

## ZUR KONJUGATION IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN—VI<sup>1</sup>

### SCF-MO-BERECHNUNG DER BINDUNGSABSTÄNDE IN MAKROCYCLISCHEN BINDUNGSSYSTEMEN

G. EGE

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

H. FISCHER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Received Germany 18 April 1966, accepted for publication 9 May 1966)

**Zusammenfassung**—SCF-Berechnungen ergaben für die makrocyclischen Bindungssysteme I bis VI starke Bindungslängenunterschiede entlang der Peripherie. Auf Grund dieser Ergebnisse können diese Systeme daher nicht als makrocyclische Annulene aufgefasst werden.

**Abstract**—SCF-calculations for the macrocyclic compounds I–VI gave strong bond length alternation along the perimeter. Therefore, these compounds may not be viewed as macrocyclic annulenes.

STAAB *et al.*<sup>2,3</sup> haben die Darstellung der makrocyclischen Kohlenwasserstoffe I bis IV beschrieben, während Versuche zur Synthese von V und VI noch im Gange sind.<sup>4,5</sup> Dabei interessierte die Frage, ob derartige Kohlenwasserstoffe als makrocyclisch konjugierte Annulene (z.B. IVa bis VIa) aufgefasst werden können. Die experimentellen Ergebnisse im Falle von I bis IV sprachen gegen das Vorliegen eines solchen makrocyclischen Annulensystems.<sup>2,3</sup> Ziel dieser Arbeit ist es, mittels der Popleschen SCF-LCAO-MO-Methode<sup>6</sup> die Bindungsabstände in den Verbindungen I bis VI zu berechnen und aus dem Ergebnis auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein annulenartiger Bindungssysteme zu schliessen.

#### Methode

Die folgenden Ableitungen gelten für  $\pi$ -Systeme mit  $2N$   $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen.

Nach der Popleschen SCF-Methode hat man den Grenzwert der Matrizenfolge ( $F_{\mu\nu}^n$ ) aufzusuchen,<sup>\*</sup> deren Elemente  $F_{\mu\nu}^n$  folgendermassen definiert sind:

$$F_{\mu\nu}^n = H_{\mu\nu} + (\delta_{\mu\nu} - 0.5)P_{\mu\nu}^{n-1}\gamma_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\rho \neq \mu}^{2N} (P_{\rho\rho}^{n-1} - 1)\gamma_{\mu\rho} \quad (1)$$
$$F_{\mu\nu}^0 = H_{\mu\nu} \quad \mu, \nu = 1, \dots, 2N$$

\* Wir bezeichnen Matrizen mit den Symbolen  $F$  oder ( $F_{\mu\nu}$ ), das Element der  $\mu$ -ten Zeile und  $\nu$ -ten Spalte von  $F$  mit  $F_{\mu\nu}$ ;  $F'$  bedeutet die Transponierte von  $F$ . Der obere Index  $n$  bedeutet die  $n$ -te Iteration.

<sup>1</sup> V. Mitt., N. Sommer und H. A. Staab, *Tetrahedron Letters*, 2837 (1966).

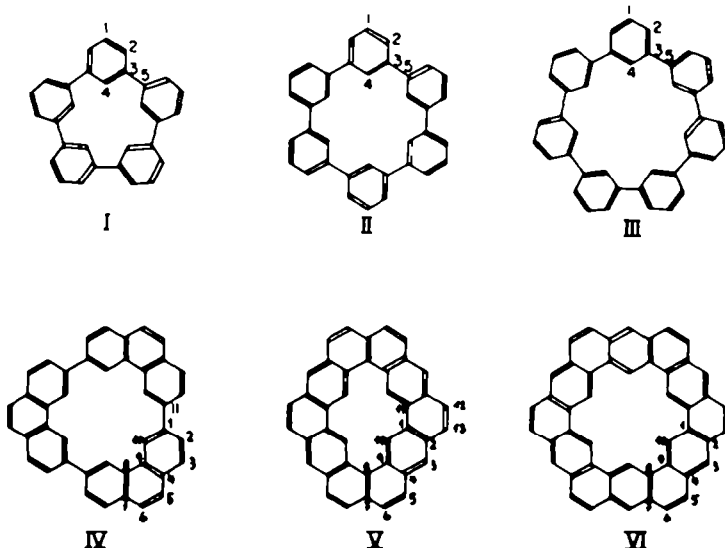
<sup>2</sup> H. A. Staab und F. Binnig, *Tetrahedron Letters* 319 (1964); *Chem. Ber.* (im Druck).

