

# ENTWICKLUNG HMO-THEORETISCHER AROMATIZITÄTSKRITERIEN FÜR UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE<sup>1</sup>

G. HÄFELINGER

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität, 74 Tübingen, Wilhelmstr. 33

(Received in Germany 1 March 1971; Received in the UK for publication 29 March 1971)

**Zusammenfassung**—Durch den systematischen Vergleich geeigneter Grundzustands- und Reaktivitäts-Grössen der HMO- $\pi$ -Elektronenmodell-Theorie für lineare und monocyclische Polyene ist es möglich, Grenzen anzugeben, die typisch olefinisches Verhalten abgrenzen gegenüber typisch aromatischem Verhalten; letzteres ist durch ungewöhnlich hohe relative Grundzustands-Stabilität und niedrige Reaktivität gekennzeichnet.

Die folgenden HMO-Grössen ermöglichen diese abgrenzende Definition des bisher nur vage definierten Begriffes "Aromatizität" für beliebig verknüpfte mono- und polycyclische  $\pi$ -Systeme, die somit nicht wie die bekannte Hückelsche  $(4m + 2)\pi$ -Elektronen-Regel nur für monocyclische Polyene gültig ist:

"Aromatische Verbindungen sind planare, cyclisch konjugierte  $\pi$ -Systeme mit abgeschlossener  $\pi$ -Elektronenschale, d.h.  $|\Delta\epsilon| > 0.0$ , deren infolge cyclischer Delokalisation ungewöhnlich grosse thermodynamische und kinetische Grundzustands-Stabilität im HMO- $\pi$ -Elektronen-Modell durch die Energiekriterien:

$\pi$ -Bindungsenergie pro  $p$ -Orbital:  $> 1.273 \beta$

Cyclische Delokalisierungsenergie:  $> 0.727 \beta$

Energieunterschied zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem MO:  $|\Delta\epsilon| > 0.5 \beta$   
und gleichzeitig durch die Reaktivitätskriterien:

maximale Atom-Selbstpolarisierbarkeiten:  $< 0.44$

maximale Freie Valenz:  $< 0.46$

minimale Lokalisierungsenergie:  $\geq 2.00 \beta$

gegenüber olefinischen Verbindungen abgrenzbar sind."

**Abstract**—Systematic comparison of certain ground state properties and reactivity numbers of the HMO- $\pi$ -electron model theory for linear and monocyclic polyenic  $\pi$ -systems enables the limits to be defined which separate typically olefinic from typically aromatic behaviour which is characterized by extremely high relative ground state stability as well as by extremely low chemical reactivity.

The following HMO- values allow a limiting definition of the only ill defined term "aromaticity" valid for any arbitrary mono- or polycyclic  $\pi$ -system. The definition being independent of the restriction of the Hückel's famous  $(4m + 2)\pi$ -electron-rule to monocyclic  $\pi$ -systems only, is as follows:

"Aromatic compounds are planar cyclically conjugated  $\pi$ -systems with completely filled  $\pi$ -electron shell, i.e.  $|\Delta\epsilon| > 0.0$ ; that are further characterized by extremely high thermodynamic and kinetic ground state stability because of cyclic delocalization which can be characterized in terms of the HMO- $\pi$ -electron model by the energy criteria:

$\pi$ -bond energy per  $p$ -orbital:  $> 1.273 \beta$

cyclic delocalization energy:  $> 0.727 \beta$

difference in energy between lowest unoccupied and highest occupied MO:  $|\Delta\epsilon| > 0.5 \beta$

and at the same time by the reactivity criteria:

maximum atom-self-polarizabilities:  $< 0.44$

maximum free valency:  $< 0.46$

minimum localization energy:  $\geq 2.00 \beta$ ."

### Aromatizitäts-Definitionen

AROMATIZITÄT ist ein nahezu undefinierter Begriff der organischen Chemie von umstrittenem Wert, dessen Problematik die Chemiker aber schon seit über 100 Jahren beschäftigt hat.<sup>2</sup> Im Vorwort der Veröffentlichung der 1966 in Sheffield/England auf einem Symposium über "Aromatizität" gehaltenen Vorträge schreibt Ollis:<sup>3</sup>

"Es wurde keine zufriedenstellende und allgemein annehmbare Definition des Begriffes 'Aromatizität' gegeben, aber erscheint dies überhaupt notwendig? Wir alle wissen (oder wissen wir es wirklich?), was "Aromatizität" bedeutet, und dies hat auch die Einführung neuer Begriffe wie Pseudoaromatizität, nichtbenzoide Aromatizität, Homoaromatizität, Antiaromatizität und sogar Antihomoaromatizität nicht verhindert."

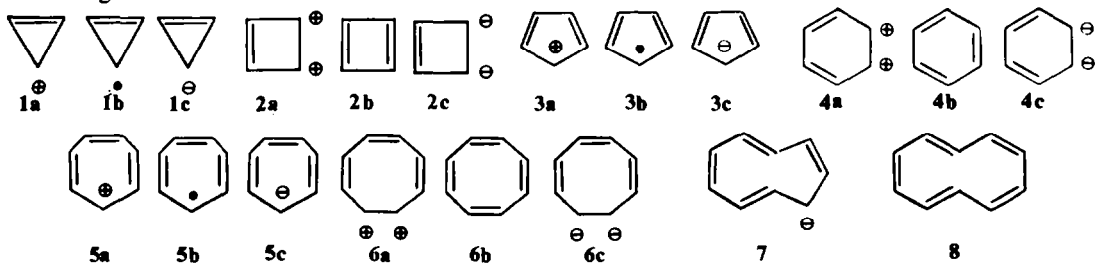
Man kann diesen Standpunkt, der dem intuitiven und qualitativen Denken des Chemikers entspricht, akzeptieren und mit dem instinktiven Gefühl operieren, das jeder Chemiker für den "aromatischen Charakter" oder die "Aromatizität" einer Verbindung auf Grund seiner experimentellen Erfahrung und seines chemischen Wissens sich angeeignet hat.

Aromatisches Verhalten ungesättigter Verbindungen ist dann gleichbedeutend mit benzolähnlicher Stabilität und/oder benzolähnlicher Reaktivität: eine lange Zeit übliche Definition, die in vielen Lehrbüchern zu finden ist,<sup>4</sup> falls diese sich überhaupt um die Formulierung einer Definition bemühen.

Der Begriff Aromatizität, der sowohl von Grundzustands- als auch Übergangszustandseigenschaften ungesättigter cyclischer Konjugationssysteme abhängt, ist ein sowohl experimentell als auch theoretisch zu bearbeitendes Problem.

Bereits die ersten Versuche zur Anwendung der damals neuen quantenmechanischen Methoden in den dreissiger Jahren führte mit der Formulierung der Hückel-Regel<sup>5,6</sup> im Rahmen der in bezug auf die exakte quantenmechanische Theorie grob vereinfachten HMO-Modell-Theorie<sup>7,8</sup> zu einem grossen Erfolg:

"Planare, monocyclische, als konjugiert ungesättigte  $\pi$ -Systeme mittels  $sp^2$ -hybridisierter Atome formulierbare Verbindungen, die  $(4m + 2)\pi$ -Elektronen besitzen, haben eine abgeschlossene  $\pi$ -Elektronenschale und sind energetisch relativ stabil, d.h. aromatisch. Entsprechende planare monocyclische  $4m$ - $\pi$ -Systeme besitzen einen diradikalischen, d.h. chemisch sehr reaktiven Triplettgrundzustand mit nicht abgeschlossener  $\pi$ -Elektronenschale und sind daher nicht aromatisch."



Die Hückel-Regel lieferte eine theoretische Erklärung für die Sextett-Regel<sup>9</sup>, d.h. für die besondere Stabilität der damals bekannten ungesättigten cyclischen Konjugationssysteme Benzol (**4b**) und Cyclopentadienylanion<sup>10</sup> (**3c**) sowie für das olefinische Verhalten von Cyclooctatetraen<sup>11</sup> (**6b**) und die Nichtisolierbarkeit von Cyclobutadien<sup>12</sup> (**2b**). Bis heute hat die Hückel-Regel ausserdem eine grosse Zahl von

experimentellen Arbeiten, sowohl unter synthetisch-präparativen als auch unter spektroskopisch-physikochemischen Aspekten, ausgelöst.

So sei z.B. hier die Synthese des Tropylium-Kations<sup>13, 14</sup> (**5a**), des Cyclooctatetraen-Dianions<sup>15-18</sup> (**6c**), des Cyclononatetraenyl-Anions<sup>19, 20</sup> (**7**), des Tetramethylcyclobuten-Dikations<sup>21</sup> (**2a**) und des unsubstituierten Cyclopropenyl-Kations<sup>22</sup> (**1a**) erwähnt. Ein Nachteil der Hückel-Regel ist, dass sie die Aufmerksamkeit der Chemiker nur auf die thermodynamische Stabilität, d.h. die Betrachtung der Grundzustandenthalpie, lenkte.<sup>49</sup> obwohl sie in der ursprünglichen Formulierung durch E. Hückel<sup>5, 6</sup> nur als Bedingung für das Vorliegen einer abgeschlossenen  $\pi$ -Elektronenschale auftrat. In seiner ersten Mitteilung schrieb E. Hückel<sup>23a</sup> aber bereits:

“Für die Stabilität einer Verbindung im chemischen Sinne ist durchaus nicht der Energiegehalt allein massgebend. Es kommt hierfür vielmehr auch wesentlich auf die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung an.”

Aromatizität, als ungewöhnliche thermodynamische *und* kinetische Stabilität muss daher heute als Grundzustandseigenschaft aufgefasst werden, die aber massgebend die Natur und Energie des Übergangszustandes und damit die Reaktivität bestimmt.

Die Doppelnatur der Aromatizität als experimentelles und theoretisches Problem wird in dieser Arbeit nur einseitig berücksichtigt, indem ausschliesslich theoretische Aromatizitätskriterien sowohl für thermodynamische als auch für reaktionskinetische Eigenschaften untersucht werden, da Jackman<sup>24</sup> bereits eine nur auf experimentellen Kriterien basierende Aromatizitätsdefinition angegeben hat:

“Notwendige Bedingung ist ein Ring aus Atomen, die so verbunden sind, dass die  $\pi$ -Elektronen in diesem cyclisch delokalisiert sind. Wir definieren daher eine aromatische Verbindung als eine Verbindung, die einen induzierten diamagnetischen Ringstrom ermöglicht. Die Grösse des Ringstroms ist eine Funktion der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Ring und daher ein Mass für Aromatizität.”

#### *Vergleich der Eigenschaften typisch olefinischer und aromatischer Verbindungen*

Aromatisches Verhalten kann nur bei konjugiert ungesättigten Verbindungen, die mindestens einen Ring enthalten, auftreten. Das heisst, nur cyclische Polyensysteme können gegenüber linearen Polyensystemen eine ungewöhnliche thermodynamische und kinetische Stabilität aufweisen. Selbstverständlich sind aber beide Verbindungsklassen wesentlich energiereicher und reaktiver als die entsprechenden gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Die charakteristischen Eigenschaften linearer Polyene und aromatischer cyclischer Polyene sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Es ist üblich (aber nicht unbedingt notwendig),<sup>25, 26</sup> ungesättigte Verbindungen im Rahmen eines  $\sigma$ - $\pi$ -Modells zu beschreiben. Damit wird eine strenge Bedingung für die Struktur der betrachteten Verbindung eingeführt. Das Molekül muss planar sein, d. h. eine Symmetrieebene enthalten, bezüglich derer eine Klassifizierung möglich ist in  $\sigma$ -Elektronen, deren Wellenfunktion rotations-symmetrisch zur jeweiligen in der Symmetrieebene liegenden Bindungsachse ist, und in  $\pi$ -Elektronen, für deren Wellenfunktionen die Symmetrieebene des Moleküles eine Knotenebene darstellt.

In einem aus mehreren Elektronen und Atomkernen aufgebauten realen Olefin sind aber keine durch physikalische Messung unterscheidbare einzelne  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Elektronen nachweisbar. Die Einführung der sogenannten  $\sigma$ - $\pi$ -Trennung in die

den *ab-Initio*-All-Elektronenberechnungen zugrunde liegende zeitunabhängige Elektronen-Schrödingergleichung kann daher nicht als quantenmechanisch zu rechtfertigende Reduktion<sup>27, 28</sup> des mathematisch schwierig zu behandelnden  $\sigma + \pi$ -Elektronengesamtproblems auf eine einfachere  $\pi$ -Elektronenteillösung aufgefasst werden, sondern muss als Übergang zu einem Modell verstanden und interpretiert werden.

TABELLE 1. TYPISCHE EIGENSCHAFTEN OLEFINISCHER UND AROMATISCHER VERBINDUNGEN

	Olefinische Verbindungen	Aromatische Verbindungen
I. Struktur:	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ungesättigt</li> <li>2. konjugiert oder unkonjugiert</li> <li>3. linear, verzweigt oder cyclisch (und Kombination davon)</li> <li>4. planar oder nichtplanar</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ungesättigt</li> <li>2. nur konjugiert</li> <li>3. cyclisch (mono- oder poly-cyclisch)</li> <li>4. planar</li> </ol>
II. Thermodynamische Stabilität	relativ energiereich	relativ energiearm
III. Kinetische Stabilität	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Additionsreaktionen               <ol style="list-style-type: none"> <li>(a) elektrophil</li> <li>(b) nucleophil</li> <li>(c) radikalisch</li> </ol> </li> <li>2. grosse Polymerisationstendenz</li> <li>3. leichte Oxydierbarkeit</li> <li>4. leichte Hydrierbarkeit</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Substitutionsreaktionen               <ol style="list-style-type: none"> <li>(a) elektrophil</li> <li>(b) nucleophil</li> <li>(c) radikalisch</li> </ol> </li> <li>2. keine Polymerisationstendenz</li> <li>3. schwere Oxydierbarkeit</li> <li>4. schwere Hydrierbarkeit</li> <li>5. präparativ grosse Bildungstendenz</li> </ol>
IV. Physikalisch-chemische Messungen:	kein diamagnetischer Ringstrom nachweisbar	diamagnetischer Ringstrom nachweisbar

Jede  $\pi$ -Elektronen-Näherung bedeutet daher eine Modellberechnung. Der Vergleich mit experimentellen Messwerten, die an realen Molekülen d. h. am All-Elektronensystem, gewonnen wurden, kann nur dann zu einer Korrelation zwischen experimentell beobachteter Grösse und dem entsprechenden Wert des  $\pi$ -Modellansatzes führen, wenn Änderungen und Effekte im vernachlässigten  $\sigma$ -System keine wesentliche oder ein konstante Rolle spielen.

