

Die Elektronenstruktur von Steroidhormonen

1. Die Sexualhormone

H. REPMMANN

Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie, Technische Universität Berlin

Eingegangen am 23. Februar 1970

The Electronic Structure of Steroid Hormones

1. The Sexual Hormones

Extended Hückel calculations have been carried out on the sexual hormones estradiol, estrone, estriol, equilin, equilenin, testosterone, androstendione, androsterone, and progesterone. The calculated energies, charge distributions and dipole moments are discussed and compared with experimental results. The charge distributions are also calculated by means of a combined "Del Re-Hückel" method.

Es werden erweiterte Hückel-Rechnungen an den Sexualhormonen Östradiol, Östron, Östriol, Equilin, Equilenin, Testosteron, Androstendion, Androsteron und Progesteron durchgeführt. Die ermittelten Energien, Ladungsverteilungen und Dipolmomente werden diskutiert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Ladungsverteilungen werden außerdem mittels eines kombinierten „Del Re-Hückel“-Verfahrens berechnet.

La méthode étendue des orbitales moléculaires d'après Hoffmann est appliquée aux hormones sexuelles suivantes: l'oestradiol, l'oestrone, l'oestriol, l'équiline, l'équilénine, la testostérone, l'androsténone, l'androstérone et la progestérone. On discute les énergies, les charges atomiques et les moments dipolaires calculées et les compare à l'expérience. De plus, on calcule les charges atomiques suivant une autre méthode $\sigma - \pi$ combinée, nommée «Del Re-Hückel».

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird die Elektronenstruktur der Sexual- oder Keimdrüsenhormone ermittelt. Es werden die östrogenen Hormone Östradiol, Östron, Östriol, Equilin, Equilenin, ferner die androgenen Hormone Testosteron, Androstendion, Androsteron und das gestagene Hormon Progesteron behandelt (Fig. 1). Die Kenntnis der Elektronen-Donator-Akzeptor-Eigenschaften, der Ladungsverteilung und anderer charakteristischer Moleküleigenschaften soll zur Aufklärung des molekularen Wirkungsmechanismus dieser Hormone beitragen.

2. Methoden

Wegen der Größe der Moleküle (z. B. für Östradiol 108 Valenzelektronen) werden hier die erweiterte Hückel-Methode (EHMO) und die „Del Re-Hückel“-Methode („Del Re-HMO“) angewandt.

EHMO

Die erweiterte Hückel-Methode ist von Hoffmann [1] vorgeschlagen und ausführlich beschrieben worden. Bei ihrer Anwendung in der vorliegenden Arbeit

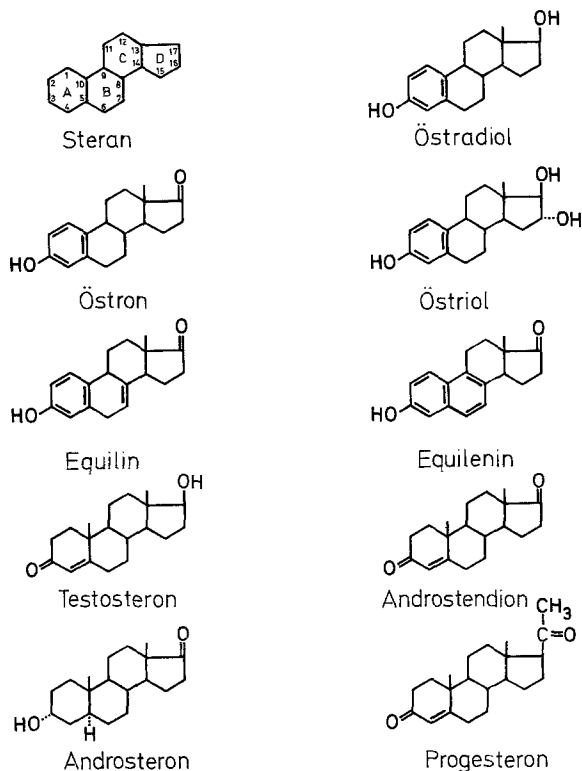


Fig. 1

werden als Diagonalelemente (H_{ii}) der Säkulardeterminante die negativen Werte der von Pritchard und Skinner [2] angegebenen Ionisierungsenergien benutzt, vgl. Tabelle 1, während zur Abschätzung der Nichtdiagonalelemente (H_{ij}) von der Wolfsberg-Helmholz-Formel [3]

$$H_{ij} = 0,5 K (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij}$$

mit $K = 1,75$ [1] Gebrauch gemacht wird. Für die Berechnungen wird das QCPE-Bibliotheksprogramm Nr. 64 [4] verwendet.