<sup>3</sup> H. A. Staab und H. Bräunling, *Tetrahedron Letters* 45 (1965).

<sup>4</sup> W. Jenny und R. Peter, *Angew. Chem.* 77, 1027 (1965).

<sup>5</sup> H. A. Staab und F. Vögtle, unveröffentlicht.

<sup>6</sup> J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* 49, 1375 (1953).



Drückt man alle Grössen in Einheiten des Energieparameters  $\beta$  aus, so wird der Ausdruck (1) dimensionslos.

Die Hückelmatrix ( $H_{\mu\nu}$ ) ist folgendermassen definiert:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} k(r_{\mu\nu}), & \text{falls das } \pi\text{-Zentrum } \mu \text{ direkt an das } \pi\text{-Zentrum } \nu \text{ gebunden ist} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2)$$

$k(r_{\mu\nu})$  ist eine Funktion des Abstands  $r_{\mu\nu}$  der beiden  $\pi$ -Zentren und fällt monoton mit steigendem  $r_{\mu\nu}$  (siehe unten). ( $P_{\mu\nu}^n$ ) heisst Bindungsordnungsmatrix der  $n$ -ten Iteration. Ist  $T^n$  eine orthogonale Matrix, die  $F^n$  diagonalisiert,\* dann gilt:

$$P^n = T^n \times B \times T^{n'} \quad (3)$$

Hierbei ist  $B$  die Besetzungszahlmatrix, die diagonal ist und angibt, wieviele  $\pi$ -Elektronen sich im  $i$ -ten MO (=  $i$ -ter Eigenvektor =  $i$ -te Spalte von  $T^n$ ) befinden. Für neutrale  $\pi$ -Elektronensysteme (mit insgesamt  $2N$   $\pi$ -Elektronen) im elektronischen Grundzustand gilt:

$$B_{ik} = \delta_{ik} b_i \quad b_i = \begin{cases} 2 & \text{für } i = 1, 2, \dots, N \\ 0 & \text{für } i > N \end{cases} \quad (4)$$

$$\delta_{ik} (\text{Kroneckersymbol}) = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq k \\ 1 & \text{für } i = k \end{cases}$$

( $\gamma_{\mu\nu}$ ) ist die Matrix der Elektronenwechselwirkungsintegrale.

Nach Nishimoto und Mataga<sup>7</sup> kann man setzen:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{a}{b + r_{\mu\nu}} \quad (5)$$

\*  $T^n$  enthält die normierten Eigenvektoren von  $F^n$  als Spaltenvektoren, geordnet nach abnehmenden Eigenwerten, d.h. in der ersten Spalte von  $T^n$  steht der zum grössten Eigenwert gehörige Eigenvektor usw.

<sup>7</sup> K. Nishimoto und N. Mataga, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 12, 335 (1957).

wobei  $a$  und  $b$  empirische Konstante von der Dimension einer Länge sind, falls die  $\gamma_{\mu\nu}$  in Einheiten des Energieparameters  $\beta$  ausgedrückt werden.

Ist ein Grenzwert  $F$  von (1) vorhanden, dann wird dadurch ein Grenzwert  $P$  von  $P^n$  induziert. Auf die Erörterung der Problematik der Konvergenz von (1) sei hier verzichtet (vgl. z.B. Lit. 6 und 8).

Nach Lit.<sup>8-10</sup> kann man setzen:

$$r_{\mu\nu} = c \cdot P_{\mu\nu} + d \quad (6)$$

wobei  $c$  und  $d$  empirische Konstante von der Dimension einer Länge sind.

#### Wahl der Parameter und Ergebnisse

Die empirischen Konstanten  $c$  und  $d$  der Formel (6) ergeben sich durch Eichung am Benzol und Äthylen. Bei diesen beiden Verbindungen sind die Bindungsordnungen durch die Symmetrie der Molekeln eindeutig bestimmt und ausserdem sind die experimentellen Bindungsabstände genau bekannt. Aus  $(r_{12}, P_{12})$  für Benzol = (1.397, 0.667) und  $(r_{12}, P_{12})$  für Äthylen = (1.337, 1) ergibt sich die Formel:<sup>9</sup>

$$r_{\mu\nu} = -0.180P_{\mu\nu} + 1.517 \quad (7)$$

Da die Abstände in den Verbindungen I bis VI nicht bekannt sind, haben wir zunächst die Abstandsabhängigkeit von  $k$  in Formel (2) vernachlässigt und haben gesetzt:

$$k(r_{\mu\nu}) \cong 1; \quad 1.30 \leq r_{\mu\nu} \leq 1.50 \quad (\text{in } \text{Å}) \quad (8)$$