Hier wird unabhängig von experimentellen Messwerten nach vergleichbaren theoretischen Grössen innerhalb des konsequent angewandten HMO- $\pi$ -Elektronen-Modells gesucht.

Von den üblichen  $\pi$ -Elektronen-Näherungen, der HMO-Methode,<sup>5-8</sup> der VB-Methode,<sup>26, 29</sup> dem Elektronengasmodell<sup>30</sup> und der PPP-Methode,<sup>31</sup> wird die erstere gewählt, da sie bereits zu der Aufstellung der nützlichen Hückel-Regel führte sowie durch Einführung einer (leider grossen) Anzahl von Näherungen aus den *ab-Initio*-Methoden ableitbar ist und bei Anwendung von Computern mit kleinem Vorbereitungsaufwand und minimalen Rechenzeiten sehr brauchbare Ergebnisse liefert.

Alle in dieser Arbeit verwendeten HMO-Grössen wurden ohne Computerbenutzung ausnahmslos aus vorhandenen Tabellenwerken<sup>32-34</sup> durch einfache Additionen, Subtraktionen oder Divisionen entsprechender Zahlenwerte erhalten.

TABELLE 2. GRÖSSEN UND DEFINITIONEN DER HMO-THEORIE

## I. Bezeichnungen

- (1) Atomorbital = AO =  $\varphi$ . mit griechischen Buchstaben indiziert, z.B.  $\varphi_\mu, \varphi_\nu$
- (2) Molekülorbital = MO =  $\psi$ . mit lateinischen Buchstaben indiziert, z.B.  $\psi_j, \psi_k$
- (3) Zahl der Atome mit p-Orbitalen =  $N$
- (4) Zahl der  $\pi$ -Elektronen =  $n$
- (5) LCAO-MO-Ansatz:

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^N c_{j\mu} \varphi_\mu = c_{j1} \varphi_1 + c_{j2} \varphi_2 + \dots + c_{jN} \varphi_N \quad (9)$$

## II. Energiegrößen

- (1) HMO-Orbitalenergie:  $\varepsilon_j = \alpha + x_j \beta$
- (2) Besetzungszahl eines MO:  $b_j = 0, 1$  oder  $2$
- (3) gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie:

$$E_\pi^{\text{ges}} = \sum_{j=1}^N b_j \varepsilon_j = \sum_{j=1}^N b_j (\alpha + x_j \beta)$$

$$E_\pi^{\text{ges}} = n\alpha + \sum_{j=1}^N b_j x_j \beta \quad (10)$$

- (4)  $\pi$ -Bindungsenergie.

$$E_\pi^b = E_\pi^{\text{ges}} - n\alpha = \sum_{j=1}^N b_j x_j \beta \quad (11)$$

- (5) Klassische Delokalisierungsenergie<sup>35</sup> eines Kohlenwasserstoffs mit  $n$   $\pi$ -Elektronen:

$$DE^k = E_\pi^b - \frac{1}{2} n \cdot E_\pi^b(\text{Äthylen}) = E_\pi^b - n \cdot \beta \quad (12)$$

$$E_\pi^b(\text{Äthylen}) = 2\beta, \text{ die } \pi\text{-Bindungsenergie einer}$$

Doppelbindung mit benzolischem Bindungsabstand von 1.397 Å

Eine andere Definition der  $DE$  wird auch oft angewandt<sup>7,8</sup>

$$DE^{\text{klass}} = E_\pi^b - k \cdot 2\beta \quad (13)$$

wobei  $k$  die maximale Zahl möglicher Doppelbindungen einer Kekulé-Formel bedeutet.

- (6) Cyclische Delokalisierungsenergie:<sup>1</sup> ( $R$  = Polyenring,  $K$  = Polyenkette)

$$DE^{\text{cycl}} = (E_\pi^b(R_N) - E_\pi^b(K_N))_{n=\text{konst.}} \quad (14)$$

- (7) Lokalisierungsenergie ( $L_\mu$ ) eines Polyens mit  $N$  p-Orbitalen:<sup>36</sup>

$$L_\mu = E_\pi^b(R_N) - E_\pi^b(K_{(N-1)}) \quad (15)$$

## III. Aus LCAO-MO-Koeffizienten abgeleitete Größen

- (1)  $\pi$ -Elektronendichte:<sup>37</sup>

$$q_\mu = \sum_{j=1}^N b_j c_{j\mu}^2 = \frac{\partial E_\pi^{\text{ges}}}{\partial \alpha_\mu} \quad (16)$$

- (2) Ladungsdichte:<sup>7</sup>

$$\zeta_\mu = 1 - q_\mu \quad (17)$$

- (3)  $\pi$ -Bindungsordnung:<sup>38</sup>

$$p_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^N b_j c_{j\mu} c_{j\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial E_\pi^{\text{ges}}}{\partial \beta_{\mu\nu}} \quad (18)$$

- (4) Freie Valenz:<sup>39</sup>

$$F_\mu = \sqrt{3} - \sum_{\nu} p_{\mu\nu} \quad (19)$$

(an  $\mu$  gebunden)

- (5) Atom-Selbstpolarisierbarkeit:<sup>40</sup>

$$\pi_{\mu\mu} = \frac{\partial q_\mu}{\partial \alpha_\mu} = \frac{\partial^2 E_\pi^{\text{ges}}}{\partial \alpha_\mu^2} \quad (20)$$

### Grundlagen der HMO- $\pi$ -Elektronen-Modellrechnung

Die Näherungen und Grundannahmen des HMO-Modells sind ausführlich dargestellt<sup>7,8</sup> und werden als bekannt vorausgesetzt. Die hier benötigten Grössen und Definitionen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Vergleich HMO-theoretischer Grössen für lineare (K) und monocyclische Polyensysteme (R)

Da Aromatizität nicht bei allen planaren cyclisch-konjugierten Polyenen nachweisbar ist und die ebenfalls synthetisierbaren linearen und verzweigten Polyensysteme sich charakteristisch in ihren Eigenschaften von Aromaten abheben (vergl. Tab. 1, S. 4612), werden systematisch geeignete theoretische Grössen für die unterschiedlichen Arten von Konjugationssystemen verglichen.

### Molekülorbitalenergien

In Abb. 1 sind die Ergebnisse von HMO-Berechnungen<sup>32-34</sup> der Orbitalenergien  $\epsilon_j$  für lineare Polyene mit zunehmender Kettenlänge bis  $N = 13$  als sog. Orbital-schema graphisch dargestellt.

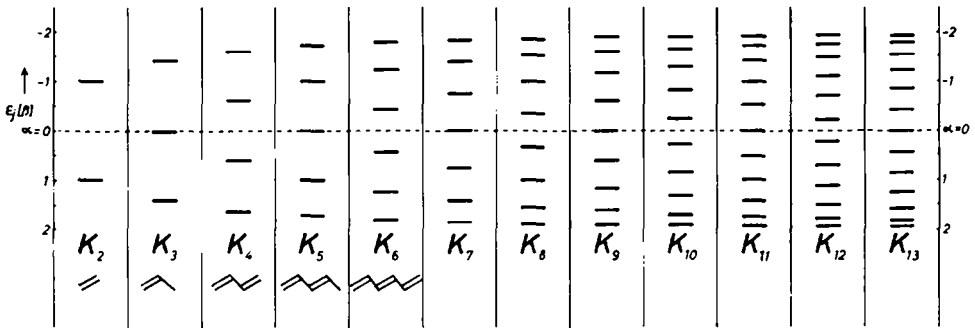


ABB 1. HMO-Orbitalschema für lineare Polyene.

Es ist zu erkennen, dass die Zahl der MO's immer gleich der Zahl der AO's ist und dass alle MO's paarweise symmetrisch zu  $\alpha$  angeordnet sind, das willkürlich als Nullpunkt der Energie-Skala gewählt werden kann.

Molekül-Orbitale, die energetisch niedriger liegen als  $\alpha$ , d.h. der Energiewert der durch Bindungsbildung unbeeinflussten Kohlenstoff-p-Atom-Orbitale, werden als bindende MO's (BMO) bezeichnet. Solche, die höher als  $\alpha$  liegen, werden anti-bindende MO's (ABMO), die mit gleichem Energiewert nichtbindende MO's (NBMO) genannt. Die MO's rücken mit steigender Kettengliederzahl immer enger zwischen den Grenzen  $\pm 2\beta$  um den  $\alpha$ -Wert zusammen.

Das HMO-Orbitalschema für monocyclische Polyene ist in Abb. 2 für Ringe mit bis zu zwanzig Kettengliedern angegeben.

Unabhängig von der Ringgliederzahl existiert jeweils ein tiefstes bindendes MO bei  $2\beta$ . Bei allen geradzahligem Ringen sind die MO's wieder symmetrisch zu  $\alpha$  angeordnet, daher gibt es auch noch das entsprechende höchste anti-bindende MO bei  $-2\beta$ , während alle anderen MO's jeweils paarweise entartet vorliegen. Ungeradzahligem Ringen zeigen das tiefste nichtentartete BMO bei  $2\beta$  und die paarweise Entartung der anderen MO's, aber keine symmetrische Anordnung der MO's bezüglich  $\alpha$ .

### $\pi$ -Bindungsenergien

In Abb. 3 ist graphisch das Aufbauprinzip, d. h. die Zu- und Abnahme der  $\pi$ -Bindungsenergie ( $E_{\pi}^b$ ) mit zunehmender Zahl von  $\pi$ -Elektronen, für lineare Polyensysteme bis zu 22-Kettengliedern veranschaulicht. Für alle geradzahigen Ketten wird die maximale  $\pi$ -Bindungsenergie ( $E_{\pi}^{b, \max}$ ) erhalten, wenn die Zahl der  $\pi$ -Elektronen ( $n$ ) gleich der Zahl der p-AO's ( $N$ ) ist. Für ungeradzahige Ketten, z.B. beim Allylsystem (21) gibt es nach dem HMO-Modell drei energetisch gleichwertige Moleküle mit gleichem  $E_{\pi}^{b, \max}$ , das Allylkation (21a), des Allylradikal (21b) und das Allylanion (21c).



Ausserdem ist zu erkennen, dass bei Vergrößerung des  $\pi$ -Systems durch Angliederung weiterer p-Orbitale bei jeweils konstanter  $\pi$ -Elektronenzahl die  $\pi$ -Bindungsenergie immer zunimmt. Die analoge Darstellung der  $\pi$ -Bindungsenergie für monocyclische Polyene mit bis zu 21 Ringgliedern in Abb. 4 zeigt ein wesentlich komplizierteres Verhalten.

Unabhängig von der Ringgliederzahl treten maximale  $\pi$ -Bindungsenergien jeweils nur bei 2,6,10,14,18,22- $\pi$ -Elektronen auf, die nun die Zahlen  $(4m + 2)$  mit  $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  der Hückel-Regel<sup>5,6</sup> darstellen.

Bei Ringen mit  $4m$ -Ringgliedern sind jeweils fünf Moleküle mit derselben maximalen  $\pi$ -Bindungsenergie möglich: ein Dikation, ein Radikalkation, nach der Hundschen Regel ein diradikalisches Triplett-Molekül, ein Radikalanion und ein Dianion.