„Del Re-HMO“

Die „Del Re-HMO“-Methode stellt eine Kombination der Methode von Del Re [5, 6] zur Behandlung von σ -Elektronensystemen mit der üblichen Hückel-Methode (HMO) für π -Elektronensysteme dar. Sie wird hier lediglich zur Be-

Tabelle 1. EHMO-Parameter

Atom	Slaterexponent	Coulombintegrale H_{ii} [eV]		
		1s	2s	2p
H	1,000	-13,60	—	—
C	1,625	—	-21,40	-11,40
O	2,275	—	-35,30	-17,76

stimmung der Ladungsverteilungen herangezogen, um einen Vergleich mit den aus den EHMO-Rechnungen ermittelten Ladungsverteilungen durchzuführen. Del Re's Methode beruht auf der Vorstellung lokalisierter Bindungorbitale, die vermittels induktiver Effekte miteinander in Wechselwirkung stehen. Mit den von Del Re [5] und von A. und B. Pullman [7] angegebenen Parameterwerten wird sie benutzt, um die σ -Ladungen zu berechnen. Die π -Ladungen werden mit den in [8] empfohlenen Parametern für Heteroatome nach der HMO-Methode ermittelt und zu den σ -Ladungen addiert.

3. Molekülgeometrien

Die Koordinaten der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome von Östradiol werden der Röntgenstrukturanalyse des 4-Bromöstradiols [9] entnommen. Davon ausgehend werden unter Verwendung eines C–O-Bindungsabstandes von 1,2 Å die Koordinaten des Carbonylsauerstoffs von Östron berechnet, ferner unter Zuhilfenahme der tabellierten mittleren Bindungsabstände und -winkel [10] die Koordinaten des Hydroxylsauerstoffs am Kohlenstoffatom C-16 von Östriol sowie die Koordinaten der Ringe A und B und der Sauerstoffatome von Equilin und Equilenin. Die Koordinaten der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome von Testosteron werden der von Cooper u. Mitarb. [11] durchgeführten Strukturuntersuchung des Testosteron-HgCl₂-Komplexes entnommen. Dieselben Koordinaten werden auch für das Androstendion benutzt, lediglich die Koordinaten des Carbonylsauerstoffs werden wie beim Östron berechnet. Für das Androsteron wird die Röntgenstrukturanalyse von High und Kraut [12] zugrunde gelegt und für das Progesteron eine Arbeit von Cooper und Norton [13]. Die Koordinaten der Wasserstoffatome der untersuchten Moleküle werden mit Hilfe eines Teilprogrammes des X-Ray-Programmsystems berechnet [14, 10].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Elektronen-Donator-Akzeptor-Eigenschaften

In Tabelle 2 sind die Energie des tiefsten unbesetzten (TUMO) und des höchsten besetzten (HBMO) Molekülorbitals sowie die Energiedifferenz zwischen beiden Orbitalen und die Gesamtenergie des Grundzustandes aufgeführt.

Nimmt man den negativen Wert der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals näherungsweise als ein Maß für die erste Ionisierungsenergie und damit für die Elektronen-Donatorfähigkeit, so erkennt man aus Tabelle 2, daß sich die Sexualhormone hinsichtlich ihrer Elektronen-Donatoreigenschaften nur geringfügig voneinander unterscheiden. Ausgeprägter sind die Unterschiede der zu den tiefsten unbesetzten Molekülorbitalen gehörigen Energien und somit der Elektronenaffinitäten bzw. der Elektronen-Akzeptoreigenschaften. Gemäß Tabelle 2 besitzen Testosteron, Androstendion und Progesteron eine größere Elektronenaffinität als die Östrogene. Dieses Ergebnis wird qualitativ durch die Messungen von Lovelock u. Mitarb. [15] bestätigt. Sie haben die Affinität von Steroiden für thermische Elektronen bestimmt und festgestellt, daß Testosteron, Androstendion und Progesteron Absorptionskoeffizienten besitzen, die um den Faktor 300–800

Tabelle 2

Molekül	E_{TUMO} [eV]	E_{HBMO} [eV]	$E_{\text{TUMO}} - E_{\text{HBMO}}$ [eV]	E_{ges} [eV]
Östradiol	-8,04	-12,01	3,97	-1969
Östron	-8,85	-12,00	3,15	-1936
Östriol	-8,04	-12,01	3,97	-2117
Equilin	-8,83	-11,73	2,90	-1902
Equilenin	-9,15	-11,76	2,61	-1870
Testosteron	-9,53	-11,94	2,41	-2105
Androstendion	-9,53	-11,94	2,41	-2073
Androsteron	-8,59	-11,88	3,29	-2137
Progesteron	-9,41	-11,80	2,39	-2279

größer sind als der Absorptionskoeffizient für Östron. Nach den vorliegenden Rechnungen unterscheiden sich Östradiol, das eigentliche Östrogen, und Testosteron, das eigentliche Androgen, hinsichtlich ihrer Elektronenaffinität um 1,5 eV voneinander. Dieses Resultat ist vermutlich für den molekularen Wirkungsmechanismus dieser beiden Hormone von Bedeutung.