In der Literatur finden sich zahlreiche Empfehlungen bezüglich der Wahl des Energieparameters  $\beta$  und der Elektronenwechselwirkungsintegrale  $\gamma_{\mu\nu}$ . In Tabelle 1

TABELLE 1. LITERATURWERTE (IN eV) FÜR DEN ENERGIEPARAMETER  $\beta$  UND DIE BEIDEN GRÖSSTEN ELEKTRONENWECHSELWIRKUNGSINTEGRAL

Nr.	$\beta$	$\gamma_{11}$	$\gamma_{12}$	Ref.
1	-2.37	10.96	6.90	11
2	-2.37	9.72	6.45	12
3	-1.75	10.96	6.90	8
4	-2.27	10.53	7.30	13
5	-2.39	11.90	7.75	9
6	-2.39	10.53	7.30	14, 15

sind einige dieser Parametersätze zusammengestellt, wobei nur die beiden grössten der  $\gamma$ -Integrale angegeben seien.

Wir haben unseren Rechnungen meist die von Simmons *et al.*<sup>12</sup> angegebenen Werte (Nr. 2) zugrundegelegt, d.h. wir setzten  $a = -11.24$  (in Å) und  $b = 2.78$  (in Å) in Formel (5). Die damit erhaltenen Bindungsordnungen und Abstände stehen in

<sup>8</sup> M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 685, 692 (1965).

<sup>9</sup> P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1671 (1964).

<sup>10</sup> vgl. auch P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chemie* **96**, 396 (1965).

<sup>11</sup> R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **24**, 250 (1956).

<sup>12</sup> H. E. Simmons, D. B. Chesnut und E. A. LaLancette, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 982 (1965).

<sup>13</sup> T. Nakamura, S. Kwun und H. Eyring in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* S. 421. (herausgegeben von P. O. Löwdin und B. Pullman) Academic Press (1964).

<sup>14</sup> R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953).

<sup>15</sup> N. S. Hush und J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 600 (1955).

Spalte 3 von Tabelle 2. Für die Verbindungen I, II und V haben wir die Berechnungen auch mit den von Dewar und Gleicher<sup>8</sup> angegebenen Parametern durchgeführt (Nr. 3, Tabelle 1). Diese Ergebnisse finden sich in Spalte 4 von Tabelle 2. Korrekterweise hätte man mit den berechneten Abständen  $r_{\mu\nu}$   $k$  als Funktion von  $r_{\mu\nu}$  in Formel (2) einsetzen sollen. Für  $k(r_{\mu\nu})$  sind zahlreiche Ausdrücke vorgeschlagen worden.<sup>8,13,14\*,16,17</sup> In Anlehnung an Mulliken<sup>18</sup> setzen wir

$$k(r_{\mu\nu}) = 29.05 \times e^{-2.411r_{\mu\nu}} \quad (9)$$

und wiederholten damit die ganze SCF-Rechnung für die Verbindungen II, IV und V. Die so erhaltenen Abstände wurden zur Berechnung neuer Grössen  $k(r_{\mu\nu})$  verwendet und das ganze Verfahren wurde bis zur Selbstkonsistenz der  $k(r_{\mu\nu})$  fortgesetzt (Spalte 5 von Tabelle 2). Dewar und Gleicher<sup>8</sup> verwenden  $P_{\mu\nu}^n$  ( $n = 0, 1, \dots$ ) zur Berechnung von  $r_{\mu\nu}$  und daraus  $k(r_{\mu\nu})$  bei jeder einzelnen Iteration.

Unsere Rechenergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dort finden sich auch die Resultate der einfachen HMO-Theorie, die für die Verbindung II schon von anderer Seite<sup>18</sup> erhalten worden waren.

