebildet.

An Hand der Verbindungsklasse $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_nX$ wurden Aussagen über die Reichweite und Sequenz von Substituenten und über die Transmission sigma-induktiver Effekte gewonnen. Die Kooperativität der Wirkung zweier Substituenten wurde an den Systemen $X-\text{CH}_2-\text{CH}_2-Y$, $\text{CH}_{4-n}X_n$ und $(\text{CH}_3)_n\text{SiH}_{4-n}$ geprüft. Die Weiterleitung induktiver

Effekte über Heteroatome, Mehrfachbindungen und den Cyclopropylring* wurde an den Modellen $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{Cl}$ und CH_3XCH_3 untersucht.

Die für die aliphatische Reihe abgeleiteten Transmissionsregelmäßigkeiten werden auf die 1-Chlor-bicyclo[*l.m.n*]-Alkane mit [*l.m.n*] = = [2.2.2]; [2.1.1]; [1.1.1] übertragen.

Die Sequenz der Substituenten

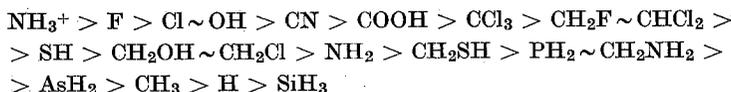
In¹ wurde aus der Beeinflussung der Nettoladung der Methylwasserstoffatome in CH_3X durch den Substituenten X auf die Stellung desselben in der nach fallender Stärke des induktiven Effektes geordnete

Tabelle 2. Sequenz der Substituenten aus der Nettoladung des Methylwasserstoffatoms in CH_3X und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$

Substituent	$q_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{X})$	Lit.	$q_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X})$	Lit.
NH_3^+	+ 0,188	a	—	
F	+ 0,158	1	+ 0,073	a
Cl	+ 0,103	1	+ 0,056	a
OH	+ 0,102	1	+ 0,056	2
CN	+ 0,098	1	—	
COOH	+ 0,084	2	+ 0,048	2
CCl_3	+ 0,082	a	—	
CH_2F	+ 0,073	a	—	
CHCl_2	+ 0,072	a	—	
SH	+ 0,062	1	+ 0,042	a
CH_2OH	+ 0,056	2	+ 0,038	2
CH_2Cl	+ 0,056	a	+ 0,038	a
NH_2	+ 0,046	1	+ 0,035	a
CH_2SH	+ 0,042	a	+ 0,033	a
PH_2	+ 0,034	1	+ 0,030	2
CH_2NH_2	+ 0,035	a	+ 0,030	a
AsH_2	+ 0,027	a	+ 0,027	a
CH_3	+ 0,024	1	+ 0,026	a
H	+ 0,020	1	+ 0,024	1
SiH_3	+ 0,018	1	—	

a Diese Arbeit.

ten Substituentensequenz geschlossen**. Diese Reihe kann durch Ergebnisse an $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ und CH_3X vervollständigt werden:



* Den Berechnungen am Cyclopropylring lagen von Veilhard und Del Re ermittelte optimale Hybridorbitale zugrunde³.

** Die Stellung des Substituenten NH_3^+ ist in ¹ fehlerhaft wiedergegeben.

In Tab. 2 sind die dieser Reihe zugrunde liegenden Wasserstoffnettoladungen zusammengestellt.

Die angegebene Sequenz stimmt qualitativ mit der aus Reaktivitätsdaten ermittelten überein. Die Resultate von *Exner* und *Lakomy* entsprechen der hier angegebenen Sequenz am besten⁴.

Der Zusammenhang der Wasserstoffnettoladungen mit den σ_I -Konstanten^{5, 6, 7} wird in Abb. 1 wiedergegeben. Die mit wachsender Elektronegativität der Gruppen auftretende starke Streuung ist auf die komplexe

