

Molekülberechnungen (LCAO—MO) an konjugierten Systemen mit 14 Kohlenstoffatomen

Von

N. Tyutyulkov und F. Fratev

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

(Eingegangen am 4. April 1966)

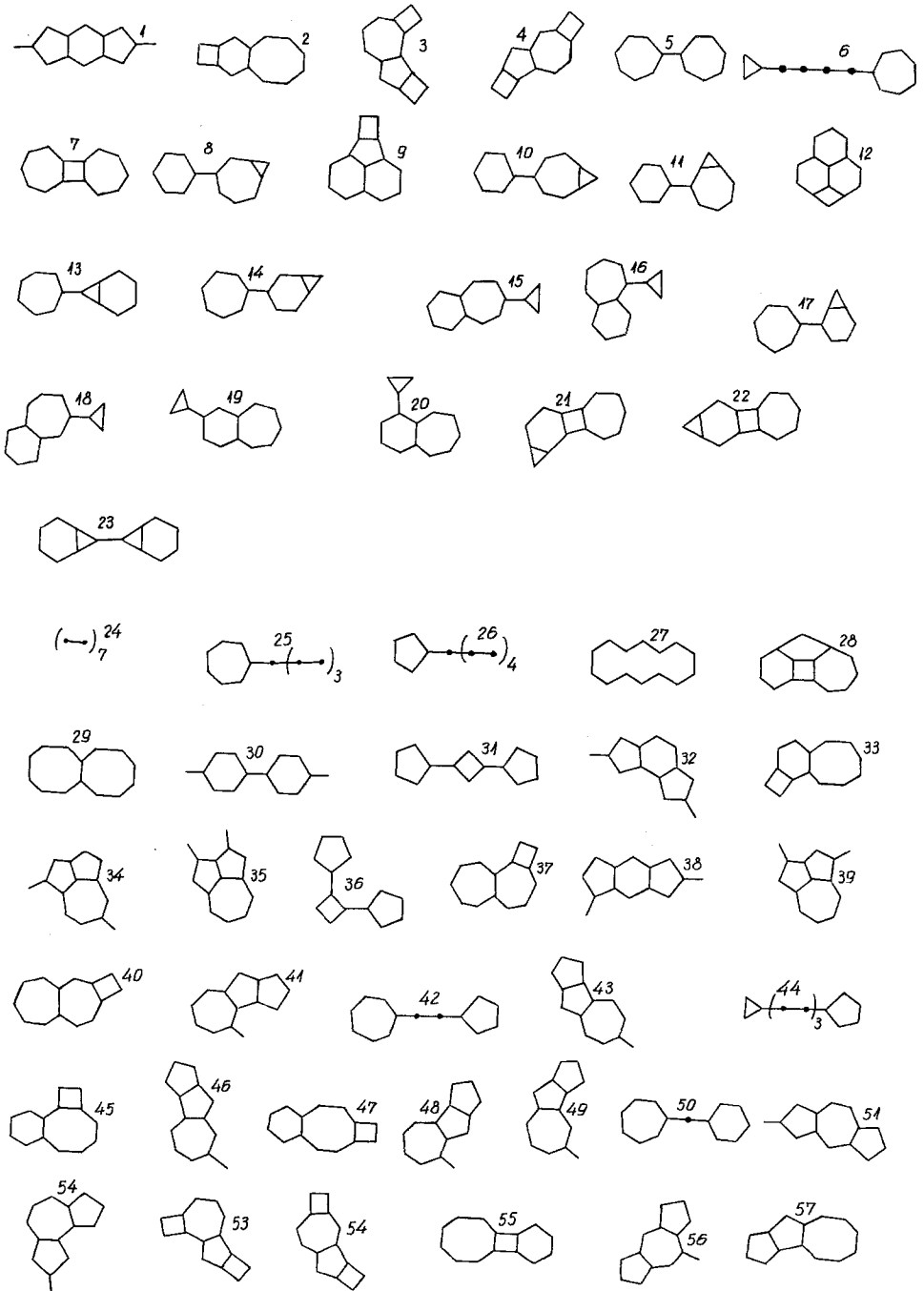
Die Arbeit bringt die Ergebnisse der Berechnungen anhand der LCAO—MO-Methode für 134 völlig konjugierte Kohlenwasserstoffe mit 14 C-Atomen. Eine Tabelle gibt Auskunft über die gesamte π -Elektronenenergie und die Energien der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale.