### Diskussion der Ergebnisse

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass die nach dem SCF-Verfahren berechneten Abstände nicht merklich von der Wahl der Parameter abhängen. Selbst die Berücksichtigung einer (nicht zu grossen) Abstandsabhängigkeit der  $k(r_{\mu\nu})$  führt zu keinen tiefgreifenden Änderungen. Es ist überdies aus Tabelle 2 ersichtlich, dass schon die einfache HMO-Theorie qualitativ dieselben Aussagen erlaubt. Im allgemeinen werden Bindungen, die nach der HMO-Theorie besonders kurz sind, nach der SCF-Theorie noch kürzer, und solche, die besonders lang sind, werden noch länger.<sup>9,13</sup>

Die  $\pi$ -Ladungsdichten wurden auch für die nichtalternierenden Verbindungen I und III an allen  $\pi$ -Zentren gleich 1 gefunden (die Hückel-Orbitalenergien waren für I und III nicht symmetrisch zum Wert 0 gelegen).

Die Rechenergebnisse zeigen, dass in den Verbindungen I bis III die Bindungslängen innerhalb der Sechsringe mit 1.40 Å gleich der Benzolbindungslänge sein sollten, während die Bindungen zwischen den einzelnen Sechsringen mit 1.46 Å besonders lang herauskommen. Die für IV berechneten Abstände stimmen innerhalb der Phenanthreneinheiten nahe mit den für Phenanthren gemessenen Bindungsabständen überein,<sup>19</sup> während die Bindungen zwischen den einzelnen Phenanthreneinheiten mit 1.46 Å als relativ lang berechnet werden. Daraus geht hervor, dass I bis IV nicht als Makroannulene (z.B. IVa) aufgefasst werden können. Die für V und VI berechneten Bindungslängen entlang des inneren und äusseren makrocyclischen Systems zeigen etwa dieselben Schwankungen wie sie beim [18]-Annulen gemessen wurden.<sup>20</sup> Die

\* Siehe jedoch Fussnote 14 in Ref. 16b.

<sup>10</sup> R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **56**, 295 (1952); vgl auch: <sup>9</sup> F. Wilcox, Jr., S. Winstein und W. G. McMillan, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5450 (1960); <sup>8</sup> A. Zweig und A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3278 (1962).

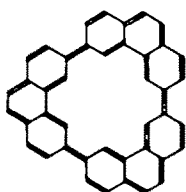
<sup>11</sup> A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S. 103. John Wiley, New York (1961).

<sup>12</sup> O. F. Polansky, Privatmitteilung an Prof. Staab.

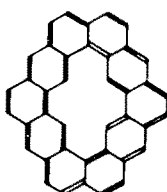
<sup>13</sup> J. Trotter, *Acta Cryst.* **16**, 605 (1963).

<sup>20</sup> J. Bregman, F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich und G. M. Schmidt, *Acta Cryst.* **19**, 227 (1965); F. L. Hirshfeld und D. Rabinovich, *Acta Cryst.* **19**, 235 (1965).

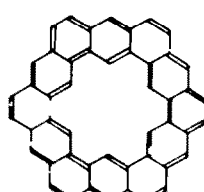
Querbindingen vom inneren zum äusseren "Annulen" sind bei den Verbindungen V und VI mit 1.42 Å aber zu kurz, sodass nicht von zwei nur schwach aneinander gekoppelten Annulenen im Sinn der Formeln Va und VIa gesprochen werden kann. Charakteristisch für makrocyclische Annulene ist der grosse Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen inneren und äusseren Protonen, der auf den induzierten Ringstrom zurückzuführen ist.<sup>21</sup> Wegen der starken Kopplung des inneren und äusseren "Annulens" in V und VI ist nicht damit zu rechnen, dass im inneren und äusseren "Annulen" in gleicher Richtung fließende Ringströme induziert werden (vgl. Abb.).



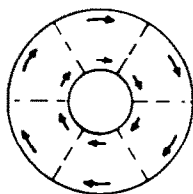
IV a



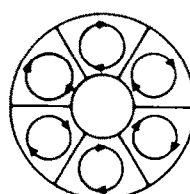
V a



VI a



schwache Kopplung



starke Kopplung

Somit ist nicht zu erwarten, dass bei V und VI die chemischen Verschiebungen der inneren und äusseren Protonen dasselbe Verhalten zeigen wie bei makrocyclischen Annulenen. Zu ähnlichen Schlüssen für die Verbindungen II und VI gelangte schon früher McWeeny<sup>22</sup> durch Berechnung der  $\pi$ -Elektronens susceptibilitäten.

