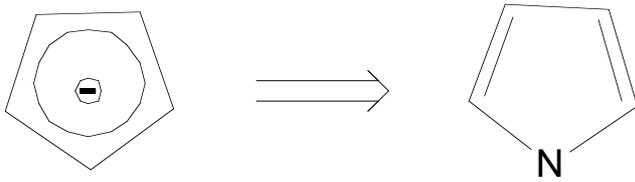


4.6. Heteroatome und Reaktivitätsparameter



Cyclopentadienylanion, isoelektronisch mit Pyrrol

→ Heteroatomparameter (Inkrementensystem)

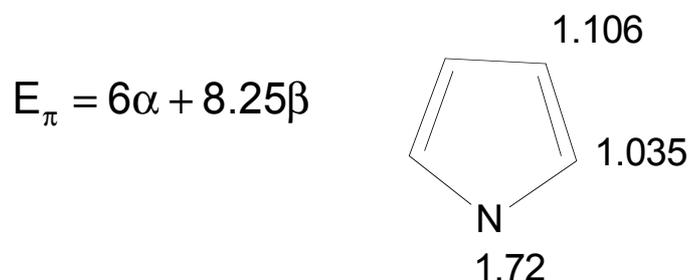
$$\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.5\beta$$

$$\beta_{\text{CN}} = y \cdot \beta_{\text{CC}} = 0.8\beta$$

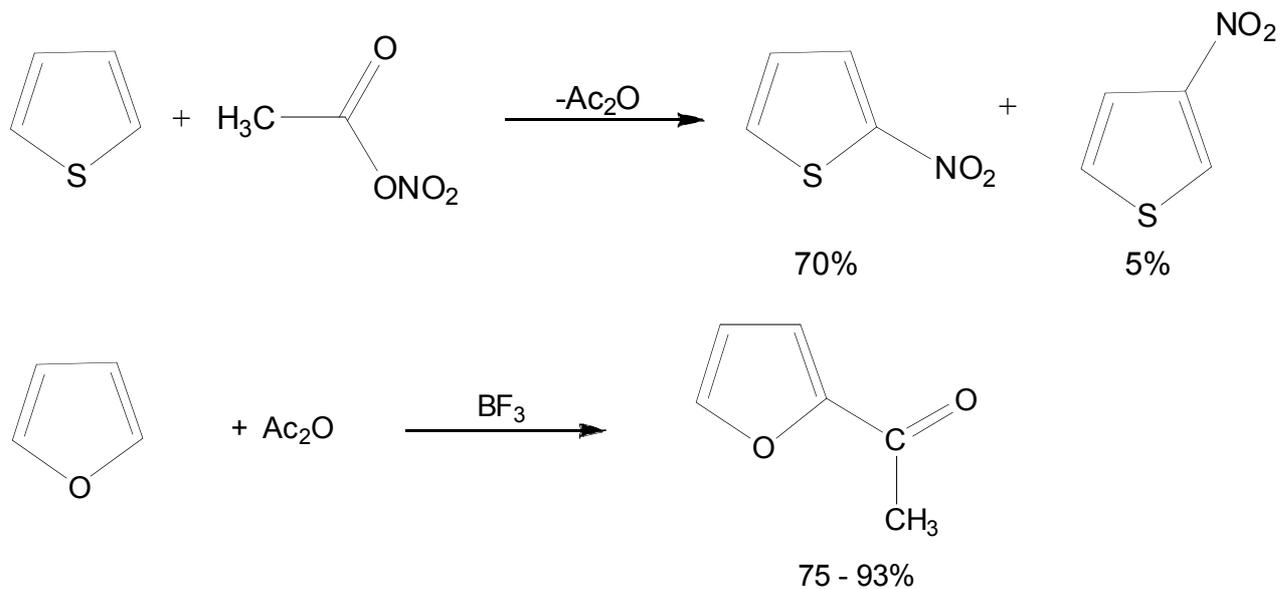
HMO-Matrix:

$$\begin{vmatrix} -\lambda + 1.5 & 0.8 & 0 & 0 & 0.8 \\ 0.8 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0.8 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Formel für cyclische Systeme wegen Heteroatom nicht anwendbar, λ -Werte und Koeffizienten müssen explizit berechnet werden.