4.2. Energieniveau-Schemata

Die mittleren Teile der Energieniveau-Schemata der untersuchten Moleküle sind in Fig. 2 dargestellt. Sie besitzen die charakteristische Eigenschaft, daß die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten besetzten Niveaus im Mittel kleiner ist als die zwischen zwei benachbarten unbesetzten Niveaus. Vergleichsrechnungen an dem gesättigten Kohlenwasserstoff Steran, dem Grundgerüst der Steroide, ergeben zwischen dem höchsten besetzten und dem tiefsten unbesetzten Niveau eine Energielücke von etwa 12 eV. In dieser Energielücke liegen nun bei den hier behandelten Steroidmolekülen Niveaus, die, wie aus der Größe der entsprechenden Koeffizienten der Wellenfunktionen und aus Vergleichsrechnungen an Phenol, Acrolein und Cyclopentanone erschlossen werden kann, von den ungesättigten Teilen der betreffenden Moleküle herrühren. So lassen sich z. B. die mit (a) bezeichneten Niveaus von Östradiol, Östron, Östriol und Equilin dem Phenolteil zuordnen, die mit (b) gekennzeichneten Niveaus des Equilenins dem Naphtholteil, die mit (c) bezeichneten Niveaus von Östron, Equilin, Equilenin, Androstendion, Androsteron und Progesteron der Carbonylgruppe am Ring D, das mit (d) bezeichnete Niveau von Equilin der Δ -7-Doppelbindung und schließlich die mit (e) gekennzeichneten Niveaus von Testosteron, Androstendion und Progesteron dem acroleinartigen Teil. Die Energie des tiefsten unbesetzten Niveaus bzw. die Elektronenaffinität der in Rede stehenden Steroidmoleküle ist somit im wesentlichen durch deren ungesättigte Teile bestimmt.

Östradiol und Östriol

Die für Östradiol und Östriol berechnete erste Übergangsenergie von 3,97 eV stimmt angenähert mit der zum Maximum der beobachteten langstwelligen Absorptionsbande gehörigen Energie von 4,43 eV [16, 17] überein. Für den Übergang vom obersten besetzten zum untersten unbesetzten Niveau (kurz 1 \rightarrow 1*)