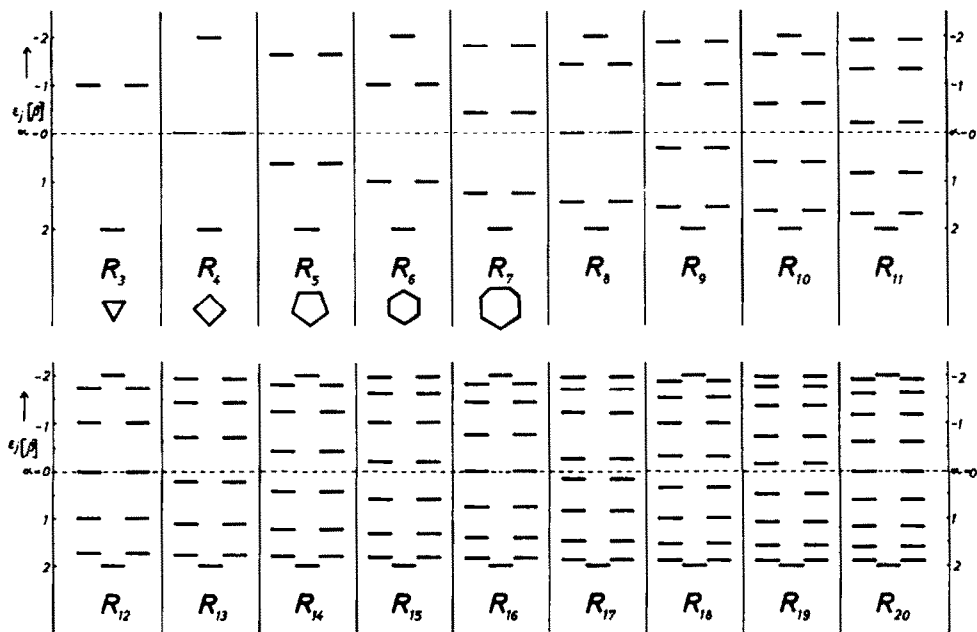


Abb. 2. HMO-Orbitalschema für monocyclische Polyene

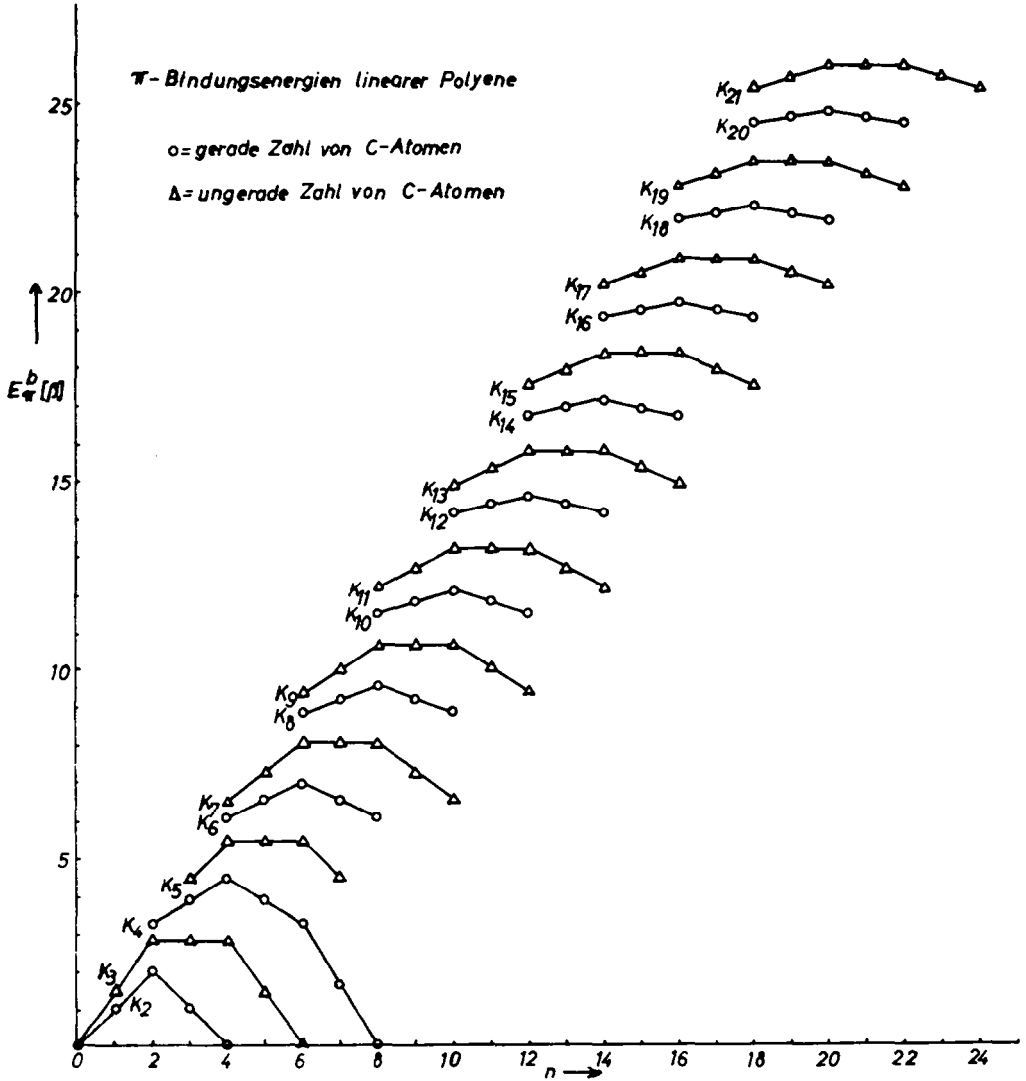


ABB 3.  $\pi$ -Bindungsenergien  $E_{\pi}^b[\beta]$  linearer Polyenkette in Abhängigkeit von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen ( $n$ ) (o = gerade Zahl von p-Orbitalen,  $\Delta$  = ungerade Zahl von p-Orbitalen)



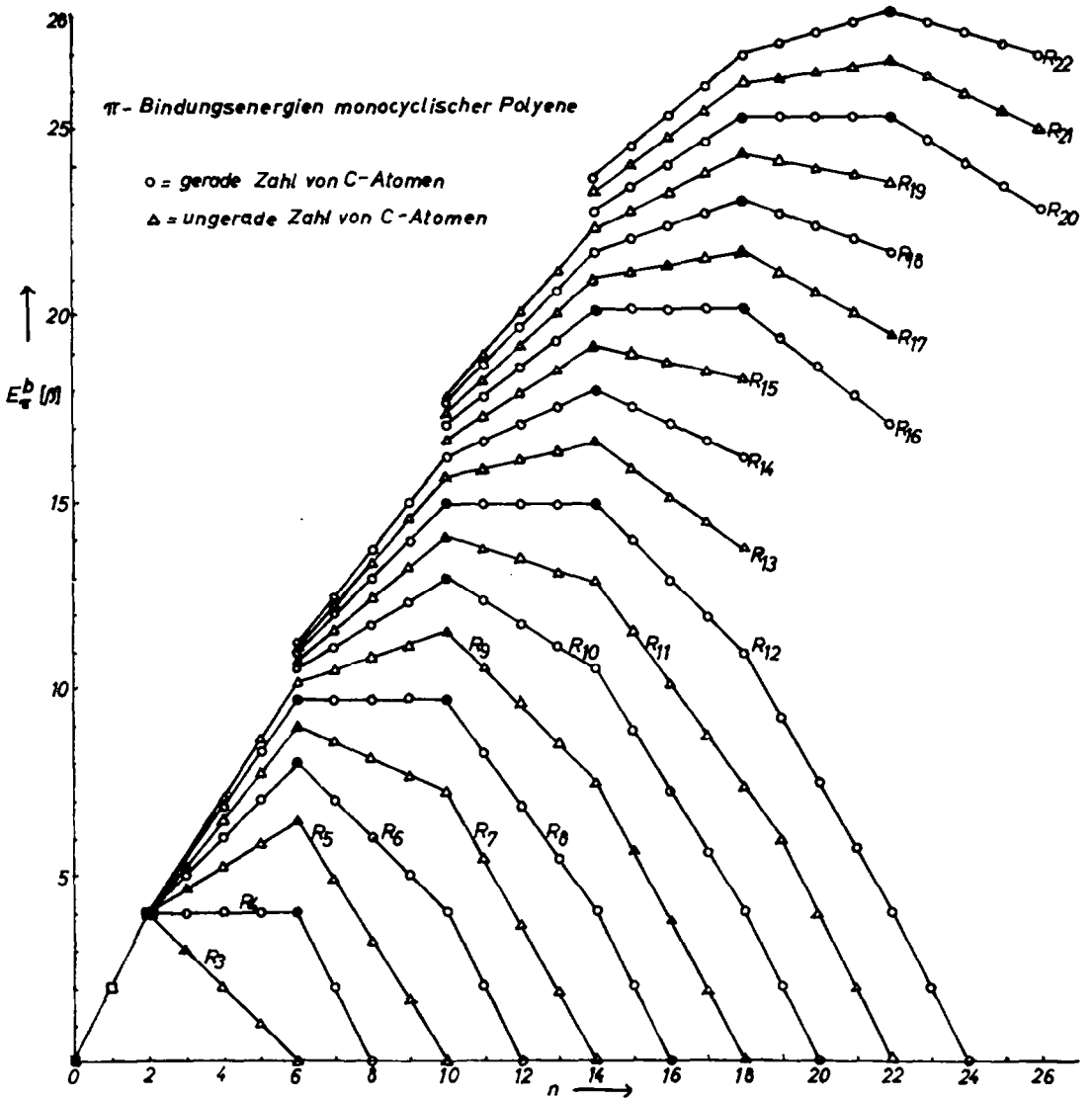


ABB 4.  $\pi$ -Bindungsenergien  $E_n^b[\beta]$  monocyclischer Polyenringe in Abhängigkeit von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen (o = gerade Zahl von p-Orbitalen,  $\Delta$  = ungerade Zahl von p-Orbitalen)

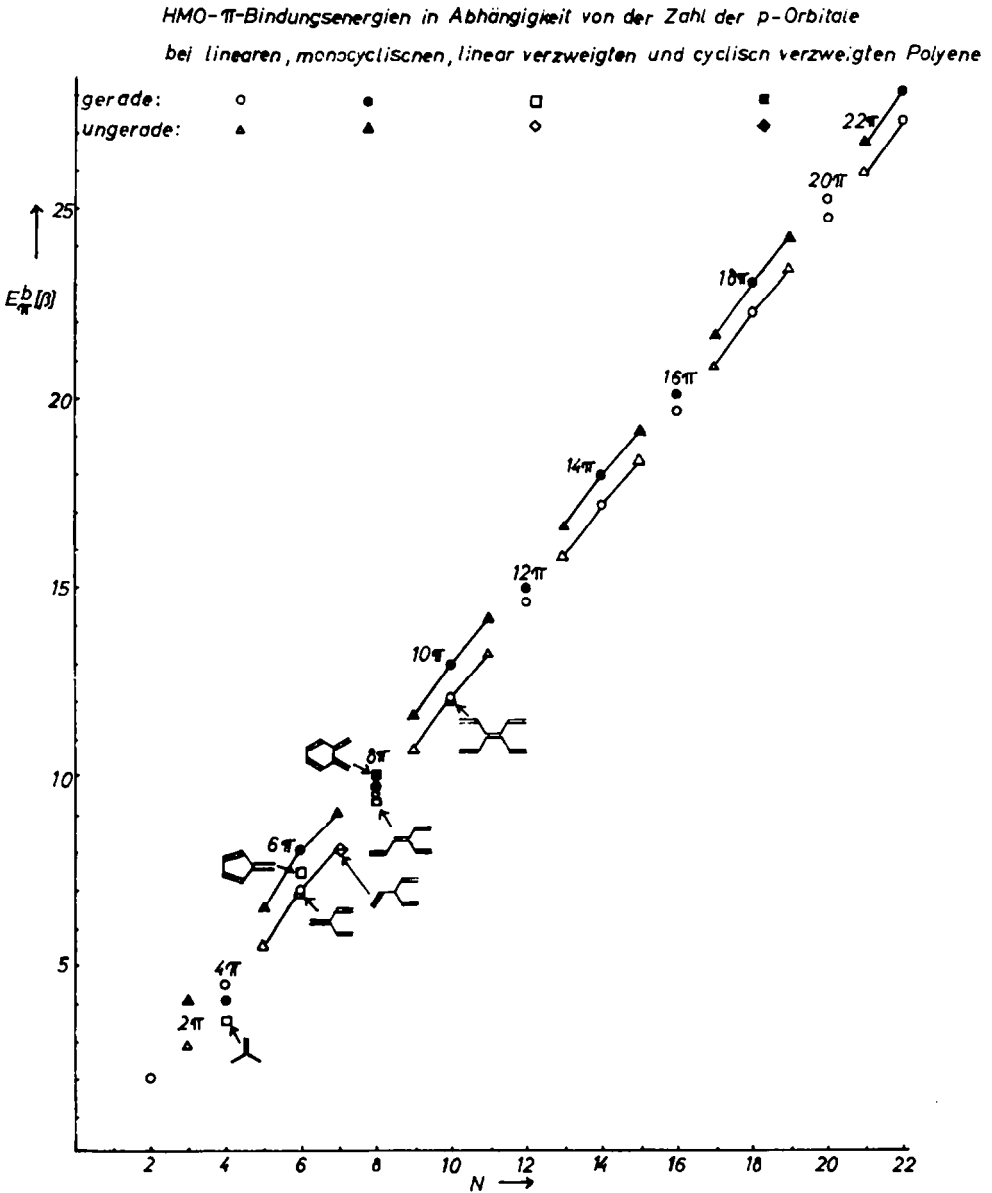


Abb 5. Maximale  $\pi$ -Bindungsenergien ( $E_{\pi}^b$ ) für optimale  $\pi$ -Elektronenzahlen in Abhängigkeit von der Zahl der p-AO's für verschiedene Typen von  $\pi$ -Konjugationssystemen (lineare Polyene: ○ = geradzahlig, △ = ungeradzahlig; monocyclische Polyene: ● = geradzahlig, ▲ = ungeradzahlig; linear-verzweigte Polyene: □ = geradzahlig, ◇ = ungeradzahlig; cyclisch verzweigte Polyene: ■ = geradzahlig, ◆ = ungeradzahlig)

Von diesen fünf Molekülen besitzen nur das Dikation und das Dianion eine abgeschlossene Elektronenschale mit Hückelscher  $(4m + 2)\pi$ -Elektronenzahl. Experimentell ist von den beiden möglicherweise aromatischen Di-Ionensystemen bei Ringen aus  $4m$  Atomen jeweils nur ein Vertreter bekannt: das Tetramethylcyclobutadiendikation<sup>21</sup> entspr. **(2a)** und das Cyclooctatetraendianion<sup>15-18</sup> **(6c)**. Die drei radikalischen Zustände sind als Radikale chemisch sehr reaktionsfähig und dabei kinetisch instabil. Trotz grosser  $\pi$ -Bindungsenergie können sie deshalb nicht als aromatisch angesprochen werden. Ein Vergleich der maximalen  $\pi$ -Bindungsenergien bei jeweils optimaler  $\pi$ -Elektronenzahl ist in Abb. 5 angegeben.

Es ist klar ersichtlich, dass von den vier möglichen Konjugationsformen für Polyene—nämlich:

linearen  
monocyclischen  
linear verzweigten und  
cyclisch verzweigten  $\pi$ -Systemen

die monocyclischen Systeme, die durch schwarze Markierungen gekennzeichnet sind, jeweils die stabilsten sind. Nur beim Anti-Hückel- $4\pi$ -System Cyclobutadien **(2b)** ist die  $\pi$ -Bindungsenergie geringer als beim offenkettigen Analogon Butadien.

Linear verzweigte Polyene sind energetisch weniger stabil als lineare Polyene. Die cyclisch verzweigten  $\pi$ -Systeme liegen aber mit ihrer  $\pi$ -Bindungsenergie zwischen der der monocyclischen und linearen Polyene. Polycyclische  $\pi$ -Systeme werden später gesondert betrachtet.