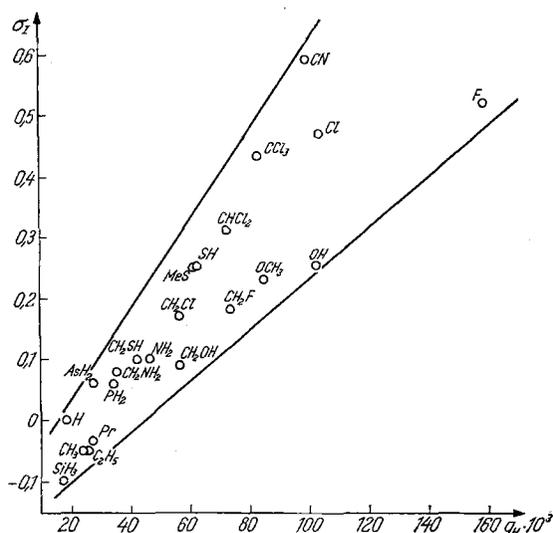


Abb. 1. Zusammenhang zwischen den Substituentenkonstanten $\sigma_I(X)$ und der Nettoladung des Methylwasserstoffatoms in Verbindungen des Typs CH_3X

Aussage der Substituentenkonstanten zurückzuführen. Mit zunehmender Elektronegativität kommen polare Wechselwirkungen mehr zur Geltung.

Reichweite sigma-induktiver Effekte

Über die Reichweite der nur durch Sigma-Bindungen weitergeleiteten Effekte gibt es unterschiedliche Auffassungen. Sicher ist der I_σ -Effekt noch am zweiten C-Atom beträchtlich^{8, 9, 10, 11}. Experimentell ergibt sich, daß die Substituenten Cl, C_6H_5 und COOH über maximal sechs Sigma-Bindungen wirksam sind¹².

Aus der berechneten Nettoladung der Kohlenstoffatome in unverzweigten Alkylderivaten konnten wir durch Vergleich mit den entsprechenden Nettoladungen für die unsubstituierten Alkane die Reichweite des induktiven Effektes von Gruppen in n-Alkylketten ablesen.

Danach erhält man eine deutliche Beeinflussung der Elektronendichte für $X = \text{Cl}, \text{OH}$ bis zu 5–6, für $X = \text{SH}, \text{NH}_2$ bis zu 4–5 und für $X = \text{CH}_3, \text{AsH}_2$ bis zu 2 C—C-Sigma-Bindungen.

Sehr gut läßt sich das Abklingen des sigma-induktiven Effektes an der Veränderung der resultierenden Diagonalelemente der Omega-

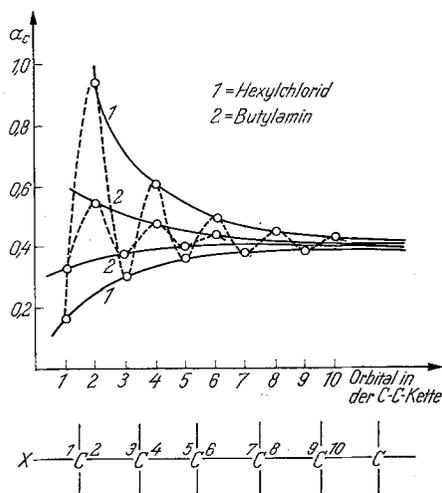


Abb. 2. Veränderung der Diagonalelemente der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Hamilton-Matrix entlang einer Kohlenstoffkette

HMO-(Pi + Sigma)-Hamilton-Matrix verfolgen, welche entsprechend¹ nach der Formel

$$\alpha_{r_K} = \alpha_{r_K}^0 + \omega_K (q_{r_K} + 2 \sum_{r_K \neq s_K} q_{s_K}) \quad (1)$$

berechnet werden. Abb. 2 stellt die so berechneten Diagonalelemente für die Moleküle n-Butylamin und n-Hexylchlorid dar. Die Diagonalelemente für die dem Substituenten zugewandten sowie für die dem Substituenten abgewandten Orbitale nähern sich einem konstanten gemeinsamen Wert, der unabhängig vom Substituenten ist.

Die Kooperativität der sigma-induktiven Effekte

Zur Untersuchung der Kooperativität sigma-induktiver Effekte dienten die Verbindungen $\text{CH}_{4-n}\text{X}_n$ mit $n = 1-4$ und $X = \text{Cl}, \text{F}$ sowie $X-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ mit den in Tab. 1 angegebenen Kombinationen. Den Zusammenhang zwischen der Zahl der Chlor- bzw. Fluoratome und der Nettoladung des Kohlenstoffatoms in der Reihe $\text{CH}_{4-n}\text{X}_n$ gibt Abb. 3