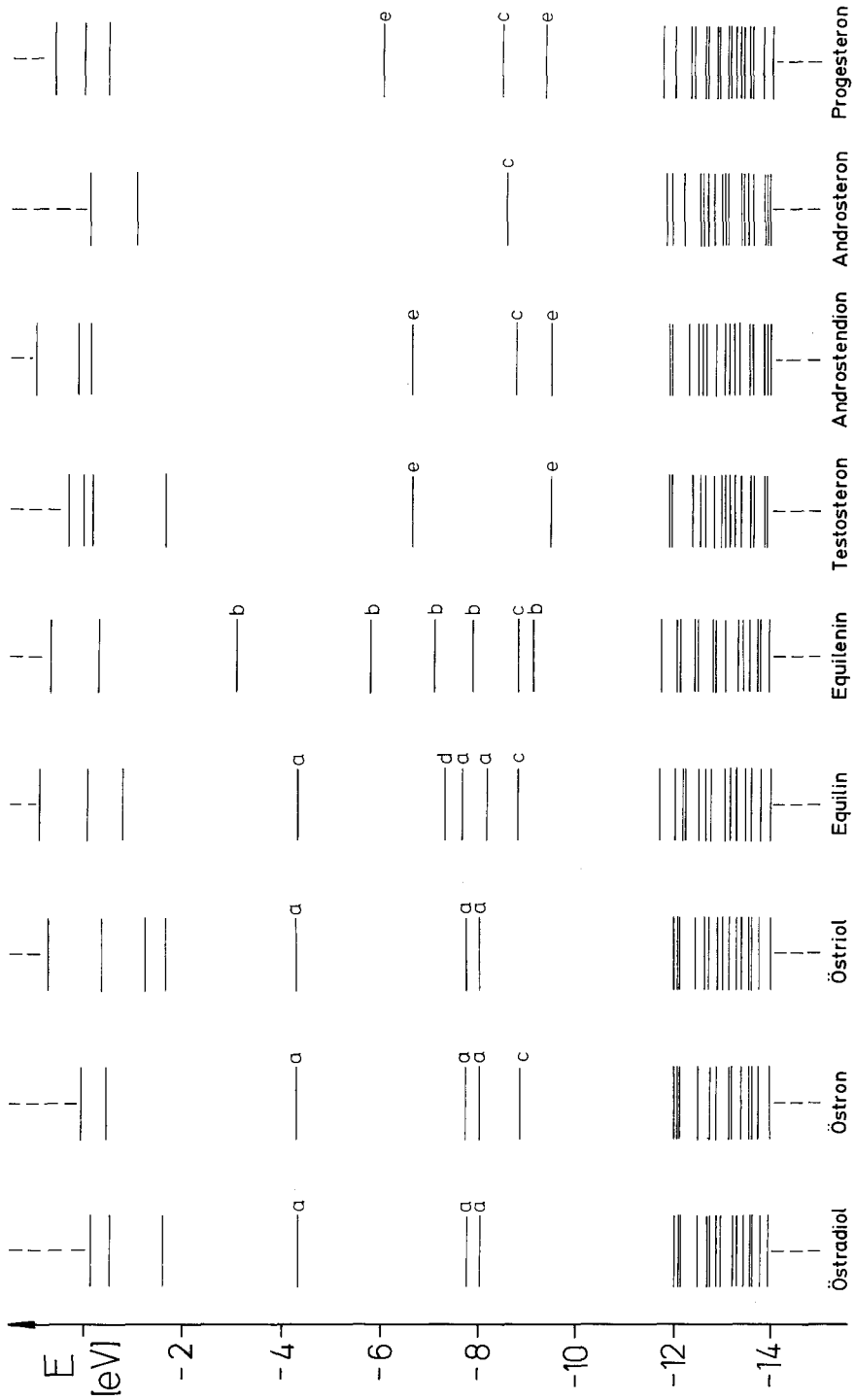


Fig. 2. Energieniveau-Schemata

ist jedoch die näherungsweise berechnete Oszillatorenstärke sehr gering. Die größten Oszillatorenstärken ergeben sich vielmehr für die Übergänge vom drittobersten besetzten Niveau zum untersten bzw. zweituntersten unbesetzten Niveau (kurz $3 \rightarrow 1^*$ bzw. $3 \rightarrow 2^*$). Die zu diesen Übergängen gehörigen Energien betragen 4,05 bzw. 4,33 eV.

Östron

Für Östron beträgt die berechnete erste Übergangsenergie ($1 \rightarrow 1^*$) 3,15 eV. Das Maximum der Hauptbande des Östrons liegt bei 4,37 eV [17]. Dieser Bande sind offensichtlich die Übergänge zuzuordnen, die wesentlich durch den Phenolteil bedingt sind und auch beim Östradiol, Östriol und Equilin (vgl. Fig. 2) vorkommen. Tatsächlich ergeben sich für die Übergänge $3 \rightarrow 2^*$ und $3 \rightarrow 3^*$ die größten Oszillatorenstärken. Dagegen sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Übergänge aus den beiden oberen besetzten Niveaus in das tiefste unbesetzte Niveau gering. Diese Übergänge sind wesentlich durch die Carbonylgruppe bestimmt und werden in Absorption nicht beobachtet. Daß aber beim Östron im Vergleich zum Östradiol tatsächlich noch niederenergetische Übergänge möglich sind, bestätigen die Fluoreszenzmessungen von Weinreb und Werner [18]. Danach besitzt das Östron zwei Fluoreszenzbanden, deren Maxima bei 4,0 und 2,88 eV liegen. Die von Weinreb und Werner ausgesprochene Vermutung, daß die höherenergetische Bande, die auch beim Östradiol vorhanden ist, vom Phenolteil und die niederenergetische Bande von der Carbonylgruppe herrührt, wird durch die hier gewonnenen Ergebnisse erhärtet.

Equilin und Equilenin

Ähnliche Verhältnisse wie beim Östron liegen auch beim Equilin vor. Die zu den Übergängen $1 \rightarrow 1^*$ und $1 \rightarrow 2^*$ gehörigen Energien betragen 2,90 und 3,62 eV. Sie korrelieren gut mit den von Duggan u. Mitarb. [19] gemessenen Energien der beiden Fluoreszenzmaxima von 2,95 und 3,59 eV. Somit fluoresziert das Equilin wie das Östron aus dem ersten und zweiten angeregten Zustand. Die Hauptabsorptionsbande des Equilins liegt bei 4,37 [17]. Ihr sind auf Grund der berechneten Oszillatorenstärken im wesentlichen die Übergänge $4 \rightarrow 2^*$ und $4 \rightarrow 3^*$, deren Übergangsenergien sich zu 4,04 und 4,53 eV ergeben, zuzuordnen. – Die berechnete erste Übergangsenergie des Equilenins beträgt 2,61 eV, das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande liegt bei 3,65 eV [17], das der Fluoreszenzbande bei 3,35 eV [19].