Abb. 5 liefert die Begründung dafür, dass die mit der Aromatizität verbundene besonders niedrige Grundzustandsenthalpie nur bei cyclisch konjugierten Polyenen möglich ist.

Diese Darstellung liefert aber noch keine Vergleichsmöglichkeiten für die  $\pi$ -Bindungsenergien verschiedener  $\pi$ -Systeme, die aus unterschiedlichen Zahlen von p-Atomorbitalen mit verschiedenen  $\pi$ -Elektronenzahlen bestehen. Ist z.B. das Cycloheptatrienylikation **(5a)** energetisch stabiler als Benzol **(4b)** und dieses wieder stabiler als das Cyclopentadienylanion **(3c)**, wie es die Zunahme der  $\pi$ -Bindungsenergie vermuten lässt?

#### *Zum Vergleich unterschiedlicher $\pi$ -Systeme geeignete Energiegrössen*

(a)  $\pi$ -Bindungsenergie pro  $\pi$ -Elektron. Da die Hückel-Regel zeigt, dass für die Stabilität eines ungesättigten konjugierten Ringsystems unabhängig von der Ringgliederzahl nur die Zahl der  $\pi$ -Elektronen massgeblich ist, scheint es naheliegend, als Vergleichsgrösse für unterschiedliche  $\pi$ -Systeme die  $\pi$ -Bindungsenergie pro  $\pi$ -Elektron einzuführen.<sup>23b</sup>

In Abb. 6 ist  $E_x^b/n$  für lineare und monocyclische Polyene gegen die Zahl der  $\pi$ -Elektronen aufgetragen. Diese Grösse wird mit zunehmender  $\pi$ -Elektronenzahl für ein gegebenes Polyen stetig kleiner und verläuft völlig uncharakteristisch sowohl für lineare als auch für monocyclische Polyene im selben Bereich. Eine Aussage wäre nur bei vorheriger Kenntnis der Hückel-Regel möglich, erlaubt aber keine Beurteilung der energetischen Stabilität verschiedener Verbindungen. Für die drei Allylverbindungen **(21a-c)** mit gleicher  $\pi$ -Bindungsenergie nimmt die Grösse  $E_x^b/n$  mit zunehmender Zahl von  $\pi$ -Elektronen ab. Da die wechselseitige Abstossung der  $\pi$ -Elektronen, die eine solche Stabilitätsabnahme bewirken könnte, im HMO-Model

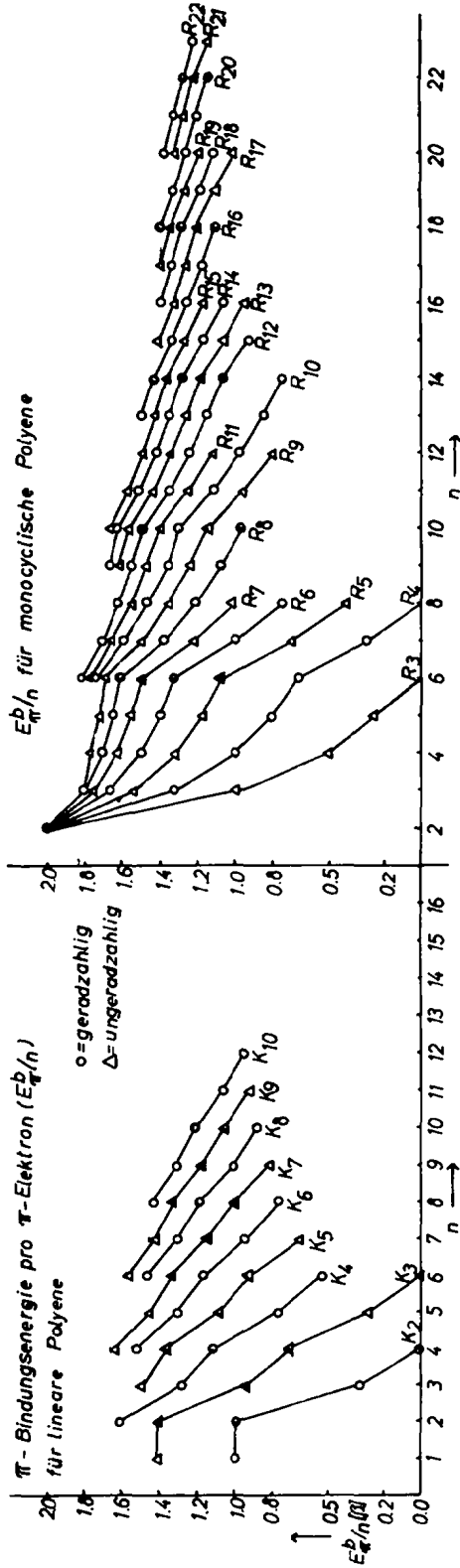


Abb 6.  $\pi$ -Bindungsenergie pro  $\pi$ -Elektron ( $E_{\pi}^b/n$ ) für lineare und monocyclische Polyene (o = geradzahlig,  $\Delta$  = ungeradzahlig,  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$  = beständige Systeme mit optimaler  $\pi$ -Elektronenzahl)

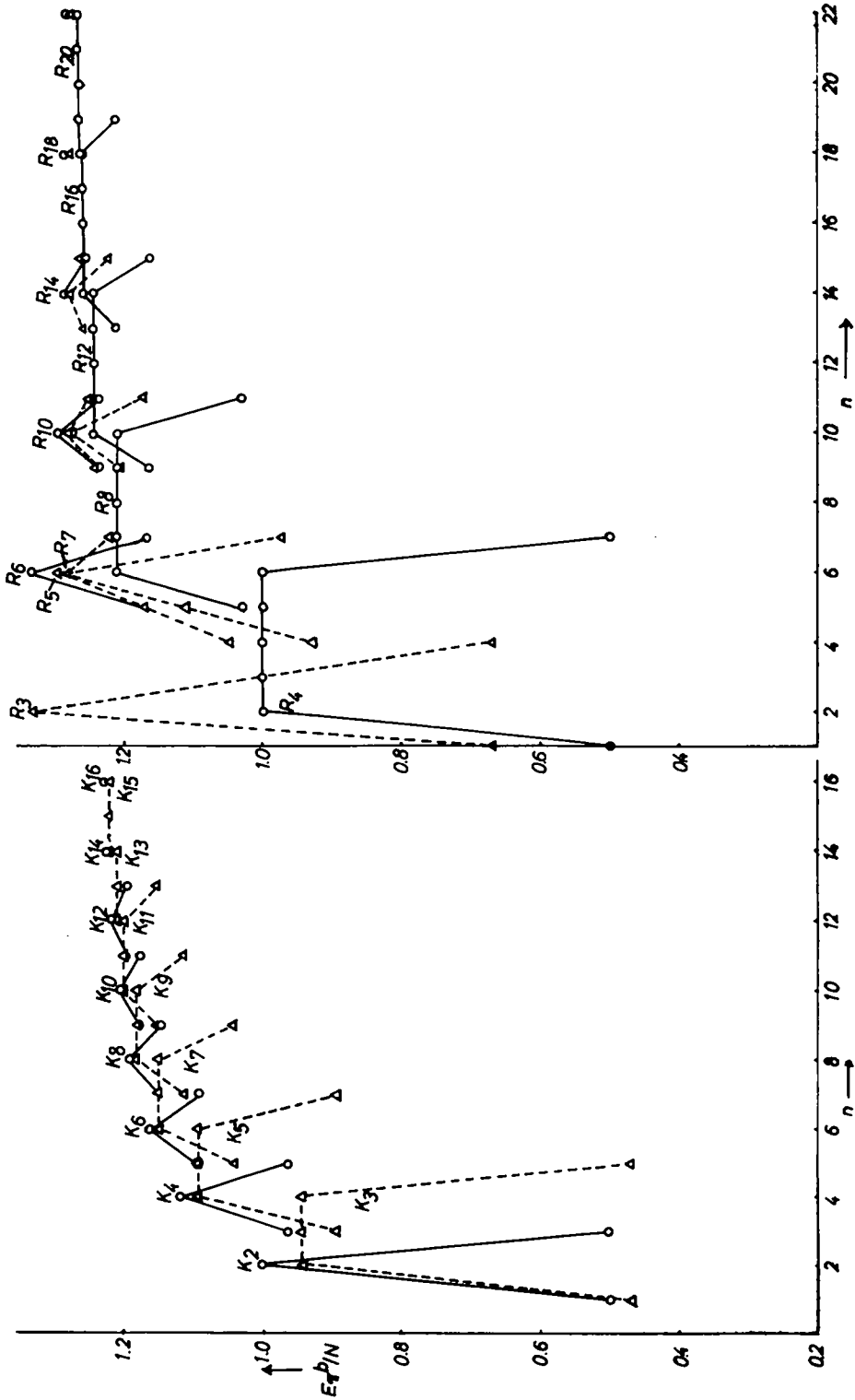


Abb. 7.  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital ( $E_p^\pi/N$ ) für lineare und monocyclische Polyene (o = geradzahlig, Δ = ungeradzahlig) in Abhängigkeit von der Zahl der  $\pi$ -Elektronen ( $n$ )

nicht berücksichtigt wurde, erscheint das Ergebnis sinnlos. Daher ist  $E_{\pi}^b/n$  als Vergleichsmass für die energetische Stabilität verschiedener  $\pi$ -Systeme ungeeignet.

(b)  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital. Die Darstellung in Abb. 5 ergab nahezu eine Schar von Geraden für unterschiedliche  $\pi$ -Systeme. Daher scheint es sinnvoll, in Abb. 7 die maximale  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital gegen die Zahl der  $\pi$ -Elektronen aufzutragen.

Aus der graphischen Darstellung in Abb. 7 ist ersichtlich, dass die Grösse  $E_{\pi}^b/N$  bei linearen Polyenen für gerade  $\pi$ -Elektronenzahlen maximale Werte annimmt und für die ungeradzahigen Polyenkette wie z.B. beim Allylsystem sowohl für das Kation, Radikal und Anion denselben von der  $\pi$ -Elektronenzahl unabhängigen Wert besitzt, der jedoch bei weiterer Elektronenzufuhr oder -abnahme geringer wird.

Bei den monocyclischen Polyenen treten Maxima jeweils bei den  $(4m + 2)$ - $\pi$ -Elektronen-Systemen auf, d.h. die  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital ( $E_{\pi}^b/N$ ) zeigt das in der Hückel-Regel ausgedrückte Verhalten. Die graphische Darstellung der maximalen  $\pi$ -Bindungsenergie pro Orbital gegen die Zahl der p-Orbitale in Abb. 8 zeigt, dass diese Grösse  $E_{\pi}^{b,\max}/N$  einen Vergleich der  $\pi$ -Bindungsenergien verschiedener  $\pi$ -Systeme sowie eine klare und eindeutige Differenzierung zwischen linearen und cyclischen Konjugationssystemen erlaubt.

Die  $E_{\pi}^{b,\max}/N$ -Werte der linearen Polyene nähern sich von unten einer oberen Schranke, die für eine unendlich lange Polyen-Kette nach (22)<sup>4,1a</sup>

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{2}{\sin[\pi/(2N + 2)]} - 2 \right) \cdot \frac{1}{N} = \frac{4}{\pi} = 1.2732 \quad (22)$$

den Wert  $1.2732 \beta$  annimmt und bei einem linearen Konjugationssystem nicht überschritten werden kann. Die ungeraden linearen Polyenkette liegen jeweils unterhalb der Werte für die geradzahigen Ketten, d.h. die Vergleichsgrösse  $E_{\pi}^{b,\max}/N$  liefert die Aussage, dass die drei möglichen Moleküle vom Typ (21a) bis (21c) energetisch relativ weniger stabil sind als z.B. die neutralen Verbindungen Äthylen und Butadien; eine Aussage, die mit der chemischen Erfahrung übereinstimmt.

Die monocyclischen Polyene zeigen ein auffallendes alternierendes Verhalten. Die stabilen Systeme mit den  $\pi$ -Elektronenzahlen der Hückel-Regel liegen alle oberhalb der oberen Schranke für olefinische Verbindungen, die Anti-Hückelschen  $4m$ - $\pi$ -Systeme liegen alle unterhalb der Grenze von  $1.2732 \beta$ , zeigen also olefinisches Verhalten. Das neutrale  $(4m + 2)\pi$ -System hat jeweils einen grösseren  $E_{\pi}^{b,\max}/N$ -Wert als das isoelektronische Carbanion und dieses einen grösseren Wert als das Carbonium-Kation. Es ist also eine energetische Differenzierung innerhalb einer isoelektronischen Reihe mit diesem Energiekriterium möglich. Mit zunehmender Ringgliederzahl werden die Unterschiede zwischen den cyclischen isoelektronischen  $\pi$ -Systemen mit verschiedener Ringglieder-Zahl aber immer kleiner. Gleichzeitig verringert sich auch der relative Energieunterschied zu den linearen Polyenkette, d.h. typisch aromatisches Verhalten als aussergewöhnliche Stabilität ist auf cyclische Verbindungen mit einer begrenzten Zahl von Ringgliedern beschränkt.<sup>3,5</sup>

(c) *Delokalisierungsenergie*. Die Delokalisierungsenergie, definiert nach Gleichung (12) oder (13) der Tab. 2 ist ein Mass für die energetische Stabilisierung eines  $\pi$ -Systems infolge der Delokalisierung seiner  $\pi$ -Elektronen im gesamten Konjugationssystem im Vergleich zu einer entsprechenden Anzahl isolierter Doppelbindungen. Die