Beispiel: elektrophile Substitution ([4], S.1110-1111)



Kann man den Ort der Substitution mit HMO-Ergebnissen erklären? - Reaktivitätsparameter
 Reaktanden: Ladungen, Spindichte

Im Widerspruch zum Experiment würden Ladungen eine bevorzugte Substitution in β -Position voraussagen.

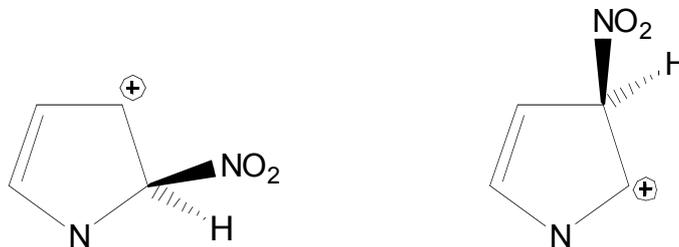
Wir haben Eigenschaften des Reaktanden zur Reaktivitätsabschätzung benutzt, wir brauchen einen Parameter, der etwas über den Übergangszustand (ÜZ) aussagt.

Man unterscheidet

Reaktionen mit frühem ÜZ (ähnelt den Reaktanden) und
Reaktionen mit spätem ÜZ (ähnelt den Produkten)

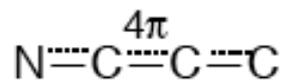
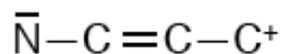
(Ladungen, Spindichte für Reaktionen mit frühem ÜZ anwendbar)

Lokalisierungsenergien: σ -Komplex als Übergangszustand:



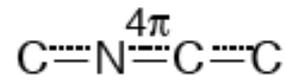
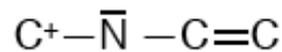
Das verbleibende π -Elektronensystem hat 2 Elektronen und 1 Zentrum weniger, aus dem Ring ist eine Kette geworden.

α -substituiert



$$E = 4\alpha + 6.32\beta$$

β -substituiert



$$E = 4\alpha + 4.95\beta$$

→ tiefere Energie für Substitution in α -Position

Kann man das explizite Ausrechnen der Determinante vermeiden?

4.7 Hückel-Störungstheorie

Wie ändert sich Totalenergie oder die Orbitalenergien, wenn die α - oder β -Parameter für bestimmte Atome oder Bindungen geändert werden?

Orbitalenergie

$$E_k = \sum_j c_{kj}^2 \alpha_j + 2 \sum_{i < j} c_{ki} c_{kj} \beta_{ij}$$
$$\frac{\partial E_k}{\partial \alpha_j} = c_{kj}^2 \quad \frac{\partial E_k}{\partial \beta_{ij}} = c_{ki} c_{kj}$$
$$\frac{dE_k}{d\alpha_j} = c_{kj}^2 + \sum_i \underbrace{\frac{\partial E_k}{\partial c_{ki}}}_{=0} \frac{\partial c_{ki}}{\partial \alpha_j}$$

Die Orbitalenergien hängen auch implizit über die Koeffizienten von den Parametern α oder β ab.

Sind die Koeffizienten jedoch variationell bestimmt, ist die Ableitung der Orbitalenergie nach den Koeffizienten Null.

$\partial E_k / \partial c_{kj} = 0$ ist ja als Bedingung für die Ableitung der HMO-Gleichungen benutzt worden.

