

QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS

DER ELEKTROPHILEN SUBSTITUTION

IV. NACHWEIS EINER LINEAREN BEZIEHUNG ZWISCHEN  
DEN ENERGIEN VON  $\sigma$ - UND  $\pi$ -KOMPLEX-STRUKTUREN

Dietmar Heidrich<sup>†</sup> und Maria Grimmer

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, 701 Leipzig, DDR

(Received in Germany 13 July 1977; received in UK for publication 12 August 1977)

Trägt man bei der Protonierung aromatischer Doppelbindungen die quantenchemisch berechneten mittleren Stabilitäten der beiden Arenium-Ionen gegen die der zugehörigen Aronium-Ionen<sup>†</sup>) auf ( $\sigma$ -Komplex- gegen  $\pi$ -Komplex<sup>††</sup>)-Stabilitäten), so erhält man z.B. nach dem CNDO/2-Verfahren in der Originalparametrisierung<sup>3,4</sup> einen linearen Zusammenhang (Abb.). Zugrunde liegen Arenium- und Aronium-Ionen der Verbindungen Benzol, Toluol, p-Xylol, o-Xylol, Pyrrol, Furan und Fluorbenzol. Die Komplexenergien werden als lokale Protonenaffinitäten

$$\Delta E_{H^+} = E_{\text{Aromat-H}^+} - E_{\text{Aromat}}$$

für die diskutierten stationären Punkte der Potentialhyperfläche angegeben, wobei für unsymmetrische Doppelbindungen das arithmetische Mittel der  $\sigma$ -Komplexenergien gebildet wird. Die Berechnung der stationären Punkte erfolgt nach dem kürzlich von uns vorgestellten Programmsystem zur Geometrieoptimierung<sup>2</sup>, das den Gradienten der Energie in semiempirischen MO-Methoden benutzt.

Da bekanntlich die CNDO/2-Originalparametrisierung die relativen Energien von Arenium- und Aronium-Ionen nicht realistisch wiedergibt (übertriebene Stabilitäten für  $\pi$ -Komplex-Strukturen<sup>2</sup>), ist der relativen Lage des Schnittpunktes

<sup>†</sup>) In der Nomenklatur von Olah<sup>1</sup>.

<sup>††</sup>) Die Existenz "starker  $\pi$ -Komplexe" an Aromaten ist eine Hypothese (vgl. Literatur in Zitat<sup>2</sup>); wegen der Verbreitung dieser Bezeichnung charakterisieren wir die Aronium-Ionen auch als  $\pi$ -Komplex-Strukturen.

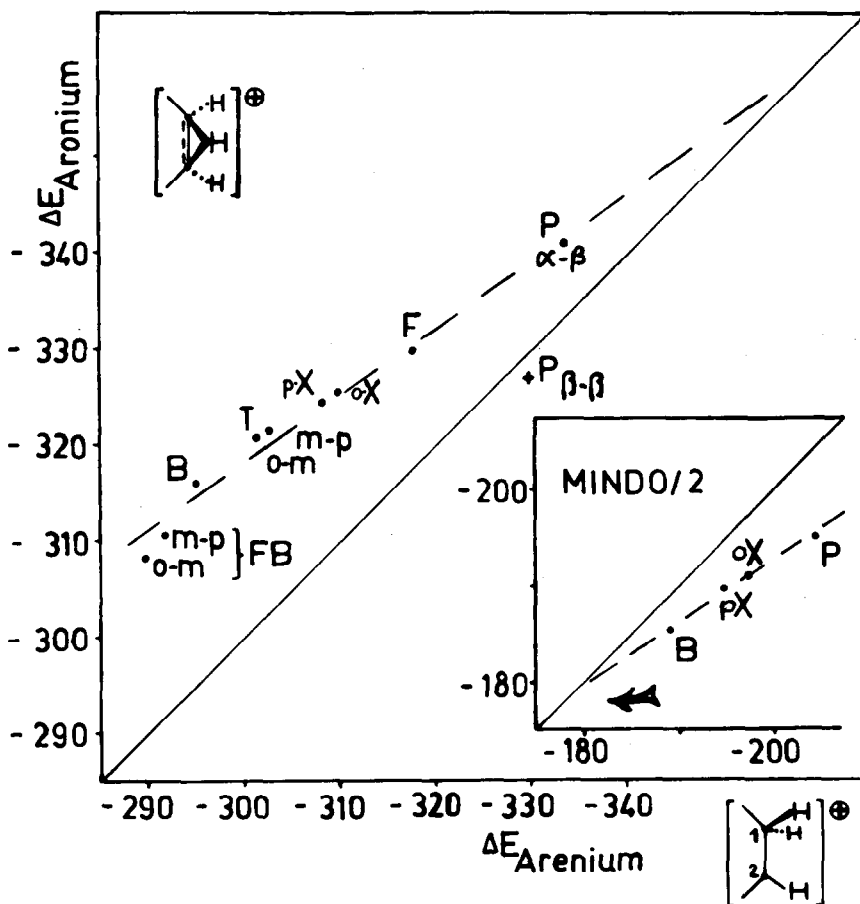


Abb.: Korrelation zwischen den Aronium- und mittleren Arenium-Ion-Stabilitäten (in kcal/mol) nach CNDO/2- und MINDO/2-Berechnungen (FB: Fluorbenzol, B: Benzol, T: Toluol, pX: p-Xylol, oX: o-Xylol, F: Furan, P: Pyrrol; o-m: Bindung zwischen o- und m-Position usw.)