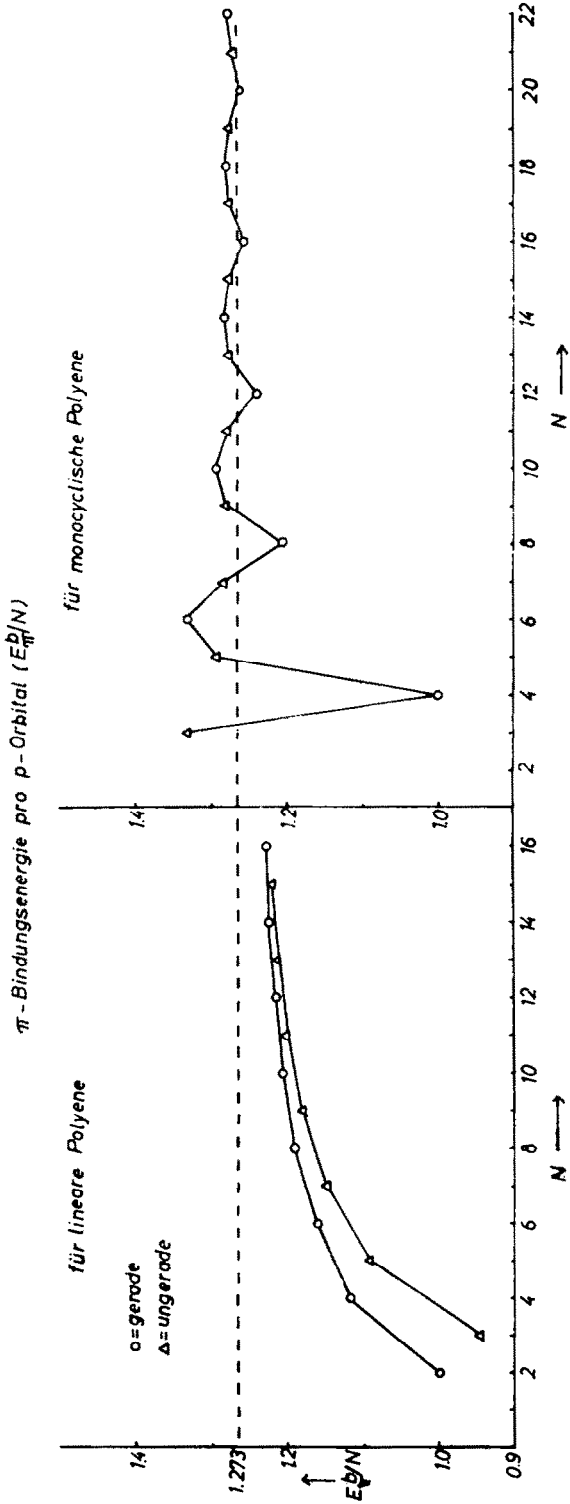


Abb 8. Maximale  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital ( $E_p^{\max}/N$ ) für lineare und monocyclische Polyene (○ = geradezahlig, △ = ungeradzahlig) in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale (N)

TABELLE 3. DELOKALISIERUNGSENERGIEN LINEARER UND MONOCYCLISCHER POLYENSYSTEME

Verbindung	$DE^{\text{Gl. (12)}} [\beta]$	$DE^{\text{klass. Gl. (13)}} [\beta]$	$DE^{\text{cycl. Gl. (14)}} [\beta]$
$K_3^+(21a)$	0.828	0.828	
$K_3^-(21b)$	-0.172	0.828	
$K_3^-(21c)$	-1.172	0.828	
$R_3^+(1a)$	2.0	2.0	1.172
$R_3^-(1b)$	0.0	1.0	0.172
$R_3^-(1c)$	-2.0	0.0	-0.828
$K_4^{2+}$	1.236	1.236	
$K_4^{+\cdot}$	0.854	1.854	
$K_4^-$	0.472	0.472	
$K_4^{-\cdot}$	-0.146	1.854	
$K_4^{2-}$	-0.764	1.236	
$R_4^{2+}(2a)$	2.0	2.0	0.764
$R_4^{+\cdot}$	1.0	2.0	0.146
$R_4(2b)$	0.0	0.0	-0.472
$R_4^{-\cdot}$	-1.0	2.0	0.146
$R_4^{2-}(2c)$	-2.0	2.0	0.764
$K_5^+$	1.464	1.464	
$K_5^-$	0.464	1.464	
$K_5^-$	-0.536	1.464	
$R_5^+(3a)$	1.236	1.236	-0.228
$R_5^-(3b)$	0.854	1.854	0.390
$R_5^-(3d)$	0.472	2.472	1.008
$K_6$	0.988	0.988	
$R_6^{2+}(4a)$	2.0	2.0	-0.098
$R_6(4b)$	2.0	2.0	1.012
$R_6^{2-}(4c)$	0.0	2.0	-0.098
$K_7^+$	2.055	2.055	
$R_7^+(5a)$	2.988	2.988	0.933
$R_7^-(5b)$	1.543	2.543	0.488
$R_7^-(5c)$	0.098	2.098	0.043
$K_8$	1.518	1.518	
$R_8^{2+}(6a)$	3.657	3.657	0.834
$R_8(6b)$	1.657	1.675	0.487
$R_8^{2-}(6c)$	-0.343	3.657	0.834
$K_9^+$	2.628	2.628	
$R_9^+$	2.823	2.823	0.195
$R_9^-$	2.170	3.170	0.542
$R_9^-(7)$	1.518	3.518	0.890
$K_{10}$	2.053	2.053	
$R_{10}(8)$	2.944	2.944	0.891

beiden üblichen Definitionsgleichungen (12) und (13) für die Delokalisierungsenergie sind für neutrale  $\pi$ -Systeme mit gerader  $\pi$ -Elektronenzahl identisch, führen aber für ionische und radikalische Systeme zu unterschiedlichen Werten, wie Tab. 3 zeigt. Da Gleichung (12) für die drei möglichen Verbindungen bei ungeradzahligem alternierenden Polyenenketten, z.B. **21a**, **21b**, und **21c**, die dieselbe  $\pi$ -Bindungsenergie besitzen, unterschiedliche Delokalisierungsenergiwerte liefert, ist die Definition der  $DE^{\text{klass}}$  durch Gleichung (13) vorzuziehen. Delokalisierungsenergien wurden oft



zum Vergleich der Stabilitäten unterschiedlicher aromatischer  $\pi$ -Systeme herangezogen.<sup>7,42</sup> Die graphische Darstellung in Abb. 9 zeigt, dass die  $DE^{\text{klass}}$  für jeden Verbindungstyp mit der Zahl der p Orbitale des  $\pi$ -Systems stetig zunimmt, wobei jeder Typ von homologen  $\pi$ -Verbindungen auf einer Gerade mit charakteristischer Steigung liegt.

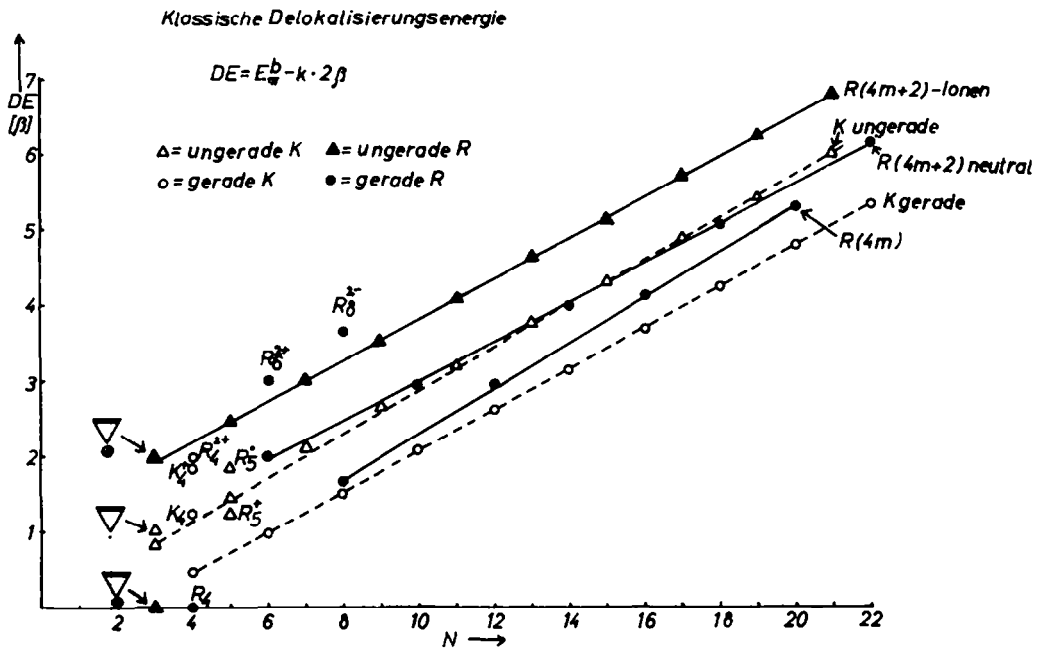


Abb 9. Klassische Delokalisierungsenergie ( $DE^{\text{klass}}$ ) für lineare ( $\circ = \text{geradzahlig}$ ,  $\Delta = \text{ungeradzahlig}$ ) und monocyclische ( $\bullet = \text{geradzahlig}$ ,  $\blacktriangle = \text{ungeradzahlig}$ ) Polyen-systeme in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale (N)

Aus Abb. 9 folgt, dass sich die klassische Delokalisierungsenergie nicht zum Vergleich der energetischen Stabilität verschiedener  $\pi$ -Systeme mit unterschiedlicher Zahl von p-Orbitalen eignet, da diese Grösse ähnlich wie die  $\pi$ -Bindungsenergien bei Vergrößerung des  $\pi$ -Systems immer zunimmt.

In Abb. 10 ist daher die klassische Delokalisierungsenergie pro p-Orbital ( $DE^{\text{klass}}/N$ ), die von Zahradník<sup>49</sup> als spezifische Delokalisierungsenergie bezeichnet wurde, mit zunehmender Zahl der AO's (N) aufgetragen.

Diese Grösse erlaubt ebenfalls eine Differenzierung zwischen typisch olefinischem und aromatischem Verhalten, aber bei weitem nicht so eindeutig wie die  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital (s. S. 4611). Für neutrale  $(4m + 2)$ - $\pi$ -Systeme und lineare ungeradzahlige Polyenkette ist ab  $N = 10$  keine Unterscheidung durch die Grösse des Wertes  $DE^{\text{klass}}/N$  möglich. Alle ungeradzahlige cyclische Polyen-Ionen mit  $(4m + 2)$ - $\pi$ -Elektronen und die entsprechenden geradzahlig Ringe mit 6 und 10 Ringgliedern haben aber eindeutig einen Wert  $DE^{\text{klass}}/N > 0.294 \beta$ , während alle linearen Polyene und die  $4m$ - $\pi$ -Monocyclen obigen Wert nicht erreichen.

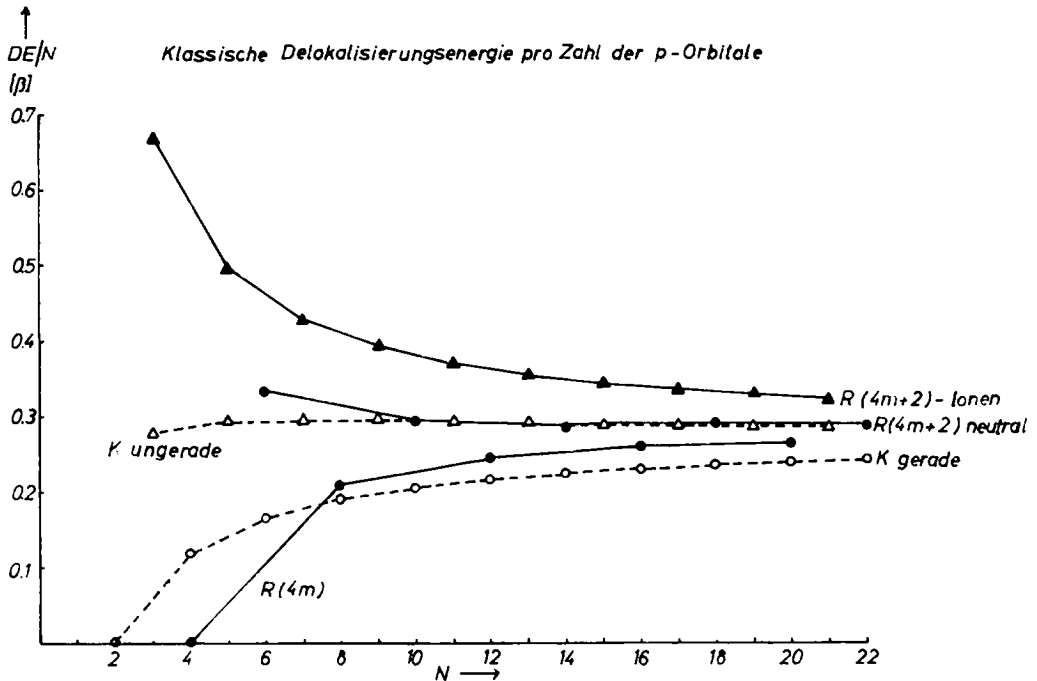


ABB 10. Klassische Delokalisierungsenergie pro p-Orbital ( $DE^{\text{class}}/N [\beta]$ ) in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale ( $N$ ) bei linearen (o = geradzahlig,  $\Delta$  = ungeradzahlig) und monocyclischen Polyenen ( $\bullet$  = geradzahlig,  $\blacktriangle$  = ungeradzahlig)

(d) *Cyclische Delokalisierungsenergie.* Man kann noch eine andere Energiegrösse (14) definieren, für die der Name cyclische Delokalisierungsenergie vorgeschlagen wird.

$$DE^{\text{cycl.}} = (E_{\pi}^b(R_N) - E_{\pi}^b(K_N)), n = \text{konst} \quad (14)$$

Dies ist die Differenz der  $\pi$ -Bindungsenergien jeweils zwischen isoelektronischen cyclischen und linearen Polyenen mit gleicher Anzahl von p-Orbitalen und misst somit den Energiegewinn als Folge der cyclischen Delokalisierung. Daher ist Gleichung (14) nur auf  $\pi$ -Systeme anwendbar, die mindestens einen Ring enthalten.