Die Änderung der Energie bzgl. der Änderung eines Parameters kann in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$\delta E_k = \sum_j \frac{\partial E}{\partial \alpha_j} \delta \alpha_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \delta \alpha_i \delta \alpha_j + \dots$$

Bei Abbruch nach dem ersten Glied einer solchen Entwicklung für α und β ergibt sich

$$\delta E_k = \sum_j c_{kj}^2 \delta \alpha_j + 2 \sum_{i < j} c_{ki} c_{kj} \delta \beta_{ij}$$

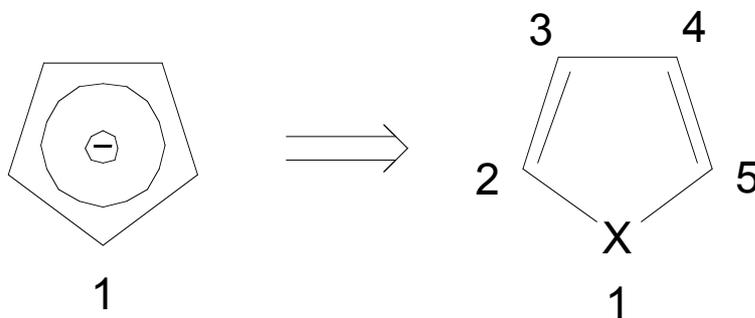
Analog für die Gesamtenergie:

$$E_\pi = \sum_j q_j \alpha_j + 2 \sum_{i < j} p_{ij} \beta_{ij}$$

$$\delta E_\pi = \sum_j q_j \delta \alpha_j + 2 \sum_{i < j} p_{ij} \delta \beta_{ij}$$

Diese Gleichungen gelten nur, wenn die Koeffizienten tatsächlich variationell, d.h. durch Diagonalisierung der Hückelmatrix bestimmt wurden.

Beispiel Cyclopentadienyl anion -> Pyrrol, Furan, Thiophen



$$\alpha_X = \alpha_C + 1.5 \beta \quad \delta \alpha_X = 1.5 - 0.0 = 1.5 \beta$$

$$\beta_{CX} = 0.8 \beta \quad \delta \beta_{CX} = 0.8 - 1.0 = -0.2 \beta$$

$$\delta E_\pi = q \delta \alpha_X + 2(p_{12} + p_{15}) \delta \beta_{CX}$$

$$= 1.2(1.5) + 2(2 \cdot 0.647)(-0.2)$$

$$\delta E_\pi = 1.8 - 0.52 = 1.28 \beta$$

$$E_{\pi}(\text{CPA}) + \delta E_{\pi}(\text{CPA}) = E_{\pi}(\text{Pyrrol})$$

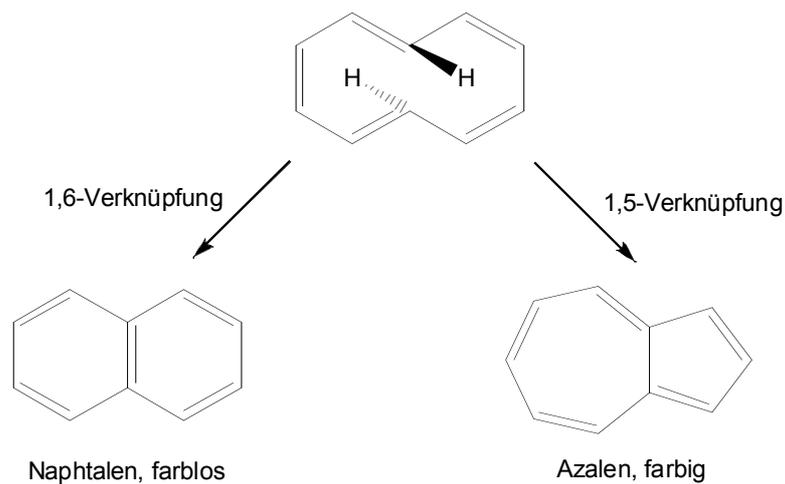
$$6\alpha + 6.47\beta + 1.28\beta = 6\alpha + 7.75\beta$$

Ergebnis der Störungstheorie

Ergebnis der expliziten HMO-Rechnung: $6\alpha + 8.25\beta$

Störungsrechnung kann man nur benutzen um abzuschätzen, wie ein System auf Störungen reagiert. Je kleiner die Störungen, umso besser wird es funktionieren.

Weitere Modifikationen:



Kutzelnigg, Band 2, Abschnitt 11.10.4