Testosteron, Androstendion und Progesteron

Testosteron, Androstendion und Progesteron haben als chromophore Gruppe den acroleinartigen Teil gemeinsam. Nach Tabelle 2 beträgt ihre erste Übergangsenergie 2,41 eV. Die Messung ihres UV-Spektrums ergibt eine starke Absorptionsbande bei 5,17 eV [16, 17]. Die Vermutung, daß diese Bande nicht durch Elektronenübergänge aus den oberen besetzten Niveaus, sondern durch Übergänge aus tiefer liegenden Niveaus in das unterste unbesetzte Niveau zustande kommt, wird durch die näherungsweise Berechnung der Oszillatorenstärken erhärtet.

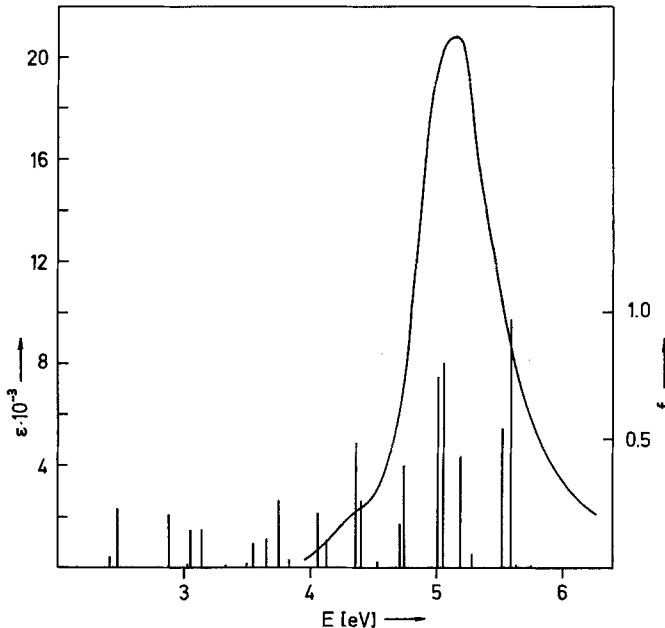


Fig. 3. Experimentelle UV-Absorptionskurve und berechnete Oszillatorenstärken für Testosteron

In Fig. 3 sind für das Testosteron die gemessene Absorptionskurve und die Oszillatorenstärken für die Übergänge aus den oberen besetzten Niveaus in das tiefste unbesetzte Niveau dargestellt. Es zeigt sich, daß tatsächlich in dem Bereiche zwischen 5,0 und 5,6 eV die Übergänge ($20 \rightarrow 1^*$, $21 \rightarrow 1^*$ und $25 \rightarrow 1^*$) mit den größten Oszillatorenstärken liegen. Nach Duggan u. Mitarb. [19] zeigt das Testosteron keine meßbare Fluoreszenz.

Androsteron

Das Androsteron besitzt als einziges Chromophor die Carbonylgruppe am Fünfring D. Das Energieniveau-Schemata (vgl. Fig. 2) weist ein tiefliegendes, unbesetztes Niveau auf. Nach Tabelle 2 beträgt die erste Übergangsenergie 3,29 eV. Die Oszillatorenstärke des $1 \rightarrow 1^*$ -Übergangs ist jedoch sehr gering. Zum Übergang mit der relativ größten Oszillatorenstärke in diesem Energiebereich gehört eine Energie von 4,3 eV. Vermutlich wird die beim Androsteron beobachtete sehr schwache Absorptionsbande ($\epsilon_{\max} = 16$) bei 4,4 eV [16] diesem Übergang zuzuordnen sein.

4.3. Ladungsverteilungen und Dipolmomente

In den Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse der sich an die EHMO-Rechnungen anschließenden Mullikenschen Populationsanalyse [20] aufgeführt: die Nettoatomladungen und die Überlappungspopulationen. Ferner sind in Tabelle 4 die aus den „Del Re-HMO“-Rechnungen folgenden σ - und π -Nettoatomladungen sowie deren Summe eingetragen. Die zu einer bestimmten chemischen Umgebung