In Abb. 11 ist diese cyclische Delokalisierungsenergie (Werte s. Tab. 3) in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale für monocyclische Polyene mit unterschiedlichen  $\pi$ -Elektronenzahlen dargestellt. Für monocyclische Polyene, die bei beliebiger Ringgliederzahl nach der Hückel-Regel  $(4m + 2)$   $\pi$ -Elektronen besitzen, hat die cyclische Delokalisierungsenergie jeweils den höchsten möglichen Wert bei gegebener Zahl von p-Orbitalen gegenüber allen anderen möglichen  $\pi$ -Elektronenzahlen.

Da sich die  $\pi$ -Bindungsenergien sowohl für lineare Polyene<sup>41a</sup> (vgl. 22) als auch für monocyclische Polyene<sup>41b</sup> in geschlossener Form in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale ( $N$ ) angeben lassen, erhält man für die cyclische Delokalisierungsenergie Gleichung (23).

$$DE^{\text{cycl}}[\beta] = E_{\pi}^b(R_N) - E_{\pi}^b(K_N) = \frac{4}{\sin(\pi/N)} - \frac{2 - 2 \sin[\pi/(2N + 2)]}{\sin[\pi/(2N + 2)]} \quad (23)$$

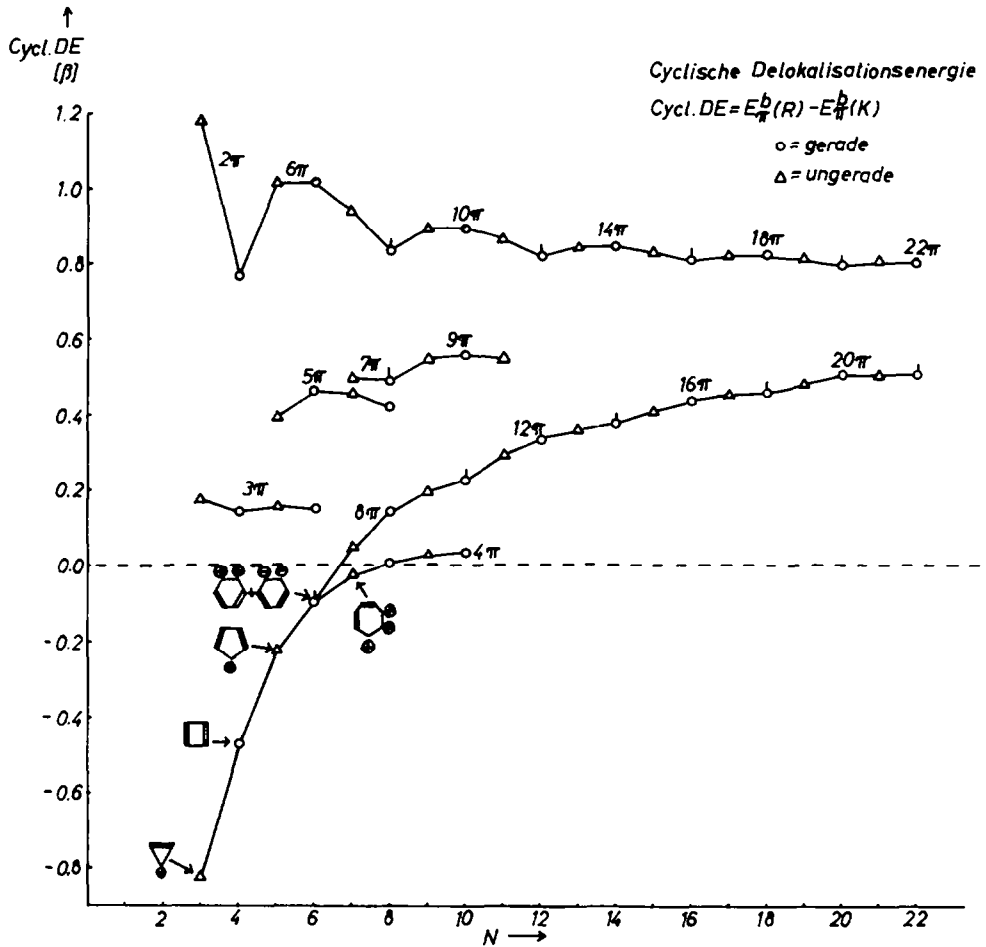


ABB 11. Cyclische Delokalierungsenergie ( $DE^{\text{cycl.}}$  [ $\beta$ ]) in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale (N) für monocyclische Polyene (o = geradzahlig, Δ = ungeradzahlig)

Eine Grenzwertbetrachtung<sup>41b</sup> für  $N \rightarrow \infty$  ergibt Gleichung (24) als Grenze.

$$DE_{(N \rightarrow \infty)}^{\text{cycl.}} = (2 - 4/\pi) = 0.7268\beta \quad (24)$$

Die graphische Darstellung in Abb. 11 zeigt, dass der Grenzwert (24) eine eindeutige Schranke darstellt, die aromatische monocyclische Polyene von olefinischen monocyclischen Polyenen trennt. Für einige Verbindungen treten in Abb. 11 negative Werte für  $DE^{\text{cycl.}}$  auf, d.h. die entsprechende cyclisch konjugierte Verbindung ist energetisch weniger stabil als die isoelektronische linear konjugierte Verbindung mit gleicher Zahl von p-Orbitalen. Diese Cyclopolymere mit negativer cyclischer Delokalierungsenergie wurden von R. Breslow<sup>43-47</sup> als antiaromatisch bezeichnet.

Die cyclische Delokalisierungsenergie erweist als eine äusserst nützliche Grösse zur Klassifizierung cyclischer Polyolefine in aromatisch, olefinisch und antiaromatisch nach (25).

Klassifizierung konjugierter Cyclopolymere als :

aromatisch, wenn  $DE^{cycl.} > 0.7268 \beta$   
 olefinisch, wenn  $0.7268 \beta \geq DE^{cycl.} \geq 0.0 \beta$  und  
 antiaromatisch, wenn  $DE^{cycl.} < 0.0 \beta$  ist. (25)

Ebenso wie die  $\pi$ -Bindungsenergie pro p-Orbital erlaubt die cyclische Delokalisierungsenergie einen Vergleich der energetischen Stabilität cyclischer  $\pi$ -Systeme mit unterschiedlicher Anzahl von  $\pi$ -Elektronen und Ringgliedern. Die Reihenfolge der Stabilität (26) innerhalb der isoelektronischen  $6\pi$ -Reihe

Benzol (4b) > Cyclopentadienylanion (3c) > Cycloheptatrienylkation (5) >  
 Cyclooctatetraendikation (6a) > Cyclobutadiendianion (2c) (26)

ist bei beiden Grössen dieselbe.

#### Bedingung für abgeschlossene $\pi$ -Elektronenschalen im Grundzustand

Die erfolgreiche Hückel-Regel war ursprünglich die Formulierung einer Bedingung für das Vorliegen einer abgeschlossenen  $\pi$ -Elektronenschale im Grundzustand eines  $\pi$ -Systems (vgl. S. ), d.h. von den 5 energetisch gleichwertigen Verbindungen eines monocyclischen  $\pi$ -Systems mit  $N = 4m$  p-Orbitalen werden die zwei radikalischen Zustände und das Diradikal aus Reaktivitätsgründen ausgeschieden (vgl. S. ). Bei einem polycyclischen Konjugationssystem oder einer heteroaromatischen Verbindung ist diese Aussage über die kinetische Instabilität eines  $\pi$ -Systems mit geradzahligem  $\pi$ -Elektronenzahl nicht mehr möglich, da durch die Verknüpfung mehrerer Ringe, z.B. im Naphthalin, Anthracen oder Pyren, oder durch die Einführung von Heteroatomen, z.B. zum Pyrrol oder Pyridin, die paarweise Entartung der Molekülorbitale, die die Ursache für die Bildung eines diradikalischen Grundzustandes beim Vorliegen von  $4m$   $\pi$ -Elektronen bildet, ganz oder teilweise aufgehoben wird. Durch die willkürliche Einführung der Bedingung, dass  $|\Delta\epsilon|$ , d.h. der Betrag der Energiedifferenz zwischen niedrigstem unbesetztem und höchstem besetztem MO, notwendigerweise für ein chemisch nicht reaktives  $\pi$ -System grösser

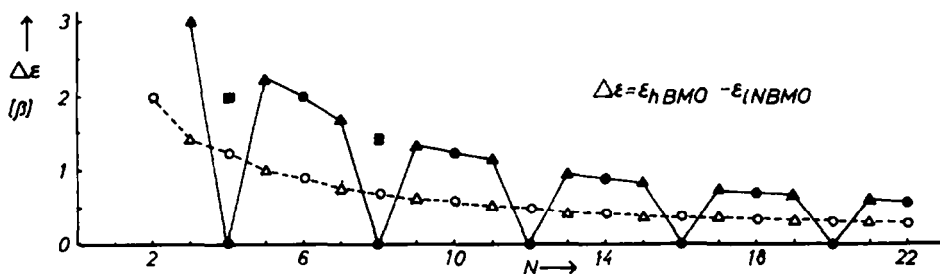


ABB 12. Energieunterschied  $|\Delta\epsilon|$  zwischen niedrigstem unbesetztem MO und höchstem besetztem MO in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale des Konjugationssystems für lineare Polyene (o = geradzahlig,  $\Delta$  = ungeradzahlig) und monocyclische Polyene (● = geradzahlig,  $\blacktriangle$  = ungeradzahlig,  $\blacksquare$  = Hückelsche  $\pi$ -Elektronenzahl bei einem  $N = 4m$ -Cyclopolymen)

als Null sein muss, werden alle mono- oder polyradikalischen Grundzustände bei beliebiger  $\pi$ -Elektronenzahl ausgeschieden.

Die graphische Darstellung der Grösse  $|\Delta\varepsilon|$  in Abb. 12 zeigt, dass bei derselben Anzahl von p-Orbitalen im Konjugationssystem  $|\Delta\varepsilon|$  für monocyclische Polyene nahezu doppelt so gross ist wie für lineare Polyene.

Die Abb. 12 legt sogar nahe, einen Grenzwert für  $|\Delta\varepsilon|$  bei typisch aromatischen  $\pi$ -Systemen ( $|\Delta\varepsilon| > (0.5 - 1.0)\beta$ ) festzulegen, obwohl für unendlich grosse Konjugationssysteme  $|\Delta\varepsilon|$  sowohl für aromatische Monocyclen als auch für Polyketten gegen Null strebt. Obiger Grenzwert für  $|\Delta\varepsilon|$  erlaubt aber auch keine eindeutige Trennung von olefinischem und aromatischem Verhalten wie die Grössen  $E_{\pi}^b/N$  und  $DE^{\text{cycl}}$ .

#### Vergleich von HMO-Reaktivitätsindices für lineare und monocyclische Konjugationssysteme

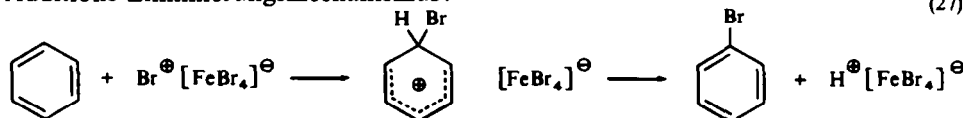
Die kinetische Stabilität bzw. Reaktivität von  $\pi$ -Systemen kann in der HMO-Theorie durch Reaktivitätsindices<sup>7,8</sup> beschrieben werden, deren Wahl von der Kenntnis des Mechanismus der betreffenden Reaktion sowie von Annahmen über die Struktur des reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustandes abhängt.

Der auffallende Unterschied im Reaktionsverhalten zwischen olefinischen und aromatischen Verbindungen ist die Bereitschaft zu Additionsreaktionen bei ersteren gegenüber Substitutionsreaktionen im zweiten Fall (s. Tab. 1, S. 4612). Beiden unterschiedlichen Reaktionsweisen ist jedoch mechanistisch der erste geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, d.h. die elektrophile, nucleophile oder radikalische Addition an das  $\pi$ -System über einem  $\sigma$ -Komplex zu einem Zwischenprodukt gemeinsam. Nach (27) bevorzugt das olefinische System in einem nachfolgenden zweiten Additionsschritt die Bildung eines Additionsproduktes mit verkleinertem  $\pi$ -System, während das aromatische System in einem nachfolgenden Eliminierungsschritt das Substitutionsprodukt unter Rückführung zum energetisch günstigen aromatischen  $\pi$ -Systems bildet.

Additions-Additionsmechanismus:



Additions-Eliminierungsmechanismus:



Das vereinfachte Energieprofil in Abb. 13 zeigt, dass im Rahmen der HMO- $\pi$ -Elektronentheorie die  $\pi$ -Elektronenenergie der Zwischenprodukte beider Reaktionen dieselben sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher durch die Aktivierungsenergie zum  $\sigma$ -Komplex bestimmt, die für die rasch reagierenden Olefine niedriger ist.

Nimmt man an, dass der Übergangszustand energetisch nahe bei der Ausgangsverbindung liegt, könnte die durch das angreifende Agens polarisierbare Elektronenverteilung der Ausgangsverbindung Ort und Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen.