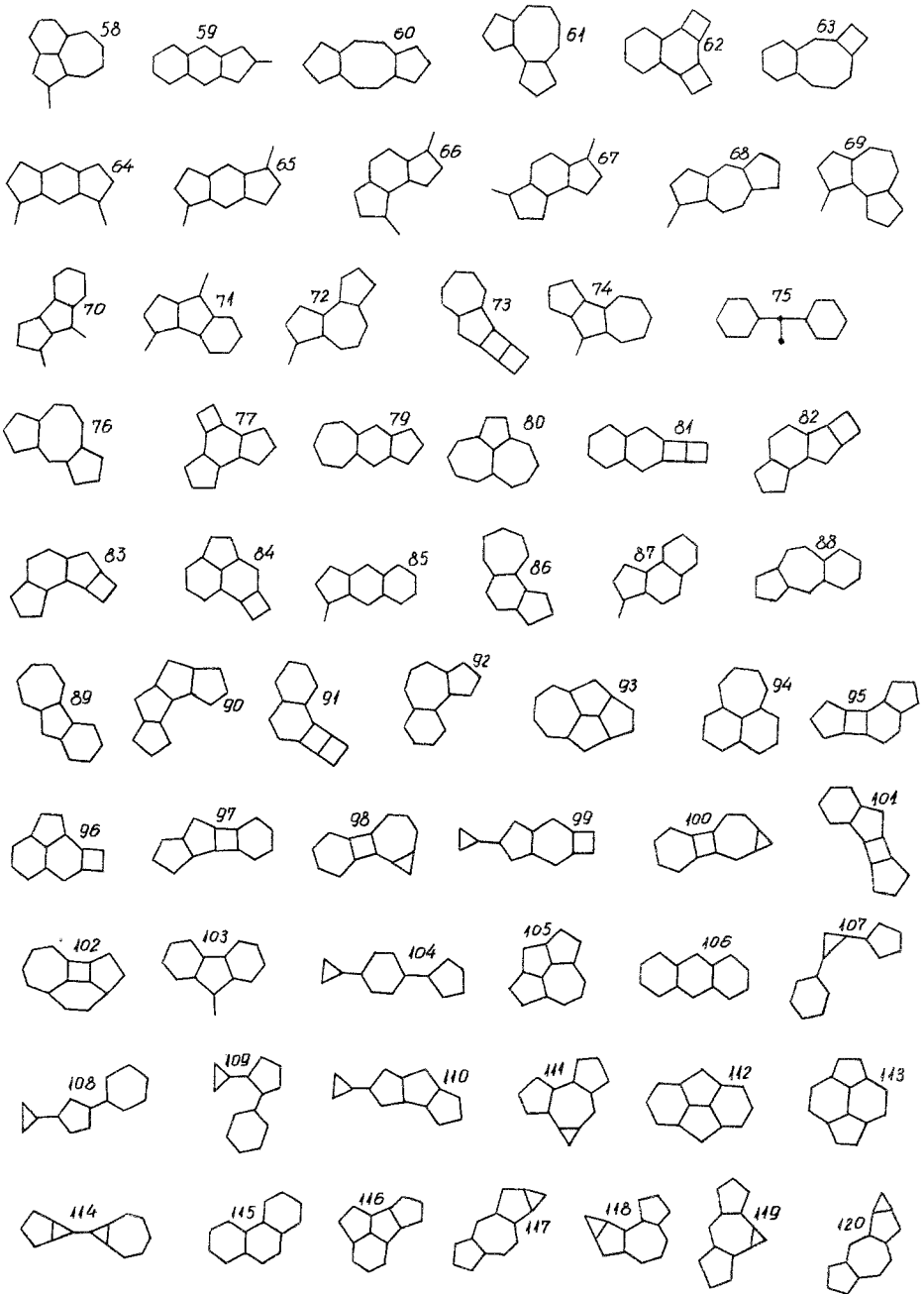
Some of the results are given of calculations by means of the LCAO—MO-method of 134 fully conjugated hydrocarbons with 14 carbon atoms. The total π -electronic energy and the energies of highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals are given in tables.