#### Programmdetails

Die Berechnungen wurden auf der Datenverarbeitungsanlage Siemens 2002 durchgeführt. Die Programmierung erfolgte in einem symbolischen Code mit symbolischen Adressen. Die Diagonalisierung der F-Matrizen wurde nach dem Jacobi-Verfahren durchgeführt.<sup>23</sup> Mit dem Programm SCF42 können Moleküle mit bis zu 42  $\pi$ -Zentren bearbeitet werden. Eingelesen werden die Hückelmatrix H, die Besetzungszahlen  $b_i$  und die Matrix  $(r_{\mu\nu})$ . Eine Übersicht über den Programmablauf gibt das Diagramm 1.

Zur Berechnung von Molekülen mit grösserer  $\pi$ -Zentrenzahl als 42 bis zu maximal 56 dient das

<sup>21</sup> F. Sondheimer, *Pure and Appl. Chem.* 7, 363 (1963).

<sup>22</sup> R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc.* A64, 261, 921 (1951).

<sup>23</sup> E. Sperner, *Einführung in die Analytische Geometrie und Algebra*, Teil 2, S. 133. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen (1951); D. K. Faddejew und W. N. Faddejewa, *Numerische Methoden der linearen Algebra*, S. 581. R. Oldenbourg Verlag, München und Wien (1964).



V	1-2	0-507	1-426	0-525	1-423	0-532	1-421	0-535	1-421
	2-3	0-621	1-405	0-635	1-403	0-641	1-402	0-665	1-397
	3-4	0-601	1-409	0-601	1-409	0-601	1-409	0-598	1-409
	4-5	0-515	1-424	0-488	1-429	0-476	1-431	0-448	1-436
	5-6	0-762	1-380	0-787	1-375	0-798	1-373	0-822	1-369
	6-7	0-520	1-423	0-498	1-427	0-487	1-429	0-460	1-434
	7-8	0-574	1-414	0-610	1-407	0-627	1-404	0-660	1-398
	4-9	0-505	1-426	0-527	1-422	0-536	1-421	0-556	1-417
	8-9	0-487	1-429	0-465	1-433	0-455	1-435	0-438	1-438
	9-10	0-604	1-408	0-603	1-408	0-602	1-409	0-598	1-409
	1-10	0-637	1-402	0-645	1-401	0-650	1-400	0-670	1-396
	1-11	0-445	1-437	0-413	1-443	0-397	1-446	0-363	1-452
	2-13	0-491	1-429	0-451	1-436	0-432	1-439	0-386	1-448
	12-13	0-783	1-376	0-819	1-370	0-833	1-367	0-866	1-361
VI	1-2	0-514	1-424	0-536	1-421				
	2-3	0-612	1-407	0-620	1-405				
	4-5	0-494	1-428	0-457	1-435				
	5-6	0-781	1-376	0-814	1-370				
	8-9	0-450	1-436	0-420	1-441				
	9-10	0-623	1-405	0-627	1-404				

\*  $\beta = -2.40, \gamma_{11} = 9.71, \gamma_{12} = 6.45$  (eV).\*  $\beta = -1.75, \gamma_{11} = 10.96, \gamma_{12} = 6.90$  (eV).\* wie \* und  $k(r_{pm})$  nach Formel (9).