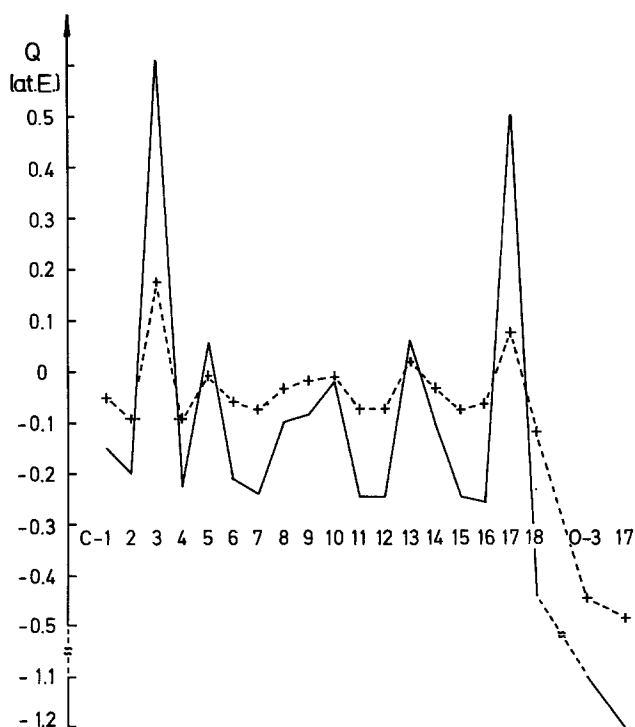


Fig. 4. Vergleich der Nettoatomladungen. — EHMO, - - - - - „Del Re-HMO“

gehörigen Nettoatomladungen der Wasserstoffatome und die Überlappungspopulationen der C–H- und O–H-Bindungen unterscheiden sich sowohl innerhalb eines Moleküls als auch von Molekül zu Molekül nur geringfügig. Die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Ein Vergleich der nach der EHMO-Methode berechneten Nettoatomladungen mit den nach der „Del Re-HMO“-Methode berechneten zeigt, daß der Gang derselben nach beiden Methoden angenähert derselbe ist, daß sich jedoch die Absolutwerte erheblich unterscheiden. In Fig. 4 ist dieser Sachverhalt am Beispiel des Östradiols dargestellt. Die EHMO-Methode führt bekanntlich, wegen der Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung, auf zu große Nettoatomladungen. Das äußert sich auch in den nach dieser Methode berechneten Dipolmomenten. In Tabelle 6 sind die experimentell gemessenen [16] und die berechneten Dipolmomente aufgeführt. Während die sich aus den „Del Re-HMO“-Rechnungen ergebenden Dipolmomente die richtige Größenordnung haben, sind die aus den EHMO-Rechnungen folgenden Dipolmomente etwa um den Faktor 3 zu groß.

Eine Untersuchung über den Einfluß der Elektronenstruktur auf das reaktive Verhalten der Steroidmoleküle, insbesondere im Hinblick auf enzymatische Hydroxylierungen, ist in Arbeit.

Tabelle 3. Nettoatomladungen der C- und O-Atome (10^{-3} at. E.). I EHMÖ, II σ -Ladungs-

Molekül		C-1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Östradiol	I	-152	-200	611	-223	57	-210	-237	-98	-84	
	II	-55	-44	118	-46	-13	-62	-74	-33	-21	
	III	3	-50	56	-50	3	—	—	—	—	
	IV	-52	-94	174	-96	-10	-62	-74	-33	-21	
Östron	I	-152	-200	611	-223	57	-209	-236	-94	-84	
	II	-55	-44	118	-46	-13	-62	-74	-33	-21	
	III	3	-50	56	-50	3	—	—	—	—	
	IV	-52	-94	174	-96	-10	-62	-74	-33	-21	
Östriol	I	-152	-200	611	-223	57	-210	-237	-99	-84	
	II	-55	-44	118	-46	-13	-62	-74	-33	-21	
	III	3	-50	56	-50	3	—	—	—	—	
	IV	-52	-94	174	-96	-10	-62	-74	-33	-21	
Equilin	I	-154	-197	608	-218	20	-205	-239	-15	-104	
	II	-55	-44	118	-46	-11	-49	-72	-30	-8	
	III	3	-50	56	-50	3	—	0	0	—	
	IV	-52	-94	174	-96	-8	-49	-72	-30	-8	
Equilenin	I	-136	-167	629	-218	54	-172	-149	-2	15	
	II	-53	-43	118	-45	4	-55	-56	-16	-16	
	III	6	-39	70	-86	2	-15	0	-15	3	
	IV	-47	-82	188	-131	6	-70	-56	-31	-13	
Molekül		C-1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Testosteron	I	-231	-192	1096	-321	244	-213	-203	-110	-106	80
	II	-75	-74	135	-75	-32	-64	-75	-34	-34	21
	III	—	—	249	-35	109	—	—	—	—	—
	IV	-75	-74	384	-110	77	-64	-75	-34	-34	21
Androstendion	I	-231	-192	1096	-322	244	-213	-202	-107	-106	80
	II	-75	-74	135	-75	-32	-64	-75	-35	-34	21
	III	—	—	249	-35	109	—	—	—	—	—
	IV	-75	-74	384	-110	77	-64	-75	-35	-34	21
Androsteron	I	-256	-247	532	-256	-114	-233	-227	-108	-121	64
	II	-75	-63	86	-64	-33	-76	-76	-35	-35	9
	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	IV	-75	-63	86	-64	-33	-76	-76	-35	-35	9
Progesteron	I	-232	-207	1072	-311	271	-223	-203	-98	-110	72
	II	-75	-74	135	-75	-32	-64	-75	-35	-34	21
	III	—	—	249	-35	109	—	—	—	—	—
	IV	-75	-74	384	-110	77	-64	-75	-35	-34	21