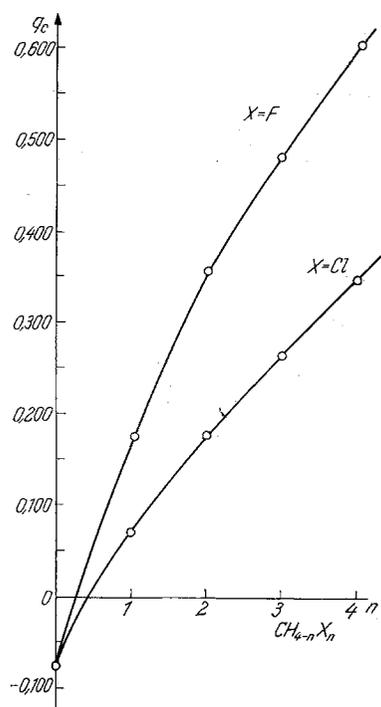


Abb. 3. Abhängigkeit der Kohlenstoffnettoladung von n in $CH_{4-n}X_n$ mit $X = F, Cl$

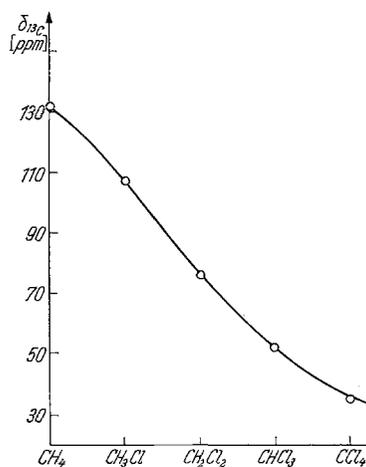


Abb. 4. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{13}C -Atoms von der Zahl der Chloratome in $CH_{4-n}Cl_n$

wieder. Die Krümmung der Kurven zeigt, daß die Elektronen nicht additiv vom Kohlenstoffatom abgezogen werden.

Diese Nichtadditivität kann auch an den chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Atome¹³ und den Kernquadrupolkopplungskonstanten der Chloratome¹⁴ nachgewiesen werden (Abb. 4 und 5).

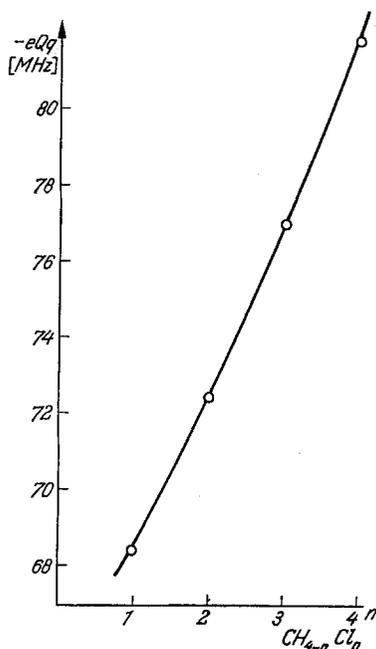


Abb. 5. Korrelation zwischen der Kernquadrupolkopplungskonstanten der Chloratome und deren Zahl in $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$

Variiert man im System $X-\text{CH}_2-\text{CH}_2-Y$ bei konstantem X die Substituenten Y , so erhält man für jeden Substituenten X eine lineare Beziehung zwischen den Nettoladungen des α - und des β -C-Atoms (α, β bezogen auf X)

$$q_{\text{C}\beta}(X) = a q_{\text{C}\alpha}(X) + b. \quad (2)$$

Die Parameter a und b können der Tab. 3 entnommen werden. Unter Berücksichtigung von $q_{\text{C}\beta}(X) = q_{\text{C}\alpha}(Y)$ bzw. $q_{\text{C}\beta}(Y) = q_{\text{C}\alpha}(X)$ lassen sich die Gleichungen verschiedener Substituenten miteinander kombinieren. Man kann also aus einer kleinen Zahl von Gleichungen in Molekülen des Typs $X-\text{CH}_2-\text{CH}_2-Y$ die Kohlenstoffnettoladungen im Rahmen

Tabelle 3. Parameter der Gl. (2) für einige Substituenten

X	a	b
Cl	2,648	— 0,1623
OH	4,7	— 0,280
SH	2,516	— 0,0085
NH ₂	3,347	+ 0,0726
CH ₃	2,625	+ 0,094
AsH ₃	2,865	+ 0,1175

der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode abschätzen. Die Genauigkeit solcher Rechnungen zeigen zwei Beispiele:

1.		q_C ber. nach Gl. (2)	Omega-HMO-($\pi + \sigma$)
	X = OH	$q_{C\beta}(X)$ + 0,091	+ 0,091
	Y = Cl	$q_{C\alpha}(X)$ + 0,079	+ 0,079
2.			
	X = Cl	$q_{C\beta}(X)$ — 0,016	— 0,015
	Y = AsH ₂	$q_{C\alpha}(X)$ + 0,055	+ 0,056

Die gute Linearität für X—CH₂—CH₂—Y zeigt, daß mit größerer Entfernung der Substituenten voneinander die Additivität ihrer Effekte besser ausgeprägt ist.

