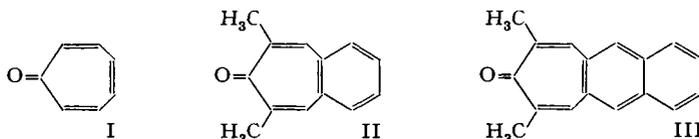


228. Die UV-Spektren des Tropons, des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropons und des 2,7-Dimethyl-4,5-naphtotropons

von E. Weltin¹⁾, E. Heilbronner¹⁾ und H. Labhart²⁾

(18. VII. 63)

1. Einleitung. – Durch die Einführung zusätzlicher Vereinfachungen in das von POPLE³⁾ und von PARISER & PARR⁴⁾ vorgeschlagene PPP-Verfahren kann die Berechnung der π -Elektronenübergänge konjugierter Systeme abgekürzt und die Zahl der notwendigen Parameter verkleinert werden⁵⁾. Die bisherigen Anwendungen dieser vereinfachten Methode bezogen sich ausschliesslich auf Kohlenwasserstoffe, wobei die Energie, die Symmetrie und das entsprechende Übergangsmoment der ersten vier bis fünf elektronisch angeregten Zustände in befriedigender Übereinstimmung mit den bekannten experimentellen Resultaten erhalten wurden. In der vorliegenden Arbeit werden die Berechnungen auf die π -Elektronensysteme des Tropons (I), des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropons (II) und des 2,7-Dimethyl-4,5-naphtotropons (III) unter Vernachlässigung der substituierenden Methylgruppen ausgedehnt.



Eine eindeutige Zuordnung der berechneten zu den beobachteten Absorptionsmaxima ist ohne Kenntnis der Polarisationsrichtung der betreffenden Übergänge aus folgenden Gründen nicht möglich: gewisse berechnete Anregungsenergien hängen sehr empfindlich von der Wahl der Sauerstoff-Parameter ab, wodurch die Zuordnung zu den berechneten, ziemlich dicht liegenden Banden, die zudem noch alle von vergleichbarer Intensität sind, sehr erschwert wird. Deshalb war es von grösster Wichtigkeit, auch die Symmetrie der einzelnen angeregten Zustände, wie sie sich im Absorptionsspektrum präsentieren, experimentell festzulegen. Die Molekeln I, II und III eignen sich in Anbetracht ihrer Symmetrie und ihrer genügend grossen Dipolmomente gut für die Absolutbestimmung der Polarisationsrichtungen nach dem Verfahren, in welchem der durch das Anlegen eines äusseren Feldes in einer Lösung dieser Molekeln erzeugte Dichroismus gemessen wird^{6) 7)}.

Der Vergleich der so gewonnenen Messresultate mit den Ergebnissen der Berechnungen nach dem vereinfachten PPP-Verfahren erlaubt eine befriedigende Deutung

¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Physikalisches Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

³⁾ J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953); *Proc. physic. Soc. A* **68**, 81 (1955).

⁴⁾ R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953).

⁵⁾ E. WELTIN & E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta* (in Vorbereitung).

⁶⁾ W. KUHN, H. DÜHRKOP & H. MARTIN, *Z. physikal. Chem. B* **45**, 121 (1940).

⁷⁾ H. LABHART, *Tetrahedron* **19** (Suppl. 2), 223 (1963).

der Absorptionsspektren der Verbindungen I, II und III. Ausserdem konnte durch diesen Vergleich auch derjenige Wert des Parameters $\Delta\alpha$ für den Carbonylsauerstoff ermittelt werden, der für das hier verwendete Modell charakteristisch ist.

2. Das Rechenverfahren. – Das in der Einleitung erwähnte vereinfachte PPP-Verfahren lässt sich kurz wie folgt charakterisieren: Von den CORE-Integralen $H_{\mu\nu} = \langle \mu | H^c | \nu \rangle$ werden die $H_{\mu\mu} = \alpha_\mu$ d. h. gleich der Ionisationsenergie U_μ des AO's μ gesetzt, korrigiert um die elektronische Wechselwirkung mit den positiven Zentren $\nu \neq \mu$. Alle $H_{\mu\nu}$ zwischen nicht gebundenen Zentren μ und ν werden Null gesetzt, während für gebundene μ und ν die Annahme $H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$ getroffen wird. Der Betrag von $\beta_{\mu\nu}$ wird über die vorgegebene Funktion $\beta_{\mu\nu} = \beta(p_{\mu\nu})$ bestimmt, worin $p_{\mu\nu}$ die HÜCKEL'sche Bindungsordnung des entsprechenden, isokonjugierten π -Elektronensystems ist. Von den Elektronenwechselwirkungsintegralen $\langle \mu\nu | e^2/r | \mu\nu \rangle = \gamma_{\mu\nu}$ werden nur $\gamma_{\mu\mu}$ und die $\gamma_{\mu\nu}$ zwischen direkt gebundenen Atomen berücksichtigt. Diese Grössen wurden ursprünglich als freie Parameter γ'_{11} , γ'_{12} eingeführt und anhand der bekannten Absorptionsspektren einiger einfacher Molekeln geeicht. Schliesslich wird nur die Wechselwirkung zwischen den zehn niedrigsten Konfigurationen berücksichtigt.

