

## HMO-THEORETISCHE AROMATIZITÄTSKRITERIEN FÜR KOHLENWASSERSTOFFE EIN PRÄPARATIVES HILFSMITTEL

Günter Häfelinger

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität

74 Tübingen, Wilhelmstr. 33

(Received in Germany 22 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Aromatizität ist ein jedem Chemiker vertrauter Begriff, der aber nur sehr ungenau und nicht zufriedenstellend definiert ist. Intuitiv wird "aromatischer Charakter" oder "Aromatizität" einer ungesättigten Verbindung mit benzolähnlicher Grundzustands-Stabilität und/oder Reaktivität assoziiert.<sup>1)</sup>

Als theoretisches Aromatizitätskriterium diente bisher die Hückel-Regel<sup>2)</sup>, die unabhängig von der Ringgliederzahl für monocyclische  $(4m+2)\pi$ -Elektronen-Systeme eine abgeschlossene  $\pi$ -Elektronenschale mit aromatischer Stabilität vorhersagt, während eine experimentelle Aromatizitätsdefinition von Jackman<sup>3)</sup> eingeführt wurde:

Eine cyclische Verbindung ist aromatisch, wenn die cyclische Delokalisierung ihres  $\pi$ -Systems experimentell als diamagnetischer Ringstrom nachweisbar ist, der dann auch als Aromatizitätsmaß dient.

Das HMO- $\pi$ -Elektronenmodell<sup>4)</sup> ermöglicht jedoch unabhängig von der Hückel-Regel und ihrer Begrenzung auf Monocyclen eine quantitative Differenzierung zwischen olefinischen und beliebigen aromatischen cyclisch konjugierten  $\pi$ -Systemen durch Angabe von Schranken geeigneter HMO-Grundzustandsenergie- und Reaktivitäts-Größen.

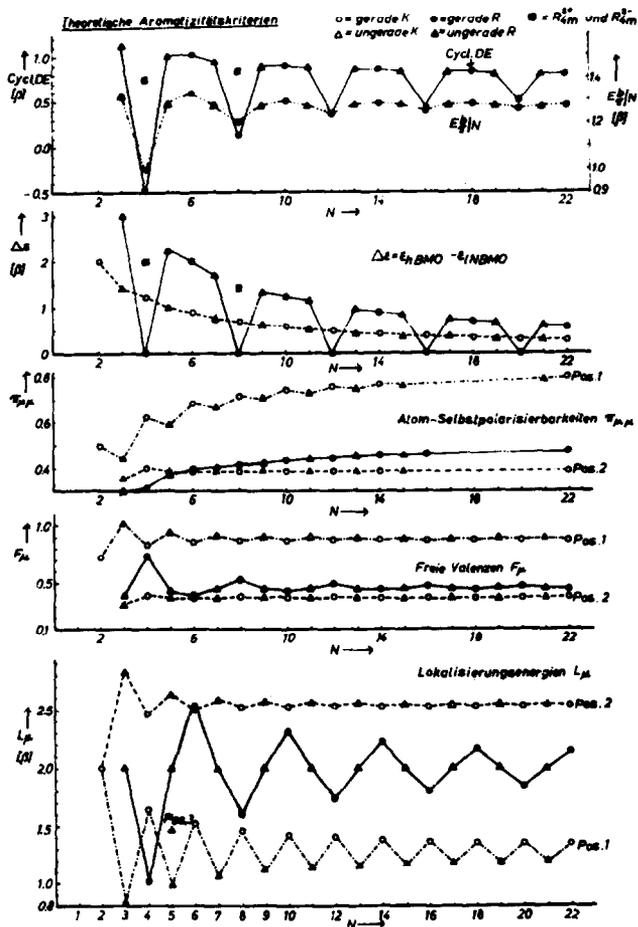
In Abb. 1 sind diese HMO-theoretischen Aromatizitätskriterien graphisch dargestellt.

Als Vergleichsgröße für die thermodynamische Stabilität, d. h. die Grundzustandsenthalpie verschiedener Kohlenwasserstoff- $\pi$ -Systeme eignet sich die HMO- $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital ( $\frac{E_{\pi}^b}{N}$ ), die für aromatische  $\pi$ -Systeme größer als 1.2732  $\beta$  sein muß, während olefinische Verbindungen unter diesem Grenzwert für eine unendlich lange lineare Polyenkette bleiben. Da Aromatizität nur bei planaren cyclisch konjugierten Polysystemen möglich ist, läßt sich nach (1) die cyclische Delokalisierungsenergie ( $DE^{\text{cycl}}$ )

$$DE^{\text{cycl}} = [ E_{\pi}^b(R_N) - E_{\pi}^b(K_N) ]_{N, n=\text{konst}} \quad (1)$$

als weiteres Energiekriterium definieren, das den Energieunterschied zwischen cyclischem

Abb. 1 :  
HMO-theoretische Aromatizitäts-  
kriterien (N=Zahl der p-Orbitale)

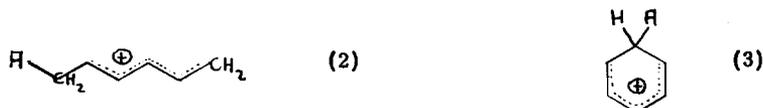


und linearem Polyen- $\pi$ -system jeweils bei gleicher Zahl von p-Atomorbitalen (N) und  $\pi$ -Elektronen (n) angibt. Nach Abb. 1 ist  $DE^{cycl}$  für alle aromatischen monocyclischen Polyensysteme größer als 0,78  $\beta$ . Cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme mit negativer  $DE^{cycl}$  wurden von Breslow <sup>5)</sup> als antiaromatisch bezeichnet.