Diagramm 1  
SCF42

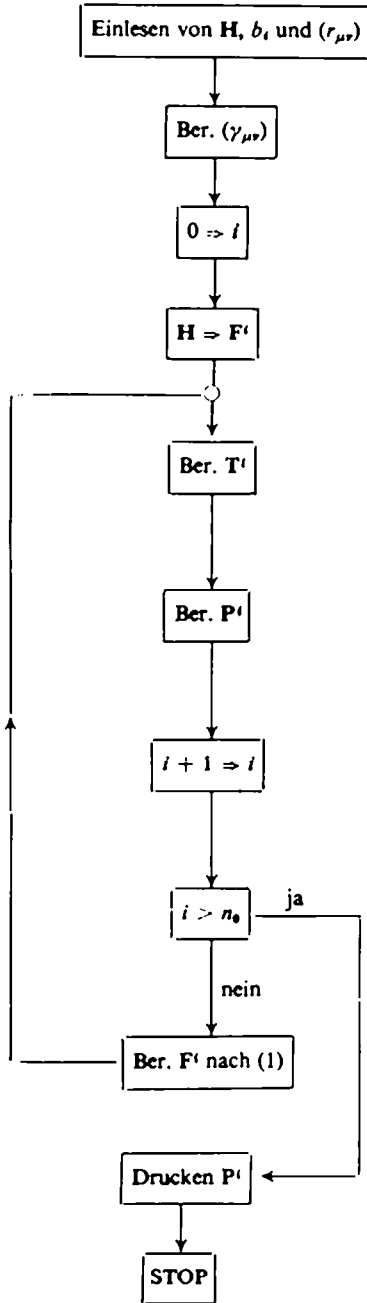
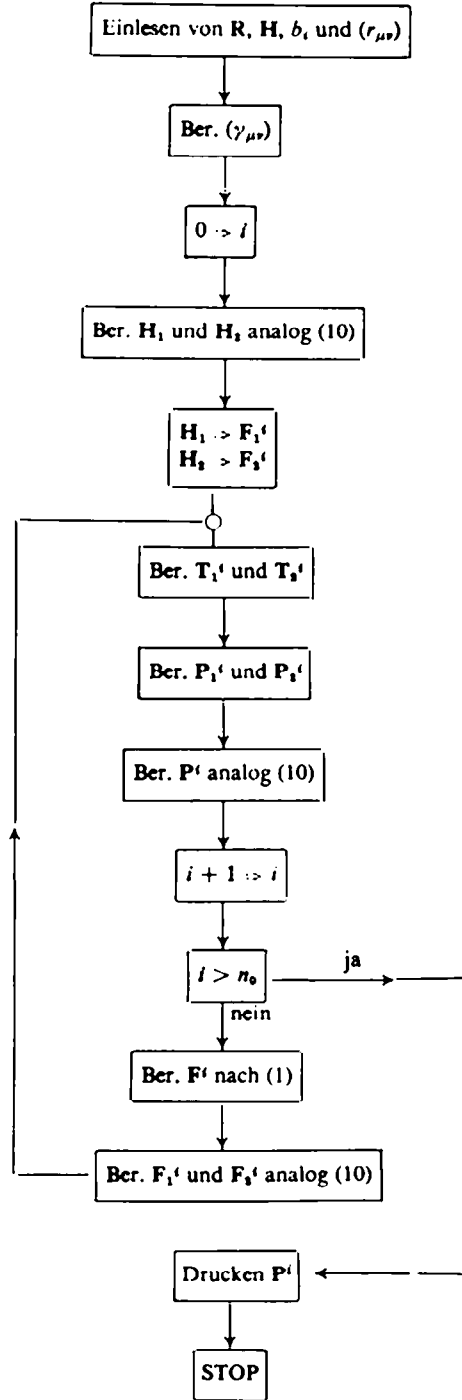


Diagramm 2  
Sym56





Programm Sym56. Zu seiner Anwendung muss die Matrix  $(\gamma_{\mu\nu})$  durch Transformation mit einer orthogonalen Symmetrie-Matrix  $\mathbf{R}$  in zwei quadratische Teilmatrizen  $(\gamma_{\mu\nu}^1)$  und  $(\gamma_{\mu\nu}^2)$  zerfallen:

$$\mathbf{R}' \times (\gamma_{\mu\nu}) \times \mathbf{R} = \left( \begin{array}{c|c} \gamma_{\mu\nu}^1 & 0 \\ \hline 0 & \gamma_{\mu\nu}^2 \end{array} \right) \quad (10)$$

“0” bedeutet ein rechteckiges Feld mit Nullen. Dann gelten analoge Beziehungen wie (10) auch für  $\mathbf{P}'$  und  $\mathbf{F}'$ . Die Arbeitsweise von Sym56 geht aus dem Diagramm 2 hervor. Es zeigte sich, dass schon  $\mathbf{P}^6$  mit  $\mathbf{P}^8$  hinreichend genau übereinstimmte, d.h. wir konnten in allen Fällen  $n_6 = 5$  setzen.

Herrn Privatdozent Dr. O. Herrmann, Mathematisches Institut der Universität Heidelberg, danken wir für die Bereitstellung des Unterprogramms “Jacobi” und Herrn Professor Dr. W. Fricke, Astronomisches Recheninstitut der Universität Heidelberg, für die Überlassung von Rechenzeit. Herrn Prof. Dr. H. A. Staab, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, danken wir für die Anregung zu dieser Untersuchung.