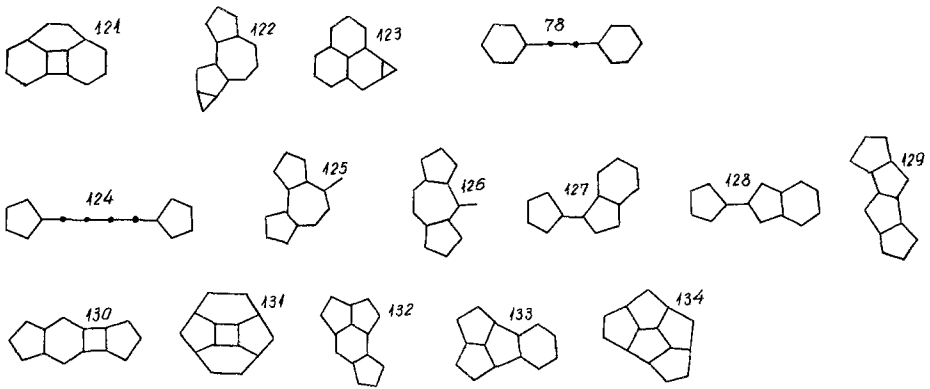
In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse der Berechnungen an 134 vollständig konjugierten Kohlenwasserstoffen angeführt. Die Untersuchungen wurden anhand der LCAO—MO-Theorie in der *Hückelschen* Näherung ausgeführt.

Die untersuchten Kohlenwasserstoffe gehören zu unterschiedlichen Klassen (alternierend oder nicht alternierend, monocyclisch, bicyclisch usw.), denen allen nur die Zahl der Kohlenstoffatome (14) gemeinsam ist, die formal dem *Hückelschen* Satz gerecht wird; denn $4n + 2 = 4 \cdot 3 + 2 = 14$.

Unsere Untersuchung bezweckte neben der energetischen Charakteristik der Kohlenwasserstoffe auch die Aufdeckung eines Zusammenhangs zwischen den die Moleküle kennzeichnenden Größen (W , DE/m , ε_i , ε_{-i}) und der Topologie der Moleküle. Es gelang uns aber nicht, eine allgemeinere strikte Gesetzmäßigkeit festzustellen, die diese Größen mit den geometrischen und topologischen Eigentümlichkeiten der Moleküle sinnvoll verknüpft.







Zur Gruppe der konjugierten Kohlenwasserstoffe mit 14 C-Atomen zählen etwa Anthracen und Phenanthren, die als klassische Beispiele für Kohlenwasserstoffe angesehen werden können, die auf Grund der LCAO—MO-Methode untersucht worden sind. Einige andere Kohlenwasserstoffe, wie die Benzazulene, das Dibenzofulven, Azaheptalen u. a. sind zwar