Der Transmissionsfaktor der CH₂-Gruppe

Bisher wurden quantenchemisch berechnete Nettoladungen nicht zur quantitativen Interpretation des Weiterleitungsmechanismus von Substituenteneffekten in ausgedehnten Sigma-Bindungssystemen herangezogen. Die bisherigen Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß der induktive Effekt exponentiell entlang einer Kette von Sigma-Bindungen abnimmt und der Transmissionsfaktor ϵ längs der Kette nahezu konstant ist. Tab. 4 enthält die Zusammenfassung der bis jetzt ermittelten Transmissionsfaktoren der CH₂-Gruppe.

In dieser Arbeit werden zwei Methoden zur Bestimmung des Transmissionsfaktors ϵ verwendet.

In der ersten Methode ergibt sich ϵ aus dem Verhältnis der Nettoladungsdifferenzen von terminalen C-Atomen einer Kette, bezogen auf eine entsprechende unsubstituierte Verbindung. In der Bezugsverbindung kann der Substituent entweder durch ein Wasserstoffatom [Gl. (3)] oder durch eine Methylgruppe [Gl. (4)] ersetzt werden.

$$\epsilon = \frac{q_{\dot{C}}(\dot{C}H_3(CH_2)_{n+1}X) - q_{\dot{C}}(\dot{C}H_3(CH_2)_{n+1}H)}{q_{\dot{C}}(\dot{C}H_3(CH_2)_nX) - q_{\dot{C}}(\dot{C}H_2)_nH_3(CH)} \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{q_{\dot{C}}(\dot{C}H_3(CH_2)_{n+1}X) - q_{\dot{C}}(\dot{C}H_3(CH_2)_{n+1}CH_3)}{q_{\dot{C}}(\dot{C}H_3(CH_2)_nX) - q_{\dot{C}}(CH_3(CH_2)_nCH_3)} \quad (4)$$

Tabelle 4. Zusammenstellung bisher verwendeter Werte für den Transmissionsfaktor

Autoren	Lit.	ε	Jahr
<i>Wheland, Pauling</i>	15	$1/_{10}$	1935
<i>Branch, Calvin</i>	15	0,360	1941
<i>Gowan</i>	17	0,5	1948
<i>Dewar</i>	18	$1/_{3}$	1949
<i>Jaffé</i>	19	$1/_{3}$	1952
(Über weitere Anwendungen des Wertes $1/_{3}$ siehe ²⁰ .)			
<i>Jaffé</i>	21	0,41	1953
<i>Samuel</i>	22	$1/_{8} - 1/_{3}$	1955
<i>Peters</i>	23	0,53	1957
<i>Tajt</i>	6	0,360	1958
<i>Esner, Jonas</i>	24	0,59	1962
		0,489	
<i>Schott</i>	25	0,39	1966
<i>Palm</i>	26 a	0,36	
	26 b	0,388—0,418	
	26 c	0,375	
	26 d	0,31—0,50	1967
<i>Wilcox, Leung</i>	27	0,435	1968
<i>Schott, Hansen</i>	28	0,33	1970

Die Gl. (3) und (4) resultieren aus folgenden Zusammenhängen:

Die Taftsche Beziehung zur Bestimmung der Substituentenkonstante σ^* lautet^{6b}

$$A_{XY} = A_{X_0Y} + \rho_Y^* \sigma_X^* \quad (5)$$

Darin ist A eine mit σ^* korrelierbare Größe des Systems XY (z. B. $\ln k_x$, $\ln K_x$). Y ist der Molekülteil, auf den sich die Größe A bezieht, X ist der Rest des Moleküls. Bei Betrachtung des Systems $X-G-Y$, wobei G eine zwischen X und Y eingefügte Brückengruppe darstellt, lautet die Beziehung (5) bei Zuordnung der Brückengruppe zum Molekülgrundgerüst

$$A_{X-G-Y} = A_{X_0-G-Y} + \rho_{G-Y}^* \sigma_X^* \quad (6)$$

Kombiniert man die Gl. (5) und (6), so erhält man

$$\frac{A_{X-G-Y} - A_{X_0-G-Y}}{A_{XY} - A_{X_0Y}} = \frac{\rho_{GY}^* \sigma_X^*}{\rho_Y^* \sigma_X^*} = \frac{\rho_{GY}^*}{\rho_Y^*} = \varepsilon \quad (7)$$

Der Quotient ρ_{GY}^*/ρ_Y^* stellt den Transmissionsfaktor ε dar²⁶. Die Verwendung quantenchemisch berechneter Nettoladungen in Gl. (7) ist unter der Voraussetzung möglich, daß die Eigenschaft A linear von der

Nettoladung eines bestimmten Atoms abhängt. Diese Bedingung ist in vielen Fällen erfüllt².

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Form von Durchschnittswerten für einige wichtige Substituenten unter Angabe der Kettenlänge in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5. Durchschnittswerte für ε aus den Gl. (3) und (4) für einige Substituenten

<i>X</i>	<i>n</i> =	0	1	2	3	4
Cl		0,33	0,383	0,398	0,385	0,480
OH		0,374	0,381	0,402	0,416	0,450
NH ₂		0,319	0,424	0,471	0,50	
SH		0,316	0,459	0,459		

Daraus werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Der Transmissionsfaktor hängt von der Art des Substituenten ab.
- Der Transmissionsfaktor nimmt entlang der Kette in der Regel zu.
- Der Transmissionsfaktor liegt für die betrachtete Kettenlänge im Bereich von 0,32 bis 0,5. Es besteht Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren (Tab. 4).

Zur Herleitung eines Transmissionsfaktors wird in der Literatur^{19, 25, 26} eine Beziehung der Form

$$E_{Y(\text{CH}_2)_nX} = \varepsilon^n E_{YX} \quad (8)$$

verwendet. Darin bedeutet E eine allgemeine Eigenschaft des Systems $Y-(\text{CH}_2)_n-X$, welche von n abhängig ist. Nach Tab. 5 gilt jedoch

$$E_{Y(\text{CH}_2)_nX} = [\varepsilon(n)]^n E_{YX}. \quad (9)$$

Betrachtet man die Nettoladung des Atoms Y , so erhält man z. B. für n -Hexylchlorid mit $Y = \text{H}$ die Beziehung

$$q_{\text{H}}[\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}] = [0,368 + (n - 1) 0,070]^n q_{\text{H}}(\text{HCl}).$$

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Transmissionsfaktors besteht in der Bildung des Verhältnisses der Polarität zweier in der Kette aufeinanderfolgender Bindungsorbitale.

$$\varepsilon = \frac{i_{\text{CC}'}^{(n+1)}}{i_{\text{CC}'}^{(n)}} \quad (10)$$

(n ist der Index der CC' -Bindung, die Zählung beginnt am α -C-Atom.)

Die Bindungspolarität läßt sich mit den Nettoladungen der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode durch

$$i_{\text{CC}'}^{(n)} = a e^{-n} + b \quad (11)$$

beschreiben. Als Beispiel seien für einige Substituenten die Parameter a und b angegeben:

X	a	b
Cl	0,392	0,010
OH	0,385	0,014
NH ₂	0,07	0,019

Für ε folgt aus (11)

$$\varepsilon = \frac{a e^{-(n+1)} + b}{a e^{-n} + b} = e^{-1} + \frac{(1 - e^{-1}) b}{a e^{-n} + b}. \quad (12)$$

Der zweite Teil der Gl. (12) stellt eine Korrekturgröße dar, die bei den gefundenen Parametern für kleine n klein gegen e^{-1} ist und für große n gegen 0,632 geht. Somit ist die Größenordnung von ε in der Nähe von 0,368 für kurze und mittlere Kettenlängen festgelegt. ε nähert sich für große n dem Wert 1.

Man kann somit aus halbtheoretisch berechneten Nettoladungen Transmissionsfaktoren berechnen, welche die experimentellen Fakten widerspiegeln und eine theoretische Begründung für die bisher dafür verwendeten Werte darstellen.