Radikalische oder diradikalische  $\pi$ -Systeme sind chemisch sehr reaktiv und besitzen keine abgeschlossene  $\pi$ -Elektronenschale. Daher können sie nach der Hückel-Regel auch keine aromatischen Eigenschaften besitzen. Die Bedingung, daß  $\Delta\epsilon$  d. h. der Energieunterschied zwischen höchstem besetzten MO und niedrigstem unbesetzten MO größer als

null sein muß, schließt alle Grundzustände mit nicht abgeschlossener  $\pi$ -Elektronenschale aus. Der Vergleich mit olefinischen Polyenen in Abb. 1 zeigt, daß für Aromaten  $\Delta \epsilon > 0.5 \beta$  ist.

Die kinetische Stabilität bzw. Reaktivität eines  $\pi$ -Systems kann durch HMO-Reaktivitätsindices, sowohl für olefinische Additionsreaktionen als auch für die charakteristischen aromatischen Substitutionsreaktionen beschrieben werden; denn im HMO-Modell ist die  $\pi$ -Elektronenenergie des Zwischenproduktes (2) z.B. bei elektrophilen Additionen an



ein lineares Polyensystem und die des Zwischenproduktes (3) der entsprechenden Aromatensubstitution identisch. Nimmt man an, daß die Reaktionsfähigkeit durch die  $\pi$ -Elektronenverteilung der Ausgangsverbindung bestimmt wird, bieten sich die Atom-Selbstpolarisierbarkeiten <sup>6)</sup>  $\pi_{\mu\mu} = \frac{\partial p_{\mu}}{\partial \alpha_{\mu}}$  (da die  $\pi$ -Elektronendichten ( $q_{\mu}$ ) alternierender Kohlenwasserstoffe an allen Atomen gleich eins ist) und die freien Valenzen <sup>7)</sup>  $F_{\mu}$  als Reaktivitätsmaß an. Abb. 1 zeigt, daß die reaktiven Endatome der Olefinketten (Pos. 1) sich drastisch von den Werten für die reaktionsträgsten Olefinatome (Pos. 2) abheben. Die aromatisch monocyclischen Polyene liegen nun in ihrer Reaktivität nahe bei den reaktionsträgsten Olefinpositionen 2. Nimmt man an, daß die unbekannte Struktur des Übergangszustandes beim elektrophilen Angriff durch den Wheland'schen  $\sigma$ -Komplex <sup>8)</sup> (2) und (3) gut angenähert wird, ist die Lokalisierungsenergie <sup>8)</sup>  $L_{\mu}$  (4) das geeignete Reaktionsmaß, da die

$$L_{\mu} = E^b(R_N) - E^b(K_{N-1}) \quad (4)$$

Reaktionsgeschwindigkeit von der Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand abhängt. Aus Abb. 1 sind folgende HMO-Reaktivitätskriterien für aromatische  $\pi$ -Systeme abzulesen:  $\pi_{\mu\mu}^{\max} < 0.44$ ;  $F_{\mu}^{\max} < 0.46$ ;  $L_{\mu}^{\min} \geq 2.00 \beta$ . Es sei folgende Definition des Begriffs Aromatizität vorgeschlagen: "Aromatische Verbindungen sind planare, cyclisch konjugierte  $\pi$ -Systeme mit abgeschlossener  $\pi$ -Elektronenschale, deren thermodynamische und kinetische Stabilität infolge cyclischer Delokalisation im HMO-Modell durch die Grundzustandsenergiekriterien:  $E_{\pi}^b/N > 1.2732 \beta$ ,  $DE^{\text{cycl}} > 0.78 \beta$  und  $\Delta \epsilon > 0.5 \beta$  und die Reaktivitätskriterien:  $\pi_{\mu\mu}^{\max} < 0.44$ ,  $F_{\mu}^{\max} < 0.46$  und  $L_{\mu}^{\min} \geq 2.00 \beta$  gegenüber olefinischem Verhalten abgegrenzt ist."

Diese Definition ist unabhängig von der  $\pi$ -Elektronenzahl, der Ringgliederzahl und der Zahl der durch Konjugation verbundenen Ringe. Die allgemeine Gültigkeit und Anwendbarkeit dieser theoretischen Aromatizitätskriterien wird in der ausführlichen Mitteilung aufgezeigt.

Diese Regel ist aber von unmittelbarer Bedeutung für den präparativ arbeitenden Chemiker, denn eine beliebige konjugierte ungesättigte Verbindung, die die oben angegebenen theoretischen Aromatizitätskriterien erfüllt, muß synthetisierbar sein, falls es das im  $\pi$ -Modell unberücksichtigte  $\pi$ -System erlaubt.

- 1) K. Hafner, *Angew. Chem.* 75, 1041 (1963); D. Lloyd: *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1966; A.J. Jones, *Rev. Pure. Appl. Chem. (Melbourne)* 18, 253 (1968); G. M. Badger: *Aromaticity and Aromatic Character*, Cambridge University Press, 1969.
- 2) E. Hückel, *Z. Physik.* 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932); *Z. Elektrochem.* 43, 752 (1937)
- 3) J. A. Elvidge and L. M. Jackman, *J. chem. Soc. (London)* 1961, 859
- 4) A. J. Streitwieser, Jr.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley & Sons, New York 1961; Heilbronner und H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968
- 5) R. Breslow, *Angew. Chem.* 80, 573 (1968)
- 6) C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 191, 39 (1947)
- 7) C. A. Coulson, *Disc. Faraday Soc.* 2, 9 (1947)
- 8) G. W. Wheland, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 900 (1942)