Tabelle 1

Nr.	<i>m</i>	<i>W</i>	ϵ_2	ϵ_1	ϵ_{-1}	ϵ_{-2}
1	16	17,94230	— 1,00000	— 0,61803	0	0
2	16	18,09240	— 1,00000	— 0,51492	0	0
3	17	18,25824	— 0,88341	— 0,48334	0	0
4	17	18,28096	— 0,78290	— 0,56329	0	0
5	15	18,36998	— 1,24698	— 1,00000	0,18264	0,44504
6	15	18,41296	— 1,24698	— 0,62226	0,14400	0,44504
7	16	18,53282	— 1,17009	— 0,76537	0	0,28733
8	16	18,67064	— 1,00000	— 0,85844	0	0,36131
9	17	18,84574	— 1,00000	— 0,90164	0	0
10	16	18,91720	— 1,00000	— 0,95336	0	0,44504
11	16	18,92724	— 1,00000	— 0,87743	0	0,42789
12	17	18,94742	— 1,00000	— 1,00000	0	0
13	16	19,02456	— 1,17516	— 1,00000	0,10787	0,44504
14	16	19,03630	— 1,13910	— 0,91885	0,24497	0,44504
15	16	19,05148	— 1,14359	— 0,80194	0,09172	0,55496
16	16	19,06008	— 1,15418	— 0,80825	0,09189	0,50933
17	16	19,06180	— 1,24698	— 0,84290	0,21597	0,44504
18	16	19,07422	— 1,15138	— 0,81148	0,22238	0,35821
19	16	19,07956	— 1,13984	— 0,80801	0,18751	0,47739
20	16	19,09742	— 1,15523	— 0,82121	0,17483	0,53486
21	17	19,16230	— 1,16493	— 0,62161	0	0,47031
22	17	19,24598	— 1,00000	— 0,79329	0,17421	0,28022
23	17	19,62032	— 1,00000	— 1,00000	0	0,70462

Tabelle 2

Nr.	<i>m</i>	<i>W</i>	ϵ_2	ϵ_1	ϵ_{-1}	ϵ_{-2}
24	13	17,13320	— 0,61820	— 0,20900	0,20900	0,61820
25	14	17,69612	— 0,71063	— 0,08870	0,44504	0,44504
26	14	17,71868	— 0,61803	— 0,43399	0,07893	0,61803
27	14	17,97584	— 0,44504	— 0,44504	0,44504	0,44504
28	17	18,02308	— 0,63850	— 0,30217	0,18158	0,73603
29	15	18,10310	— 0,44504	— 0,18264	0,18264	0,44504
30	15	18,12128	— 1,00000	— 0,13463	0,13463	1,00000
31	16	18,24428	— 0,61803	— 0,55794	0	0,25410
32	16	18,33476	— 0,44037	— 0,34730	0,20642	0,21969
33	16	18,34426	— 0,33474	— 0,23565	0,23565	0,33474
34	16	18,35236	— 0,69382	— 0,16720	0,20128	0,39634
35	16	18,38758	— 0,52050	— 0,24107	0,12200	0,63104
36	16	18,38940	— 0,61803	— 0,61803	0,15452	0,17316
37	16	18,39496	— 0,46328	— 0,12465	0,23959	0,61803
38	16	18,40138	— 0,73024	— 0,22409	0,12949	0,42121
39	16	18,40636	— 0,76740	— 0,12940	0,19712	0,56225
40	16	18,41276	— 0,54414	— 0,10212	0,28382	0,52798
41	16	18,43624	— 0,67069	— 0,20479	0	0,56503
42	15	18,43938	— 0,61803	— 0,42632	0,37848	0,44504
43	16	18,45892	— 0,63998	— 0,24369	0	0,70847
44	15	18,48440	— 0,61803	— 0,31111	0,32459	0,95463
45	16	18,48582	— 0,64115	— 0,14103	0,64115	0,14103
46	16	18,49048	— 0,63803	— 0,24565	0,10328	0,46545
47	16	18,49394	— 0,70761	— 0,13664	0,13664	0,70761
48	16	18,50194	— 0,58314	— 0,29049	0	0,65514
49	16	18,50976	— 0,58532	— 0,28456	0,08757	0,51995
50	15	18,51146	— 1,00000	— 0,15812	0,44504	0,64026
51	16	18,53346	— 0,66102	— 0,29967	0,07522	0,59449
52	16	18,55732	— 0,56989	— 0,36921	0,06749	0,53862
53	17	18,56048	— 0,36702	— 0,24136	0,23726	0,39859
54	17	18,56962	— 0,42246	— 0,21740	0,22314	0,41071
55	16	18,60606	— 0,74555	— 0,12041	0,12041	0,74555
56	16	18,60656	— 0,61803	— 0,45986	0,05453	0,53139
57	16	18,60998	— 0,66340	— 0,25535	0,08914	0,39364
58	16	18,63128	— 1,00000	— 0,07543	0,21820	0,52468
59	16	18,64442	— 0,84349	— 0,16937	0,08482	0,66776
60	16	18,66944	— 0,80194	— 0,34730	0	0,55496
61	16	18,67382	— 0,70789	— 0,36856	0	0,51409
62	17	18,67538	— 0,45671	— 0,18296	0,18296	0,45671
63	16	18,67912	— 0,52862	— 0,34035	0,34035	0,52862
64	16	18,68282	— 0,61803	— 0,46783	0,25410	0,51065
65	16	18,68544	— 0,70601	— 0,44015	0,25001	0,52792
66	16	18,68622	— 0,57449	— 0,51105	0,31559	0,35351
67	16	18,69274	— 0,69943	— 0,45316	0,31322	0,35105
68	16	18,74956	— 0,80754	— 0,38859	0,23967	0,51117
69	16	18,74986	— 0,71003	— 0,40791	0,26770	0,41000
70	16	18,75196	— 0,68951	— 0,45717	0,18793	0,65584
71	16	18,75272	— 0,65271	— 0,46257	0,18798	0,64845
72	16	18,76304	— 0,65968	— 0,44880	0,22736	0,46786
73	17	18,77948	— 0,69984	— 0,09404	0,25135	0,50746