Tabelle 4. Überlappungspopulationen der C-C-

Molekül	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	5-10	6-7	7-8	8-9	8-14	9-10	10-1	10-19
Östradiol	1065	1089	1099	1119	787	1064	707	748	754	771	781	1127	—
Östron	1065	1089	1099	1119	787	1064	706	748	754	769	781	1127	—
Östriol	1065	1089	1099	1119	787	1064	707	748	754	771	781	1127	—
Equilin	1070	1094	1103	1087	745	1120	734	1331	739	773	768	1102	—
Equilenin	1098	1064	1130	1033	1037	1022	1099	1057	1132	793	1054	1034	—
Testosteron	694	880	897	1243	843	804	691	760	764	773	743	784	756
Androstendion	694	880	897	1243	843	804	691	760	764	722	743	784	756
Androsteron	721	775	791	744	755	774	738	746	762	778	786	768	756
Progesteron	747	835	994	1223	832	840	696	740	771	780	757	748	736

anteil (Del Re), III π -Ladungsanteil (HMO), IV $\sigma + \pi$ -Nettoatomladung („Del Re-HMO“)

10	11	12	13	14	15	16	17	18	O-3	16	17
-19	-244	-244	58	-100	-245	-257	502	-442	-1100	—	-1204
-16	-75	-75	21	-34	-75	-64	78	-118	-446	—	-462
-37	—	—	—	—	—	—	—	—	76	—	—
-53	-75	-75	21	-34	-75	-64	78	-118	-370	—	-462
-19	-244	-236	59	-77	-239	-234	1178	-406	-1100	—	-1323
-16	-75	-76	9	-35	-76	-76	118	-119	-446	—	-120
-37	—	—	—	—	—	—	287	—	76	—	-287
-53	-75	-76	9	-35	-76	-76	405	-119	-370	—	-407
-19	-244	-245	63	-99	-275	492	475	-442	-1100	-1190	-1204
-16	-74	-75	23	-32	-64	90	89	-118	-446	-460	-460
-37	—	—	—	—	—	—	—	—	76	—	—
-53	-74	-75	23	-32	-64	90	89	-118	-370	-460	-460
53	-213	-244	78	-77	-226	-233	1175	-408	-1105	—	-1323
-14	-73	-76	11	-79	-75	-75	118	-119	-446	—	-120
-37	—	—	—	—	—	—	287	—	76	—	-287
-51	-73	-76	11	-79	-75	-75	405	-119	-370	—	-407
9	-243	-234	72	-61	-230	-235	1178	-404	-1104	—	-1323
1	-63	-75	11	-21	-75	-75	118	-119	-446	—	-120
-21	—	—	—	—	—	—	287	—	94	—	-287
-20	-63	-75	11	-21	-75	-75	405	-119	-352	—	-407

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	O-3	17	20
-252	-233	48	-109	-228	-240	494	-446	-399	—	—	-1420	-1208	—
-76	-76	21	-34	-75	-64	78	-118	-118	—	—	-116	-462	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-323	—	—
-76	-76	21	-34	-75	-64	78	-118	-118	—	—	-439	-462	—
-253	-226	50	-84	-225	-226	1170	-409	-399	—	—	-1420	-1329	—
-76	-77	9	-35	-76	-76	118	-119	-118	—	—	-116	-120	—
—	—	—	—	—	—	287	—	—	—	—	-323	-287	—
-76	-77	9	-35	-76	-76	405	-119	-118	—	—	-439	-407	—
-257	-228	61	-88	-228	-226	1166	-404	-445	—	—	-1217	-1330	—
-76	-77	9	-35	-76	-76	118	-119	-119	—	—	-485	-120	—
—	—	—	—	—	—	287	—	—	—	—	—	-287	—
-76	-77	9	-35	-76	-76	405	-119	-119	—	—	-485	-407	—
-242	-245	121	-106	-240	-232	110	-453	-389	1085	-536	-1379	—	-1381
-76	-77	8	-35	-76	-76	-34	-119	-118	120	-118	-116	—	-119
—	—	—	—	—	—	—	—	—	287	—	-323	—	-287
-76	-77	8	-35	-76	-76	-34	-119	-118	407	-118	-439	—	-406

und C-O-Bindungen (EHMO; 10^{-3} at. E.)