Fortpflanzung des sigma-induktiven Effektes in bicyclischen Ringsystemen

Wir übertragen die Aussagen des Abschnitts 5 über den Transmissionsfaktor auf am Brückenkopfatom chloresubstituierte bicyclische Ringsysteme. Als Bezugsverbindungen dienten die unsubstituierten Moleküle. Tab. 6 zeigt die Resultate.

ε ist aus dem Verhältnis zwischen den Nettoladungsdifferenzen des substituierten und unsubstituierten Bicyclus an den entsprechenden Positionen zugänglich²⁵.

$$v = \frac{\Delta q^{(n)}}{\Delta q^{(1)}}. \quad (13)$$

(n gibt die Position im Bicyclus an und geht von 1 bis 4.)

Bei der Berechnung von ε aus v ²⁵ werden folgende Voraussetzungen gemacht.

1. Der primäre induktive Effekt wird zu gleichen Teilen über die Ketten des Bicyclus weitergeleitet. Diese Voraussetzung ist zumindest in den Fällen des 1-Chlor-bicyclo[2.2.2]octans und des 1-Chlor-bicyclo[1.1.1]pentans berechtigt.

Tabelle 6. Ergebnisse der Berechnung von 1-X-Bicyclo[l.m.n]-alkanen. (Die Numerierung der Positionen beginnt am substituierten C-Atom und folgt dann der für Bicyclen üblichen Nomenklatur. Δq ist die mit Einführung des Cl-Atoms erfolgte Ladungsänderung an der jeweiligen Position des Bicyclus)

[l.m.n]	X	n	1	2	3	4	5
[2.2.2]	H	q_C	-0,056	-0,059	-0,059	-0,056	
	Cl	q_C	+0,035	-0,024	-0,042	-0,0415	
		Δq	0,091	0,034	0,016	0,014	
[2.1.1]	H	q_C	-0,055	-0,058	-0,058	-0,055	-0,056
	Cl	q_C	+0,039	-0,021	-0,036	-0,027	-0,018
		Δq	0,095	0,037	0,022	0,028	0,038
[1.1.1]	H	q_C	-0,054	-0,056	-0,054		
	Cl	q_C	+0,045	-0,014	-0,018		
		Δq	0,099	0,043	0,036		

2. ε soll innerhalb des Bicyclus konstant sein [Gültigkeit der Gl. (5)]. Diese Voraussetzung ist gerechtfertigt, da zwischen dem Brückenkopfatom und dem von diesem am weitesten entfernten C-Atom maximal zwei CH_2 -Gruppen liegen. Aus den ersten beiden Spalten der Tab. 5 ergibt sich der Durchschnittswert $\varepsilon = 0,38$.

Mit diesen Voraussetzungen erhielten wir nach der angegebenen Methode folgende Durchschnittswerte:

[l.m.n.]	ε
[2.2.2]	0,378
[2.1.1]	0,380
[1.1.1]	0,364

Die Übereinstimmung mit den für Alkylverbindungen erhaltenen Resultaten ist gut. Die Übereinstimmung mit Werten anderer Autoren zeigt Tab. 7, welche die Schwächung des induktiven Effektes am Beispiel des Bicyclo[2.2.2]octansystems wiedergibt.

Tabelle 7. Weiterleitung des induktiven Effektes im Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüst

Position	v nach Gl. (13) 25	26	diese Arbeit
1	1	1	1
2	0,399		0,374
3	0,175		0,178
4	0,171	0,158; 0,163	0,156
ε	0,39	0,388; 0,375	0,378

Weiterleitung des induktiven Effektes über Mehrfachbindungen, Heteroatome und durch den Cyclopropyrling

Um in diesen Fällen Aussagen über den Transmissionsfaktor zu erhalten, wurden die Systeme $\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{Cl}$ und CH_3XCH_3 verwendet. Zur Berechnung des Transmissionsfaktors wurde in Analogie zu Gl. (3) folgende Gl. (14) benutzt:

$$\varepsilon = \frac{q\dot{c}(\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{XCH}_2\text{Cl}) - q\dot{c}(\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{XCH}_3)}{q\dot{c}(\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{Cl}) - q\dot{c}(\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_3)} \quad (14)$$

Im Rahmen der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode erhält man folgende Reihe für die Transmissionsfähigkeit:



Zusammenfassung

Die Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Methode wurde auf aliphatische und alicyclische Verbindungen angewendet, um aus den quantenchemisch berechneten Nettoladungen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Sequenz von Substituenten und der Reichweite von sigma-induktiven Substituenteneffekten ziehen zu können. Aus der Beeinflussung der Wasserstoffnettoladung in Verbindungen des Typs CH_3X bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ wurde eine Sequenz für die Substituenten X abgeleitet, die qualitativ mit der aus Reaktionsdaten ermittelten übereinstimmt.