Fortsetzung (Tabelle 2)

Nr.	m	W	ε_3	ε_1	ε_{-1}	ε_{-2}
74	16	18,80216	— 0,57177	— 0,44470	0,31982	0,46586
75	15	18,81462	— 1,00000	— 0,56451	0,56451	1,00000
76	16	18,82206	— 0,61803	— 0,51682	0,25410	0,32656
77	17	18,86690	— 0,72771	— 0,32336	0,11120	0,24198
78	15	18,87782	— 1,00000	— 0,50428	0,50428	1,00000
79	16	18,89414	— 0,84018	— 0,26073	0,21539	0,66067
80	16	18,91114	— 0,75801	— 0,24107	0,32923	0,70921
81	17	18,91334	— 0,76566	— 0,11792	0,11792	0,76566
82	17	18,97048	— 0,62801	— 0,33718	0,05910	0,50661
83	17	18,98514	— 0,52475	— 0,40698	0,05326	0,55036
84	17	19,01374	— 0,67653	— 0,24120	0,06158	0,64040
85	16	19,02006	— 0,78752	— 0,44076	0,36814	0,58956
86	16	19,03772	— 0,66803	— 0,42228	0,34456	0,54401
87	16	19,05330	— 0,76553	— 0,48645	0,28095	0,80610
88	16	19,08376	— 0,81819	— 0,42192	0,31653	0,65348
89	16	19,09491	— 0,84170	— 0,32335	0,38844	0,66783
90	17	19,09710	— 0,61803	— 0,50713	0,06155	0,25410
91	17	19,10670	— 0,70053	— 0,24875	0,24875	0,70053
92	16	19,10862	— 0,70543	— 0,49131	0,26112	0,79198
93	17	19,12790	— 0,62266	— 0,35214	0	0,60914
94	16	19,14480	— 1,00000	— 0,24107	0,45739	0,70921
95	17	19,14802	— 0,61803	— 0,50970	0	0,66155
96	17	19,15398	— 0,67684	— 0,35215	0,21759	0,49186
97	17	19,15860	— 0,78938	— 0,33172	0,03684	0,07995
98	17	19,16124	— 0,62253	— 0,03990	0,29210	1,00000
99	17	19,16914	— 0,41421	— 0,26806	0,44504	0,73700
100	17	19,19256	— 0,71365	— 0,03264	0,36876	0,78546
101	17	19,20370	— 0,79624	— 0,35117	0,03217	0,78692
102	17	19,20614	— 0,71515	— 0,26606	0,21670	0,60186
103	16	19,22368	— 0,70462	— 0,63874	0,43010	0,83964
104	16	19,27810	— 0,61803	— 0,47835	0,59539	1,00000
105	17	19,27978	— 1,00000	— 0,33202	0,19713	0,40413
106	16	19,31370	— 1,00000	— 0,41421	0,41421	1,00000
107	16	19,33260	— 0,63038	— 0,61803	0,59421	0,89718
108	16	19,33468	— 0,64285	— 0,48307	0,79706	1,00000
109	16	19,34580	— 0,67341	— 0,46140	0,73071	1,00000
110	17	19,35432	— 0,62917	— 0,29619	0,20737	0,86497
111	17	19,35968	— 0,66376	— 0,33953	0,13160	0,85046
112	17	19,40984	— 0,70462	— 0,45595	0	1,00000
113	17	19,41562	— 1,00000	— 0,41421	0	1,00000
114	17	19,41865	— 0,61803	— 0,11018	0,44504	0,61803
115	16	19,44916	— 0,76905	— 0,60523	0,60523	0,76905
116	17	19,49188	— 0,46118	— 0,17365	0,78718	1,24240
117	17	19,50818	— 0,75415	— 0,29542	0,33599	0,79869
118	17	19,51614	— 0,64734	— 0,34128	0,29537	0,79142
119	17	19,55794	— 0,61803	— 0,53600	0,32138	0,83500
120	17	19,58272	— 0,61803	— 0,39936	0,49060	0,61803
121	17	19,59718	— 0,71075	— 0,46892	0,46892	0,71075
122	17	19,59742	— 0,51849	— 0,49744	0,38620	0,74387
123	17	19,69208	— 1,00000	— 0,12798	0,58681	1,00000