Bei den in dieser Arbeit besprochenen Berechnungen werden die U_μ aller C-Atome als gleich angenommen. Die Differenz $U_O - U_C = \Delta\alpha$ wurde zwischen 0 und -3 eV variiert. Die $\beta_{\mu\nu}$ werden anhand der Gleichung $\beta_{\mu\nu} = 2,04 p_{\mu\nu}^2 - 4,54 p_{\mu\nu} - 0,23$ aus den Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ des Heptafulvens und seiner betreffenden Benzologen bestimmt. Die Elektronenwechselwirkungsintegrale sind für alle Atome und Paare gebundener Atome $\gamma'_{11} = 7,44$ eV bzw. $\gamma'_{12} = 1,23$ eV gesetzt. Der Einfluss der Methyl-Substituenten wurde vernachlässigt.

3. Experimentelles. – Die Darstellung und die Eigenschaften der Verbindungen I, II und III sind an anderer Stelle beschrieben worden⁸⁾. Ihre Dipolmomente betragen: für I $4,27 \pm 0,03$ D⁹⁾, für II $3,67 \pm 0,03$ D¹⁰⁾, für III $3,75 \pm 0,05$ D (alle Messungen in Benzol bei 25°C). Zur Aufnahme der Absorptionskurven diente ein CARY-11-Spektralphotometer. Die Unterteilung in parallel und senkrecht zum Dipolmoment polarisierte Komponenten war auf Grund von Messungen des durch ein äusseres elektrisches Feld induzierte Dichroismus möglich. Methode und verwendete Apparatur sind andernorts beschrieben⁷⁾. In den Fig. 1 bis 3 sind die Messresultate den berechneten Werten gegenübergestellt.

4. Diskussion. – a) *Tropon (I)* (Fig. 1). Die breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei $294 \mu\mu$ erweist sich als aus einer parallel und einer senkrecht zur zweizähligen Achse und somit zum Dipolmoment polarisierten Teilbande zusammengesetzt. Dies ist mit den Berechnungen unter Annahme von $\Delta\alpha$ im Bereich von $-3,0$ eV bis $-2,5$ eV verträglich. Wenn $\Delta\alpha = -2,0$ eV gesetzt wird, ergibt sich für den senkrecht polarisierten Anteil eine wesentlich zu grosse Absorptionswellenlänge. Die Polarisation der kurzwelligen starken Bande bei $225 \mu\mu$ konnte zwar mit unserer Apparatur nicht festgestellt werden, doch lässt sie sich in bezug auf Lage und Intensität zwanglos den unter der Annahme von $\Delta\alpha = -3,0$ bis $-2,0$ eV berechneten, parallel polarisierten starken kurzwelligen Übergängen zuordnen. Die berechnete

⁸⁾ Zusammenfassende Literaturzusammenstellung: G. NAVILLE, H.-R. STRAUSS & E. HEILBRONNER, *Helv.* **43**, 1221 (1960).

⁹⁾ Y. KURITA, S. SETO, T. NOZOE & M. KUBO, *Bull. chem. Soc. Japan* **26**, 272 (1953).

¹⁰⁾ DORIS MEUCHE, T. GÄUMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 2230 (1958).

senkrecht polarisierte Bande um $223 \text{ m}\mu$ ist so schwach, dass nicht erwartet werden kann, dass sie im gemessenen Absorptionsspektrum neben der starken kurzwelligen Bande in Erscheinung tritt.

HOSOYA, TANAKA & NAGAKURA¹¹⁾ haben bereits früher das Troponspektrum nach der Methode «Molecules in Molecules»¹²⁾ berechnet. Sie finden einen senkrecht polarisierten Übergang bei $250 \text{ m}\mu$ und einen parallel polarisierten Übergang bei $212 \text{ m}\mu$. Dieses Resultat ist mit unserer Beobachtung, wonach die langwellige Absorptionsbande aus zwei verschiedenen polarisierten Banden zusammengesetzt ist, nicht vereinbar.