Ergebnisse für n-Alkylderivate dienen zur Abschätzung der Reichweite von Substituenteneffekten. Das Abklingen des induktiven Effektes spiegelt sich in den Diagonalelementen der Omega-HMO-(Pi + Sigma)-Hamilton-Matrix wider.

Für mehrere Substituenten an einem C-Atom wird keine Additivität der Effekte festgestellt. Additivität ist in guter Näherung gegeben, wenn sich zwischen den Substituenten mindestens zwei CH_2 -Gruppen befinden.

Der nach zwei Verfahren ermittelte Transmissionsfaktor für die CH_2 -Gruppe stimmt mit bisherigen Ergebnissen und mit experimentellen Erfahrungen überein.

Die an aliphatischen Systemen gewonnenen Resultate werden auf bicyclische Verbindungen übertragen, und es wird gute Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren gefunden.

Die Rolle von Brückenatomen bei der Weiterleitung sigma-induktiver Effekte wird untersucht und eine nach ihrer Transmissionsfähigkeit geordnete Reihe für die Brückengruppen aufgestellt.

Literatur

- ¹ W. Gründler, Mh. Chem. **101**, 1362 (1970).
- ² W. Gründler, R. Friedemann und H. D. Schädler, Mh. Chem. **104**, 200 (1973).
- ³ A. Veilhard und G. Del Re, Theoret. chim. Acta [Berlin] **2**, 55 (1964).
- ⁴ O. Exner und J. Lakomy, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **35**, 1371 (1970).
- ⁵ J. D. Roberts und W. T. Moreland, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2167 (1953).
- ⁶ R. W. Taft, J. Physic. Chem. **64**, 1805 (1960); b) R. W. Taft in M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, New York, 1956, S. 619; c) R. W. Taft, N. C. Deno und P. S. Skell, Ann. Rev. Physic. Chem. **9**, 287 (1958).
- ⁷ M. Charton, J. Org. Chem. **29**, 1222 (1964).
- ⁸ A. R. Katritzky und R. D. Topsom, Angew. Chem. **82**, 106 (1970).
- ⁹ S. Ehrenson, Progr. physic. org. Chem. **2**, 195 (1964).
- ¹⁰ I. Mochida und Y. Yoneda, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 1479 (1968).
- ¹¹ W. A. Palm, Org. Reactivity (Tartu State Univ.) **5**, 583 (1968).
- ¹² C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Bell, London 1953.
- ¹³ W. M. Litchman und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1400 (1968).
- ¹⁴ E. A. Lucken, J. Chem. Soc. **1959**, 2954.
- ¹⁵ G. W. Wheland und L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2086 (1935).
- ¹⁶ G. E. Branch und M. Calvin, The Theory of Org. Chemistry, New York, 1941.
- ¹⁷ J. C. McGowan, Chem. and Ind. [London] **1948**, 632.
- ¹⁸ M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc. **1949**, 463.
- ¹⁹ H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **20**, 279, 778 (1952).
- ²⁰ A. Streitwieser, jr., MO-Theory for Organic Chemists, Wiley, London 1961.
- ²¹ H. H. Jaffe, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
- ²² I. Samuel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **240**, 2434 (1955).
- ²³ D. Peters, J. Chem. Soc. **1957**, 2654.
- ²⁴ O. Exner und J. Jonas, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **27**, 2296 (1962).
- ²⁵ G. Schott, Z. Chem. **6**, 321 (1966).
- ²⁶ W. A. Palm, Grundlagen der quantitativen Theorie org. Reaktionen. Isd. Chimija, Leningrad 1967 (russ.); a) S. 98, b) S. 104, c) S. 106, d) S. 112.
- ²⁷ C. F. Wilcox und C. Leung, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 336 (1968).
- ²⁸ G. Schott und P. Hansen, Z. anorg. allg. Chem. **374**, 94 (1970).