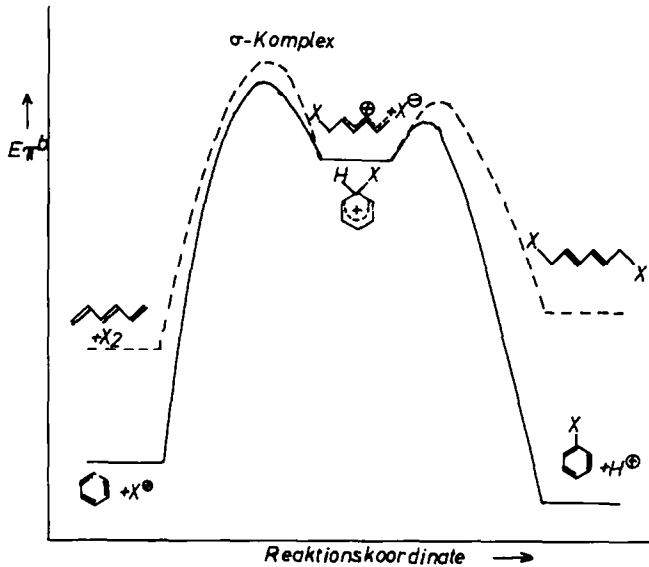


ABB 13. Verinfachtes Energieprofil für olefinische Additions-Additions-Reaktionen (---) und aromatische Additions-Eliminierungsreaktionen (—)

Die Änderung der  $\pi$ -Elektronenenergie als Störung durch ein angreifendes Agens kann nach Gleichung (28) beschrieben werden<sup>40</sup>.

$$\delta E_{\pi}^{ses} = 2 \sum_{\mu} p_{\mu r} \cdot \delta \beta_{\mu} + q_{\mu} \cdot \delta \alpha_{\mu} + \frac{1}{2} \pi_{\mu\mu} \delta \alpha_{\mu}^2 + \dots \quad (28)$$

(a)  $\pi$ -Elektronendichte und Atom-Selbstpolarisierbarkeit. Die HMO- $\pi$ -Elektronendichte  $q_{\mu}$  (16) als differentielle Änderung der  $\pi$ -Elektronenenergie bei entsprechender Änderung des Coulombintegrals  $\alpha_{\mu}$  am Reaktionszentrum durch das angreifende Agens ist für alle geradzahigen alternierenden<sup>48</sup> Kohlenwasserstoffe gleich eins und deshalb nicht als Reaktionsmass geeignet. Daher wird die Atom-Selbstpolarisierbarkeit  $\pi_{\mu\mu}$  (20), d.h. die partielle Ableitung der  $\pi$ -Elektronendichte, als Reaktivitätsmass eingeführt. Die graphische Darstellung dieser Grösse in Abb. 14 zeigt, dass die reaktionsfähigsten Endatome von Polyenkettens (Pos. 1)  $\pi_{\mu\mu}$ -Werte besitzen, die grösser als 0.442 sind, während die  $\pi_{\mu\mu}$ -Werte von mono-

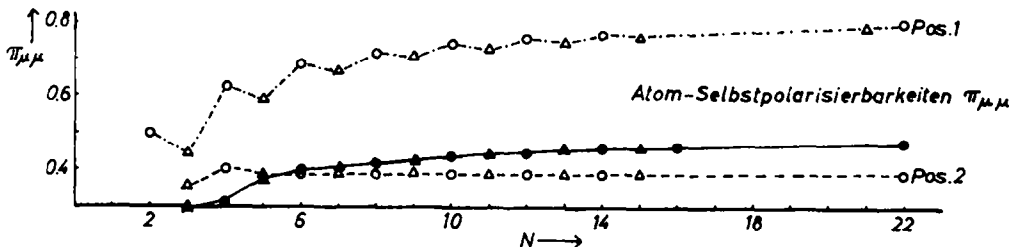


ABB 14. Atom-Selbstpolarisierbarkeiten  $\pi_{\mu\mu}$  (20) in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale für monocyclische (● = geradzahige, ▲ = ungeradzahige) und lineare (○ = geradzahige, △ = ungeradzahige) Polyenkettens. Pos. 1 = reaktionsfähigste Endatome, Pos. 2 = dazu benachbarte reaktionsträggste Stelle der Polyenkette

cyclischen Polyenringen bis zu 10 Ringgliedern unterhalb dieses Wertes liegen. Die reaktionsträgsten Atome der Polyenkettens (Pos. 2) sind alle ebenfalls durch  $\pi_{\mu\mu}$ -Werte gekennzeichnet, die kleiner als 0,442 sind, d.h. die Reaktionsbereitschaft von Aromatenatomen ähnelt der der reaktionsträgsten Stellen einer Polyenkette.

Die Atom-Selbstpolarisierbarkeiten der monocyclischen  $\pi$ -Systeme zeigen kein unterschiedliches Verhalten für Hückelsche  $(4m + 2)\pi$ - oder nicht-Hückelsche  $4m\pi$ -Systeme, da die  $\pi_{\mu\mu}$ -Werte unabhängig von der Besetzungszahl der entarteten nichtbindenden Molekülorbitale sind.

(b) *Freie Valenzen*. Die Störung der  $\pi$ -Elektronenenergie der Ausgangsverbindung infolge Änderung der Resonanzintegrale der beeinflussten Bindungen durch das angreifende Agens wird nach Gleichung (28) über die  $\pi$ -Bindungsordnungen durch die freie Valenz  $F_{\mu}$  (19) beschrieben.

Die graphische Darstellung der  $F_{\mu}$ -Werte in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale in Abb. 15 ergibt ein Abb. 14 entsprechendes Verhalten. Wieder liegen die  $F_{\mu}$ -Werte aromatischer monocyclischer Polyene nahe bei denen der reaktionsträgsten Positionen 2 der olefinischen Polyenkettens, während die reaktivsten Positionen 1 der Polyenkettens  $F_{\mu} > 0,732$  aufweisen.

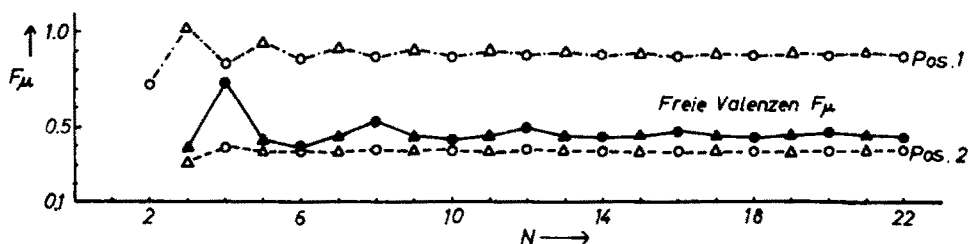


Abb. 15. Freie Valenzen  $F_{\mu}$  (19) für lineare Polyenkettens ( $\circ$  = geradzahlig,  $\Delta$  = ungeradzahlig, Pos. 1 = maximaler  $F_{\mu}$ -Wert, Pos. 2 = minimaler  $F_{\mu}$ -Wert) und monocyclische Polyene ( $\bullet$  = geradzahlig,  $\blacktriangle$  = ungeradzahlig)

In Abb 15 sind die nicht-Hückelschen  $4m$ -Cyclen im Gegensatz zu Abb. 14 durch Maxima gekennzeichnet, die mit zunehmender Ringgliederzahl immer weniger ausgeprägt sind. Die neutralen  $(4m + 2)$ -Cyclen zeigen jeweils Minima. Typisch aromatische  $\pi$ -Systeme scheinen dadurch kennzeichenbar zu sein, dass ihr maximaler  $F_{\mu}$ -Wert kleiner als 0,46 ist.

(c) *Lokalisierungsenergien*. Nimmt man an, dass der unbekanntes Übergangszustand des ersten Additionsschrittes energetisch nahe beim Zwischenprodukt liegt, eignet sich die Whelandsche Lokalisierungsenergie<sup>36</sup>  $L_{\mu}$  (15) als Reaktivitätsmass. Für alternierende  $\pi$ -Systeme ist die Kationen-Anionen- und Radikal-lokalisierungsenergie identisch. Die graphische Darstellung in Abb. 16 zeigt, dass für aromatische Monocyclen der kleinste Wert der Lokalisierungsenergie  $L_{\mu}^{\min} \geq 2,00 \beta$  ist. Diese Bedingung erfüllen auch die reaktionsträgsten Atome der Polyen-Kettens (Pos. 2), während die reaktionsfähigsten Stellen (Pos. 1) mit Ausnahme des Äthylens unterhalb dieses Wertes liegen. Die nichtalternierenden, ungeradzahliges ionischen Polyenringe besitzen alle die Lokalisierungsenergie von  $2,00 \beta$ .

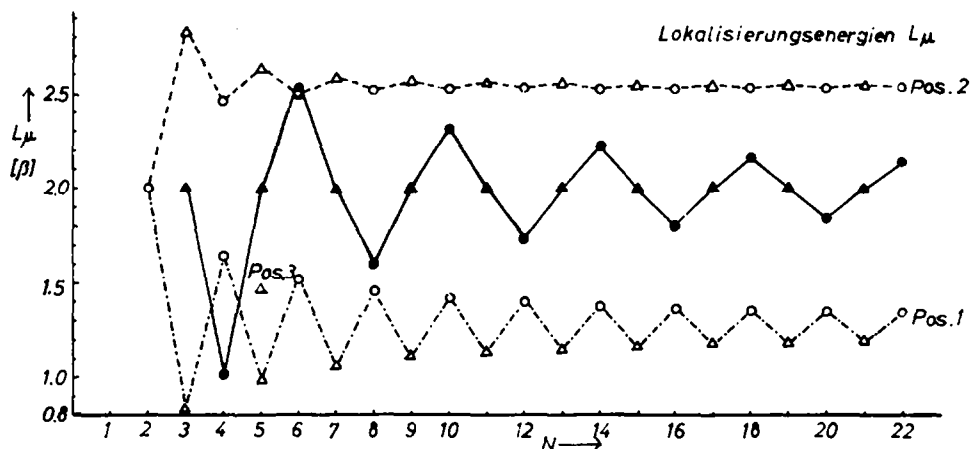


Abb 16. Lokalisierungsenergien  $L_{\mu}$  (15) für monocyclische Polyene ( $\circ$  = geradzahlig,  $\triangle$  = ungeradzahlig) und Polyenkettten ( $\bullet$  = geradzahlig,  $\blacktriangle$  = ungeradzahlig, Pos. 1 = reaktionsfähigste Stelle, Pos. 2 = reaktionsträgste Stelle)

### $\pi$ -Bindungsordnungen

Die HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen  $p_{\mu\nu}$  (18) linearer und monocyclischer Polyene unterscheiden sich ebenfalls charakteristisch, wie die graphische Darstellung in Abb. 17 zeigt.

Bei den monocyclischen Polyenringen sind die  $\pi$ -Bindungsordnungen aller Bindungen gleich gross. Die  $4m$ - $\pi$ -Systeme fallen durch Minima in der graphischen Darstellung auf, während die neutralen  $(4m + 2)\pi$ -Systeme maximale  $\pi$ -Bindungsordnungen aufweisen. Die nicht-alternierenden ionischen Systeme zeigen dieselbe relative Gruppierung wie in der graphischen Darstellung der  $E_{\pi}^b/N$ -Werte (Abb. 8) und der  $DE^{\text{cycl}}$  (Abb. 11).

Für die  $E_{\pi}^b/N$ -Werte von Monocyclen ergibt sich diese Analogie zwangsläufig aus den allgemein gültigen Beziehungen (29)<sup>40</sup> und (30).

$$E_{\pi}^b = 2 \sum_{\mu < \nu} p_{\mu\nu} \cdot \beta \quad (29)$$

$$\frac{E_{\pi}^b(R_N)}{N} = 2 p_{\mu\nu} \cdot \beta \quad (30)$$

Mit zunehmender Ringgliederzahl verringern sich die Unterschiede der  $\pi$ -Bindungsordnungen und streben einem Grenzwert zu, für den aus der allgemeinen Formel (31) für  $\pi$ -Bindungsordnungen

$$p_{\mu\nu} = \frac{2}{N \cdot \sin \frac{\pi}{N}} \quad (31)$$

der Monocyclen der Grenzwert<sup>8</sup>  $p_{\mu\nu}(N \rightarrow \infty) = (2/\pi) = 0.6366$  ableitbar ist.

Bei linearen Polyenkettten tritt eine Vielzahl von  $\pi$ -Bindungsordnungen auf. Die endständige Doppelbindung weist sowohl bei den geradzahlig als auch bei den ungeradzahlig linearen Polyenen den höchsten Doppelbindungscharakter auf, für den sich aus den Formeln (32) und (33) der Grenzwert für eine unendlich lange



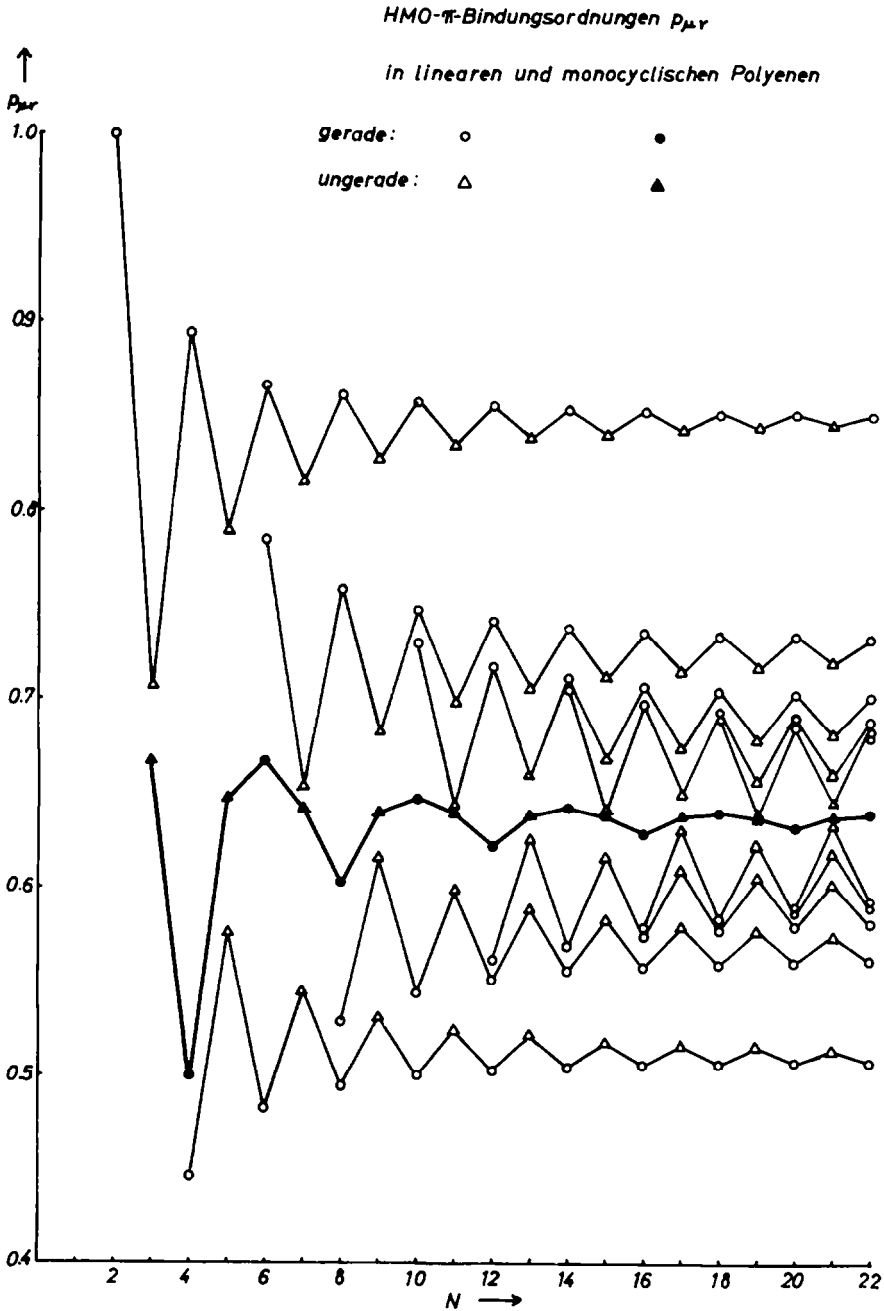


Abb 17. HMO- $\pi$ -Bindungsordnungen für lineare Polyenkettens ( $\circ$  = geradzahlig,  $\triangle$  = ungeradzahlig) und monocyclische Polyene ( $\bullet$  = geradzahlig,  $\blacktriangle$  = ungeradzahlig) in Abhängigkeit von der Zahl der p-Orbitale (N)

lineare Polyenkette als  $8/3\pi = 0.8488$  ergibt.