der CNDO/2- mit der 45°-Geraden keine reale Bedeutung zuzuordnen. Wir haben jedoch kürzlich gezeigt,<sup>2</sup> daß mit der CNDO/2-FK- bzw. MINDO/2-Methode die relativen Stabilitäten derartiger stationärer Punkte auf der Potentialfläche des Benzol-H<sup>+</sup>-Systems in qualitativer Übereinstimmung mit den gegenwärtigen theoretischen und experimentellen Hinweisen einer größeren  $\sigma$ -Komplexstabilität auch in der Gasphase<sup>2,5,6</sup> erfaßt werden können. Die Strukturen der starken  $\pi$ -Komplexe sind dann wie am Benzol nicht als Minima auf der Potentialhyperfläche der Aromaten-H<sup>+</sup>-Systeme, sondern als Sattelpunkte (Übergangszustände)

anzunehmen,<sup>7</sup> die die Barrieren der Protonenverschiebungen repräsentieren. Die Berechnung von Sattelpunkten ist aber im allgemeinen sehr aufwendig in der Rechenzeit und wird von uns deshalb in erster Linie für symmetrieausgezeichnete Strukturen realisiert. Wir führten MINDO/2-Rechnungen an Benzol, Pyrrol sowie o- und p-Xylol durch, um eine realistischere Lage der Geraden abschätzen zu können (Abb.; das MINDO/2-Verfahren ist für die Berechnung von  $\Delta H_f$ -Werten parametrisiert). Die so gefundene MINDO/2-Gerade weist einen nahezu identischen Anstieg im Vergleich zur CNDO/2-Gerade auf. Er liegt erheblich unter 1. Die Stabilitäten der  $\pi$ -Komplexstrukturen wachsen damit nicht so schnell wie die der  $\sigma$ -Komplexe. Daraus folgt, je größer (kleiner) die mittlere Stabilität der  $\sigma$ -Komplexe einer Bindung ist, desto höher (niedriger) wird die darauf bezogene Potentialbarriere des Protonenüberganges zwischen zwei benachbarten  $\sigma$ -Komplexen.<sup>+</sup>) Der zunehmende senkrechte Abstand zur 45°-Geraden in der MINDO/2-Korrelation zeigt die wachsende mittlere Barrierenhöhe an. In umgekehrter Richtung weist der Geraden-Verlauf darauf hin, daß es Aromaten g e r i n g e r Basizität geben könnte, wo über einzelnen Bindungen die Barriere der Protonenverschiebung verschwindet oder die  $\pi$ -Komplex-Struktur tatsächlich zu einem Minimum auf der Hyperfläche wird (jenseits des Schnittpunktes mit der 45°-Geraden). Der Schnittpunkt mit der 45°-Geraden liegt nach den MINDO/2-Rechnungen unterhalb des Benzolwertes.

Ein berechneter Punkt liegt unter der CNDO/2-Geraden: die Stabilität des Aronium-Ions an der  $\beta$ - $\beta$ -Bindung des Pyrrols. Hier handelt es sich um die Überbrückung einer "aromatischen" Einfachbindung. Es ist zu vermuten, daß Energien von Aronium-Ionen, bei denen die überbrückte Struktur nicht als Doppelbindung in einer der möglichen Kekulé-Strukturen auftritt, zumindest nach quantenchemischen Rechenmethoden des verwendeten Typs unterhalb der Geraden liegen.

Eine explizite Bestimmung der freien Energien (Enthalpien) über die Ansätze der statistischen Thermodynamik, wie wir sie für die offene und die H-überbrückte Struktur des Äthylkations durchgeführt haben,<sup>8</sup> ist uns an Systemen

<sup>+</sup>) Bei Identität der beiden  $\sigma$ -Komplexe ist die Situation am übersichtlichsten (thermoneutrale Protonenverschiebungen).

der vorliegenden Größe z.Z. aus Rechenzeitgründen nicht möglich. Für die untersuchten Verbindungen ist jedoch wegen der regionalen Strukturgleichheit einerseits der Aronium- und andererseits der Arenium-Ionen untereinander die Gültigkeit einer entsprechenden LFE-Beziehung für die Gasphase als sicher anzunehmen.

#### Literatur

1. G.A.Olah, J. Amer. Chem. Soc., 94, 808 (1972).
2. D.Heidrich und M.Grimmer, Int. J. Quantum Chem., 9, 923 (1975).
3. J.A.Pople, D.P.Santry und G.A.Segal, J. Chem. Physics, 43, s 129 (1965).
4. J.A.Pople und G.A.Segal, J. Chem. Physics, 43, s 136 (1965) und J. Chem. Physics, 44, 3289 (1966).
5. W.J.Hehre und J.A.Pople, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6901 (1972).
6. W.J.Hehre, R.T.McIver, Jr., J.A.Pople und P.v.R.Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 96, 7162 (1974).
7. M.Grimmer und D.Heidrich, Z. Chem., 14, 482 (1974).
8. D.Heidrich und M.Stromeier, Z. Chem., 16, 152 (1976).