9-11	11-12	12-13	13-14	13-17	13-18	14-15	15-16	16-17	17-20	20-21	3-3 _o	16-16 _o	17-17 _o	20-20 _o
734	706	770	785	798	747	722	689	739	—	—	534	—	421	—
734	706	757	767	849	723	720	690	808	—	—	534	—	776	—
734	706	770	784	794	746	720	729	773	—	—	534	444	419	—
680	700	758	748	849	722	715	692	808	—	—	531	—	775	—
751	683	756	755	850	720	714	691	808	—	—	533	—	776	—
757	734	777	763	800	745	743	704	750	—	—	668	—	413	—
757	734	765	747	851	722	743	706	833	—	—	668	—	771	—
744	715	778	764	867	706	735	715	815	—	—	424	—	780	—
730	720	780	781	732	748	732	702	729	861	931	729	—	—	725

Tabelle 5. Nettoatomladungen der H-Atome (I EHMO, II Del Re; at. E.) und Überlappungspopulationen der C-H- und O-H-Bindungen (III EHMO; at. E.)

I	0,138(6)	0,244(7)	0,119(7)	0,142(12)	0,113(6)	0,129(6)	0,118(5)	0,089(6)	0,610(11)
II	0,0385(5)	0,0390(10)	0,0379(8)	0,0373(9)	0,0368(9)	0,0360(13)	0,0510(15)	0,0490(14)	0,3051(92)
III	0,802(8)	0,684(9)	0,828(8)	0,794(12)	0,839(12)	0,684(11)	0,819(8)	0,853(12)	0,496(6)

Tabelle 6. Dipolmomente

Molekül	μ_{exp} [D]	EHMO		„Del Re-HMO“	
		μ [D]	μ_{σ} [D]	μ_{π} [D]	$\mu_{\sigma+\pi}$ [D]
Östradiol	2,3	7,0	2,7	1,3	2,4
Östron	3,1	10,3	1,9	2,7	3,9
Östriol	?	7,0	3,0	1,3	3,2
Equilin	?	9,4	1,6	2,7	3,9
Equilenin	?	8,1	1,7	2,7	3,0
Testosteron	4,1	12,6	1,6	3,0	4,0
Androstendion	3,5	13,5	0,9	2,8	3,7
Androsteron	3,7	13,4	2,5	1,6	4,1
Progesteron	2,7	6,3	0,6	1,3	1,6

Herrn Prof. Dr. G. Gliemann gilt mein besonderer Dank für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für die Durchführung von Rechnungen im Postauftragsdienst und dem Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage Jülich für Rechenzeit.

Literatur

- Hoffmann, R.: J. chem. Physics **39**, 1397 (1963).
- Pritchard, H. O., Skinner, H. A.: Chem. Rev. **55**, 745 (1955).
- Wolfsberg, M., Helmholz, L.: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).
- Moore, E. B., Jr., Cook, W. C., Row, A. R. M.: Extended Hückel theory calculations (EXTHUC). Program 64, Quantum Chemistry Program Exchange. Erweiterung des ursprünglichen Programms (QCPE 30) von Hoffmann.
- Del Re, G.: J. chem. Soc. (London) **1958**, 4031.
- Pullman, B., Yonezawa, T.: Biochim. biophysica Acta **75**, 153 (1963).
- Pullman, A., Pullman, B.: In: Advances in Quantum Chemistry, ed. by P.-O. Löwdin, Vol. 4, p. 267. New York: Academic Press 1968.
- Pullman, B., Pullman, A.: Quantum biochemistry. New York: Interscience Publishers 1963.
- Norton, D. A., Kartha, G., Lu, C. T.: Acta crystallogr. **17**, 77 (1964).
- Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Special publication No. 11, London: The Chemical Society 1958.
- Cooper, A., Gopalakrishna, E. M., Norton, D. A.: Acta crystallogr. B **24**, 935 (1968).
- High, D. F., Kraut, J.: Acta crystallogr. **21**, 88 (1966).
- Cooper, A., Norton, D. A.: Acta crystallogr. B **24**, 811 (1968).
- Program system for x-ray crystallography. The Departments of Chemistry at the University of Washington, Seattle, and the University of Maryland, College Park 1965.

15. Lovelock, J. E., Simmonds, P. G., and Vandenneuvel, W. J. A.: *Nature* **197**, 249 (1963).
16. Neudert, W., Röpke, H.: *Steroid-Spektrenatlas*, Berlin: Springer-Verlag 1965.
17. *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by R. C. Weast, 47th ed., Cleveland, Ohio: The Chemical Rubber Co. 1966.
18. Weinreb, A., Werner, A.: *Chem. Physics Letters* **3**, 231 (1969).
19. Duggan, D. E., Bowman, R. L., Brodie, B. B., Udenfried, S.: *Arch. Biochem. Biophysics* **68**, 1 (1957).
20. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833 (1955).

Dr. H. Reppmann
Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie
Technische Universität Berlin
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135