$$N = \text{geradzahlig: } p_{\mu, \mu+1} = \frac{1}{N+1} \left( \frac{1}{\sin[\pi/(2N+2)]} + \frac{(-1)^{\mu-1}}{\sin[(2\mu+1)\pi/(2N+2)]} \right) \quad (32)$$

$N = \text{ungeradzahlig:}$

$$p_{\mu, \mu+1} = \frac{1}{N+1} \left( \frac{1}{\tan[\pi/(2N+2)]} + \frac{(-1)^{\mu-1}}{\tan[(2\mu+1)\pi/(2N+2)]} \right) \quad (33)$$

Die benachbarte Bindung 2-3 besitzt jeweils den geringsten Doppelbindungscharakter mit dem Grenzwert nach (32) oder (33) von  $8/5\pi = 0.5093$ . Die zentralen Bindungen streben zu dem gleichen Grenzwert  $2/\pi$  wie bei den Monocyclen. Als Aromatizitätskriterium eignet sich voraussichtlich die durch Gleichung (34)

$$(\Delta p + \bar{p}) = (p^{\max} - p^{\min}) + \frac{\sum_{\mu < \nu} p_{\mu\nu}}{M} \quad (34)$$

( $\bar{p}$  = Mittelwert aller Bindungsordnungen,  $\Delta p$  = maximale Bindungsordnungsunterschiede,  $M$  = Zahl der  $\pi$ -Bindungen im  $\pi$ -System)

definierte Grösse, die für lineare und monocyclische Polyene in Abb. 18 graphisch dargestellt ist und die maximale Abweichung vom Mittelwert der  $\pi$ -Bindungsordnungen erfasst.

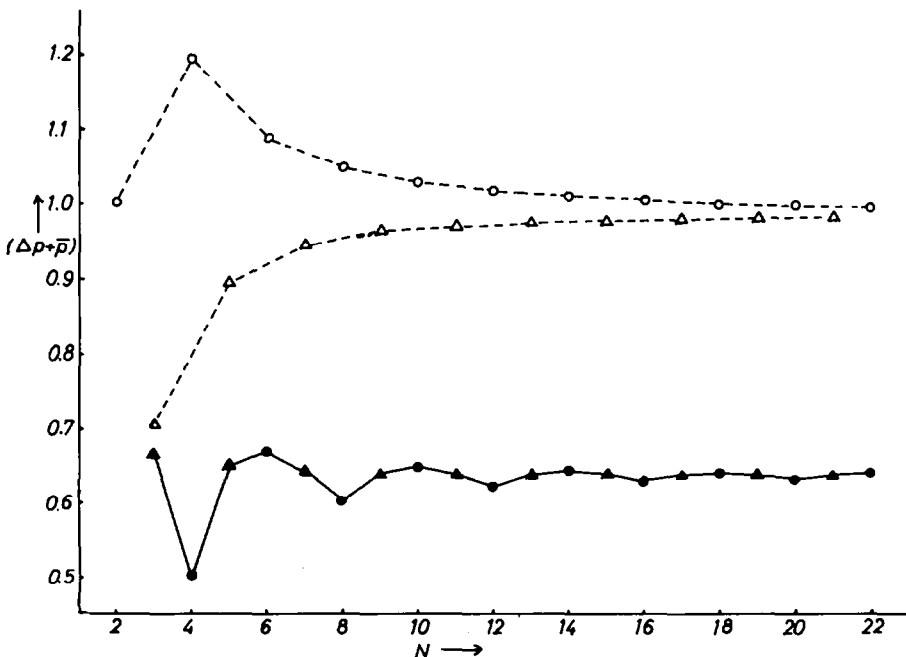


Abb. 18. Graphische Darstellung von Gleichung (34) für lineare (○ = geradzahlig, △ = ungeradzahlig) und monocyclische (● = geradzahlig, ▲ = ungeradzahlig) Polyene

Eine ähnliche Grösse (35) wurde von Krygowski<sup>50</sup> definiert, die das Ausmass der Angleichung aller Bindungen als Folge

$$D = 1 - \frac{2}{M} \sum_{\mu < \nu} (\bar{p} - p_{\mu\nu}) \quad (35)$$

der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung bestimmt.

#### Definition des Begriffs "Aromatizität"

Der Vergleich der HMO-theoretischen Eigenschaften olefinischer Polyketten mit denen aromatischer Polyenringen gestattet eine modelltheoretische Definition des Begriffs "Aromatizität", die im Gegensatz zu der Beschränkung der Hückel-Regel auf Monocyclen auf beliebige, mindestens einen Ring enthaltende Konjugationssysteme mit beliebiger  $\pi$ -Elektronenzahl anwendbar sein muss<sup>1</sup>. "Aromatische Verbindungen sind planare, cyclisch konjugierte  $\pi$ -Systeme mit abgeschlossener  $\pi$ -Elektronenschale, d.h.  $|\Delta\epsilon| > 0.0$ , deren ungewöhnliche thermodynamische und kinetische Stabilität als Folge cyclischer Delokalisation im HMO-Modell durch die Grundzustandsenergiekriterien:

$$E_{\pi}^b/N > 1.2732 \cdot \beta, DE^{\text{cycl.}} > 0.7268 \cdot \beta \text{ und } |\Delta\epsilon| > 0.5 \cdot \beta$$

und durch die Reaktivitätskriterien:

$$\pi_{\mu\mu}^{\text{max}} < 0.44, F_{\mu}^{\text{max}} < 0.46 \text{ und } L_{\mu}^{\text{min}} \geq 2.00 \cdot \beta$$

gegenüber olefinischem Verhalten abgegrenzt ist."

Diese HMO-Modell-Definition lässt naturgemäss alle Effekte im  $\sigma$ -System unberücksichtigt. In der folgenden Mitteilung wird die Anwendbarkeit dieser Definition für beliebige  $\pi$ -Systeme aufgezeigt.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> Kurzmitteilung: G. Häfeli, *Tetrahedron Letters* 541 (1971)
- <sup>2</sup> Ausführliche Zusammenfassung der historischen Entwicklung des Begriffs Aromatizität bis 1916 bei J. P. Snyder im ersten Kapitel *Aromaticity: Preelectron Events* in: *Nonbenzenoid Aromatics* (Editor: J. P. Snyder) *Organic Chemistry. A Series of Monographs*, Vol. 16, 1. Academic Press, New York (1969)
- <sup>3</sup> *Aromaticity*, S. 3. Special Publication No. 21. The Chemical Society, Burlington House, London (1967)
- <sup>4</sup> W. Hückel. *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, 9. Auflage Bd 1. S. 620, Akademische Verlaganstalt, Leipzig (1961);
- <sup>5</sup> E. S. Gould. *Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie*, 2. Auflage. S. 488. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. (1964);
- <sup>6</sup> P. Karrer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 12. Auflage, S. 369. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart (1954)
- <sup>7</sup> L. N. Ferguson. *The Modern Structural Theory of Organic Chemistry*, S. 380. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1963)
- <sup>8</sup> O. A. Reutov. *Fundamentals in Theoretical Organic Chemistry*, S. 388. North-Holland, Amsterdam (1967)
- <sup>9</sup> M. M. Palmer. *The Structure and Reaction of Heterocyclic Compounds*, S. 8. Arnold, London (1967)
- <sup>10</sup> G. M. Baker. *Aromaticity and Aromatic Character*, S. 36. Cambridge University Press (1969);
- <sup>11</sup> D. Lloyd. *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, S. 11. Elsevier, Amsterdam (1966)
- <sup>12</sup> E. Hückel. *Z. Physik* **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932)
- <sup>13</sup> E. Hückel. *Z. Elektrochem.* **43**, 752 (1937)
- <sup>14</sup> A. J. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York (1961)
- <sup>15</sup> E. Heilbronner und H. Bock. *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Verlag Chemie. Weinheim/Bergstr. (1968, 1970)

- <sup>9</sup> J. W. Armit und R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **127**, 1604 (1925)
- <sup>10</sup> J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 68 (1901)
- <sup>11</sup> <sup>a</sup> R. Willstätter und E. Waser, *Ibid.* **44**, 3423 (1911)  
<sup>b</sup> R. Willstätter und M. Heidelberger, *Ibid.* **46**, 517 (1913)
- <sup>12</sup> R. Willstätter und W. von Schmaedel, *Ibid.* **38**, 1992 (1905)
- <sup>13</sup> W. von E. Doering und L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3203 (1954)
- <sup>14</sup> zum Vergleich. G. Merling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 3108 (1891)
- <sup>15</sup> T. J. Katz und H. L. Strauss, *J. Chem. Phys.* **32**, 1873 (1960)
- <sup>16</sup> T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3784, 3785 (1960)
- <sup>17</sup> T. J. Katz, W. H. Reinmuth und D. E. Smith, *Ibid.* **84**, 802 (1962)
- <sup>18</sup> H. L. Strauss, T. J. Katz und G. K. Fraenkel, *Ibid.* **85**, 2360 (1963)
- <sup>19</sup> T. J. Katz und P. J. Garratt, *Ibid.* **85**, 2852 (1963)
- <sup>20</sup> E. A. La Lancette und R. E. Benson, *Ibid.* **85**, 2853 (1963)
- <sup>21</sup> G. A. Olah, J. M. Bollinger und A. M. White, *Ibid.* **91**, 3667 (1969)
- <sup>22</sup> R. Breslow und J. T. Groves, *Ibid.* **92**, 984 (1970)
- <sup>23</sup> E. Hückel, *Z. Physik* **70** (1931) <sup>a</sup> S. 254, <sup>b</sup> S. 253
- <sup>24</sup> J. A. Elvidge und L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* 859 (1961)
- <sup>25</sup> G. G. Hall und J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **205**, 357 (1951)
- <sup>26</sup> L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, S. 134. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr (1962)
- <sup>27</sup> R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **223**, 306 (1954)
- <sup>28</sup> P. G. Lykos und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **24**, 1166 (1956)
- <sup>29</sup> G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley, N.Y. (1955)
- <sup>30</sup> H. Kuhn, *Die Methoden des Elektronengases*, Kleinfelddruck H. Görlich, Marburg. Vorträge am internationalen Ferienkurs über die Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme in Konstanz (1963)
- <sup>31</sup> R. G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York (1963)
- <sup>32</sup> C. A. Coulson und A. J. Streitwieser, Jr. *Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculations*. Pergamon Press, Oxford (1965)
- <sup>33</sup> A. J. Streitwieser, Jr. und J. I. Brauman, *Supplemental Tables for  $\pi$ -Electron Calculations*. Pergamon Press, Oxford (1965)
- <sup>34</sup> E. Heilbronner und H. Straub, *HMO-Hückel Molecular Orbitals*, Springer-Verlag, Berlin (1966)
- <sup>35</sup> A. L. H. Chung und M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* **42**, 756 (1965)
- <sup>36</sup> G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 900 (1942)
- <sup>37</sup> G. W. Wheland und L. Pauling, *Ibid.* **57**, 2086 (1935)
- <sup>38</sup> C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **169**, 413 (1939)
- <sup>39</sup> C. A. Coulson, *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 9 (1947); *J. Chim. Phys.* **45**, 243 (1948)
- <sup>40</sup> C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **191**, 39 (1947)
- <sup>41</sup> E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. II. Übungsbeispiele mit Lösungen <sup>a</sup> S. 89; <sup>b</sup> S. 95 Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. (1970)
- <sup>42</sup> A. J. Jones, *Rev. Pure Appl. Chem. Melbourne* **18**, 253 (1968)
- <sup>43</sup> R. Breslow, *Chem. Eng. News* **43**, 90 (1965)
- <sup>44</sup> R. Breslow und E. Mohacsi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 234 (1965)
- <sup>45</sup> R. Breslow, J. Brown und J. J. Gajewski, *Ibid.* **89**, 4383 (1967)
- <sup>46</sup> R. Breslow, *Chem. in Britain* **4**, 100 (1968)
- <sup>47</sup> R. Breslow, *Angew. Chem.* **80**, 573 (1968)
- <sup>48</sup> C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **192**, 16 (1947)
- <sup>49</sup> R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **77**, 1097 (1965)
- <sup>50</sup> W. Kemula und T. Krygowski, *Tetrahedron Letters* 5135 (1968)