

ATOMISIERUNGSENERGIEN GESPANNTER KONJUGIERTER

KOHLENWASSERSTOFFE UND BIRADIKALE

H.J. Lindner

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
D6100 Darmstadt

(Received in Germany 28 May 1974; received in UK for publication 10 June 1974)

Kraftfeldmodelle werden seit langem zur Berechnung von Geometrien und thermochemischen Daten organischer Moleküle verwendet ¹. Für die Abschätzung der Geometrien konjugierter Kohlenwasserstoffe entwickelten wir ein Verfahren, das die π -SCF-Methode von Dewar und Harget ² mit einer Kraftfeldrechnung zur Ermittlung der Geometrie kombiniert ³. Nach einigen Modifikationen ist das Verfahren auch zur Berechnung von Atomisierungsenergien derartiger Verbindungen brauchbar. Die für die Berechnung des Kraftfeldes notwendigen Parameter bleiben unverändert. Als Minimierungsmethode wird statt des steepest-descent-Verfahrens die Methode der quadratisch konvergenten Minimierung ⁴ wegen der rascheren Konvergenz verwendet. Für die Bindungsenergien wurden folgende Werte eingesetzt: sp^2C-sp^2C : 3.9409 eV⁵, sp^2C-sp^3C : 3.8515 eV, sp^3C-sp^3C : 3.6022 eV⁶, sp^2C-H : 4.4375 eV⁵, sp^3C-H : 4.2828 eV⁶. Die Parameter der π -SCF-Rechnung werden wie bisher von Dewar und Harget ² übernommen. Zur Berücksichtigung der Winkeldeformationen an sp^2C -Atomen und der damit auftretenden Änderung der Hybridisierung wird durch die folgende empirische Beziehung für die Ermittlung der Valenzzustandspotentiale einge-

führt:

$$H_{\mu\mu} = H_c + 0.0025 \sum_{\text{Nachbarn}} \left| 120^\circ - \alpha_{\nu\mu g} \right|$$

Um auch Berechnungen von Radikalen und Biradikalen zu ermöglichen, verwenden wir die Halbelektronenmethode von Dewar und Trinajstić⁷.

Berechnete Atomisierungsenergien einiger gespannter konjugierter Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu beobachteten Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die mit E_a -SCF bezeichneten Werte sind die nach dem Verfahren von Dewar und Harget² berechneten Atomisierungsenergien unter Verwendung der oben angeführten Werte für die Bindungsenergien.

Tabelle:	E_a exp (eV)	E_a SCF (eV)	E_a SCF-FF (eV)
Phenanthren	124.20 ^a	124.23 ^a	124.20
Azulen	89.19 ^a	89.48 ^a	89.10
Biphenyl	109.76 ^a	109.76 ^a	109.66
Acenaphthylen	104.32 ^a	104.84 ^a	104.40
Biphenylen	102.00 ^a	104.86 ^a	101.96
cis-Butadien	41.95 ^a	41.99 ^a	41.93
trans-Butadien	42.06 ^a	41.95 ^a	41.95
Toluol	69.42 ^b	69.42	69.42
Cyclopenten	55.04 ^b	54.97	54.89
[2.2]Paracyclophan	152.12 ^c	153.44	152.23
[2.2]Metacyclophan	152.95 ^d	153.44	152.77

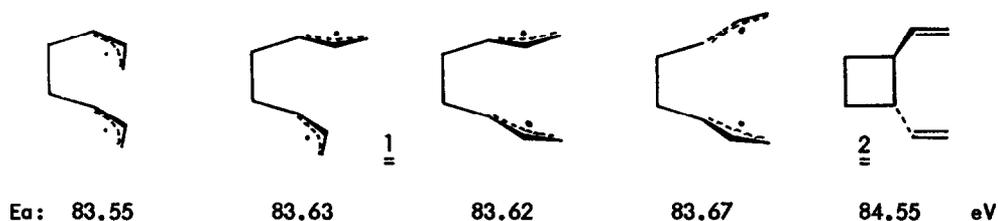
a. L.c. 2, b. L.c. 9, c. R.H. Boyd, Tetrahedron 22, 116 (1966), d. C. Shieh, D.C. McNally und R.H. Boyd, *ibid*, 25, 3653 (1969).

Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist mit Abweichungen bis etwa 3 kcal/Mol gut, nur bei den Cyclophanen treten größere Abweichungen auf, die wohl auf die Wahl der Beziehungen für Torsionen, Knickungen und

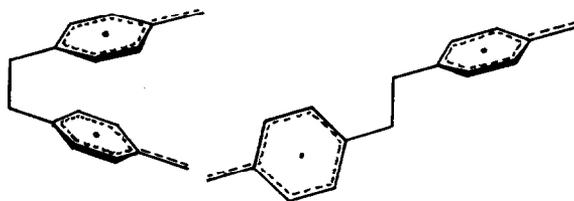
nichtbindende Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Das vorgestellte Verfahren erlaubt so die Berechnung von Geometrien und Energien verschiedener Konformationen gespannter konjugierter Kohlenwasserstoffe und eröffnet damit einen einfachen Weg zur Untersuchung der Beweglichkeiten konjugierter Systeme ⁸.

Durch die Verwendung der Halbelektronenmethode, die sehr gute Atomisierungsenergien von Radikalen und Biradikalen liefert, ist auch die Abschätzung thermochemischer Daten von Biradikalen möglich. Die vorgestellte Methode bietet damit eine Ergänzungsmöglichkeit zu dem von Benson et al. entwickelten Verfahren zur Ermittlung thermochemischer Daten aus Gruppenbeiträgen ⁹. Die Brauchbarkeit derartiger Rechnungen soll an zwei Reaktionen aufgezeigt werden:

Das Octa-1,7-dien-3,6-diyl Biradikal (1) spielt nach Arbeiten von Benson ¹⁰, Hammond ¹¹ und Doering ¹² eine Schlüsselrolle bei der thermischen Dimerisierung des Butadiens. Es sollte danach um 23 bis 25 kcal/Mol energiereicher als das trans-1,2-Divinylcyclobutan (2) sein. In guter Übereinstimmung damit berechnen wir für verschiedene Konformationen von 1:



Ebenfalls über ein Biradikal verläuft die von Reich und Cram ¹³ untersuchte thermische Razemisierung von 4-Carbomethoxy-[2.2]paracyclophan, für die eine freie Reaktionsenthalpie von 38 kcal/Mol gemessen wurde. Verschiedene Konformationen des bei dieser Reaktion auftretenden Biradikals besitzen nach unseren Rechnungen folgende Atomisierungsenergien:



Ea: 150.79 150.79 eV

Die berechnete Energiedifferenz zwischen dem Biradikal und dem [2.2]Paracyclophan beträgt also 33 kcal/Mol. Diese wenigen Beispiele zeigen, daß das vorgestellte Rechenverfahren geeignet ist, neben Molekülgeometrien auch Abschätzungen thermochemischer Daten gespannter konjugierter Systeme zu liefern.

Literatur:

1. J.E. Williams, P.J. Stang und P.v.R. Schleyer, *Annu.Rev. Phys. Chem.* 19, 511 (1969); J. Fournier, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, 1954.
2. M.J.S. Dewar und A.J. Harget, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 315, 457 (1970).
3. H.J. Lindner, *Tetrahedron* 30, 1127 (1974).
4. B.A. Murtagh und R.W.H. Sargent, *The Computer Journal* 13, 185 (1970).
5. M.J.S. Dewar und C. De Llano, *J. Amer. Soc.* 91, 789 (1969).
6. E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 257.
7. M.J.S. Dewar und N. Trinajstic, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1220.
8. vgl. H. Wynberg, W.C. Nieuwpoort und H.T. Jonkman, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4623.
9. S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers und R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969).
10. S.W. Benson, *J. Chem. Phys.* 46, 4920 (1967).
11. G.S. Hammond und C.D. De Boer, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 893 (1964).
12. W. v. E. Doering, M. Franck-Neumann, P. Hasselmann und R.L. Kaye, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3833 (1972).
13. H.J. Reich und D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3078 (1967).