Tabelle 3

Nr.	m	W	ϵ_2	ϵ_1	ϵ_{-1}	ϵ_{-2}
124	15	18,38362	-0,61803	-0,14549	0,61803	1,36870
125	16	18,72346	-0,38254	-0,16782	0,70377	1,09040
126	16	18,74516	-0,39362	-0,14802	0,83500	0,92637
127	16	19,01630	-0,61803	-0,10013	0,89621	1,23546
128	16	19,02102	-0,34089	-0,29496	0,87717	1,29496
129	17	19,19864	-0,23809	-0,22505	0,38627	1,45131
130	17	19,22850	-0,25135	-0,19643	0,85599	0,96620
131	18	19,27218	-0,37631	-0,11474	0,67003	1,25372
132	17	19,43892	-0,46066	-0,21472	0,63772	1,39952
133	17	19,48960	-0,41865	-0,18264	0,96511	1,00000
134	18	19,65212	-0,43766	-0,12829	0,34020	1,35414

von anderen Autoren ^{1, 2, 3} untersucht worden, doch haben wir ihre Kennzahlen der Vollständigkeit halber in die Tabellen mit eingeschlossen.

Je nach der Anzahl der bindenden Orbitale sind die Kohlenwasserstoffe in 3 Gruppen zusammengefaßt.

In Tab. 1 sind die Kohlenwasserstoffe eingeordnet, die 6 bindende Molekülorbitale besitzen und infolgedessen als *Kationen* stabil sind. In Tab. 2 sind die Kohlenwasserstoffe mit 7 bindenden Molekülorbitalen wiedergegeben; sie sind als *neutrale Moleküle* stabil.

Die als *Anionen* stabilen Kohlenwasserstoffe mit 8 bindenden Molekülorbitalen sind aus Tab. 3 ersichtlich.

Jede Tabelle enthält folgende Aussagen: (I) die Anzahl der σ -Bindungen (m); (II) die gesamte π -Elektronenenergie (W); (III, IV) die Energie der beiden höchsten besetzten Molekülorbitale (ϵ_2 und ϵ_1); (V, VI) die Energien der beiden tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (ϵ_{-2} und ϵ_{-1}).

Über die σ -Gerüste der Kohlenwasserstoffe und die den Tab. 1, 2 und 3 entsprechende Nummernbezeichnung gibt Abb. 1 Aufschluß.

Die Moleküldiagramme und -orbitale der vorstehenden Verbindungen können von den Autoren auf Anforderung zur Verfügung gestellt werden.

¹ C. A. Coulson und R. Daudel, Diction. of Values of Molec. Constants. Mathematical Institute, Oxford, and Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1955).

² R. Zahradnik, J. Michl und J. Koutecky, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **29**, 1932 (1964).

³ A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists (Wiley, New York 1961).