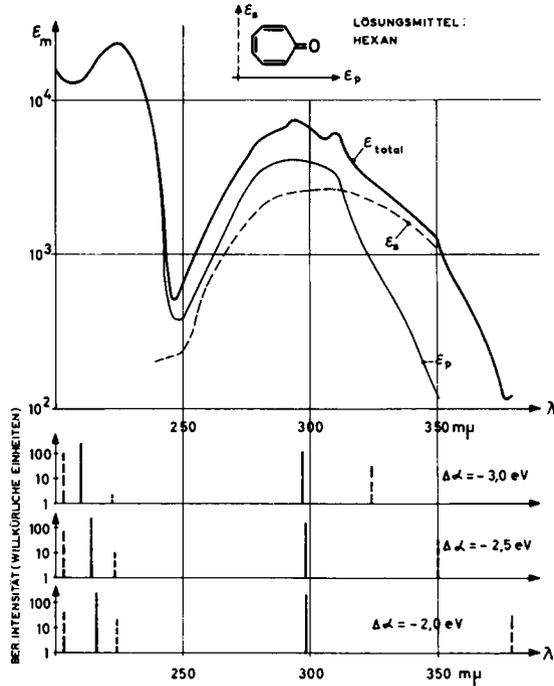


Fig. 1. Tropon

Vergleich der berechneten Übergänge mit dem in Komponenten verschiedener Polarisationsrichtung zerlegten beobachteten Absorptionsspektrum.

b) *2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon (II)* (Fig. 2). Die senkrecht zum Dipolmoment polarisierten Teilbanden bei 305 und $265 \text{ m}\mu$ sind am besten mit den unter Annahme von $\Delta\alpha = -3,0 \text{ eV}$ berechneten Übergängen verträglich. Bei dieser Parameterwahl sind auch die beobachteten parallel polarisierten Banden den berechneten Übergängen ohne weiteres zuzuordnen.

c) *2,7-Dimethyl-4,5-naphtotropon (III)* (Fig. 3). Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Übergängen wird für $\Delta\alpha = -2,5 \text{ eV}$ ge-

¹¹⁾ H. HOSOYA, J. TANAKA & S. NAGAKURA, *Tetrahedron* **18**, 859 (1962).

¹²⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, *Proc. phys. Soc. A* **68**, 601 (1955); J. N. MURRELL, *ibid.* **A 68**, 969 (1955).

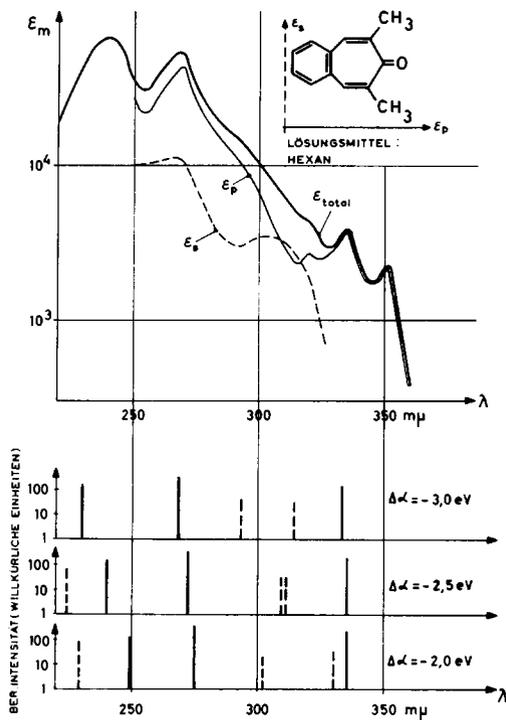


Fig. 2. 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon

Vergleich der berechneten Übergänge mit dem in Komponenten verschiedener Polarisationsrichtung zerlegten beobachteten Absorptionsspektrum.

funden. Die Existenz der Gruppe senkrecht polarisierter schwacher Übergänge um $280 \mu\mu$ konnte allerdings experimentell nicht eindeutig gesichert werden, da der durch sie hervorgerufene Effekt infolge der Überlagerung durch die rund 10mal stärkere Bande bei $290 \mu\mu$ nur wenig ausserhalb der Messfehler liegt. Es ist zu bemerken, dass bei dieser Molekel die Vibrationsstruktur am langwelligen Ende des Absorptionsspektrums wie bei der Substanz II zur längspolarisierten Bande gehört.

Die hier angeführten Resultate zeigen, dass die berechneten Bandenlagen zum Teil sehr empfindlich von der Wahl der Parameter $\Delta\alpha$ abhängen. Die Berücksichtigung der gegenüber Kohlenstoff grösseren Elektronegativität des Carbonylsauerstoffes durch $\Delta\alpha = -2,5$ bis $-3,0$ eV liefert eine im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Es wurde versucht, durch Variation weiterer Parameter, insbesondere von β_{CO} und γ_{CO} , die Berechnungen weiter zu verbessern. Wir sind dabei zur Ansicht gekommen, dass dies im Rahmen unseres Verfahrens nur dann sinnvoll sein kann, wenn gleichzeitig die Wechselwirkung zwischen einer vergrösserten Zahl von Konfigurationen berücksichtigt wird.

E. WELTIN und E. HEILBRONNER danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2767) und der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. A. F. BICKEL, Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam, möchten wir für die Überlassung einer Probe Tropon unseren herzlichsten Dank aussprechen.

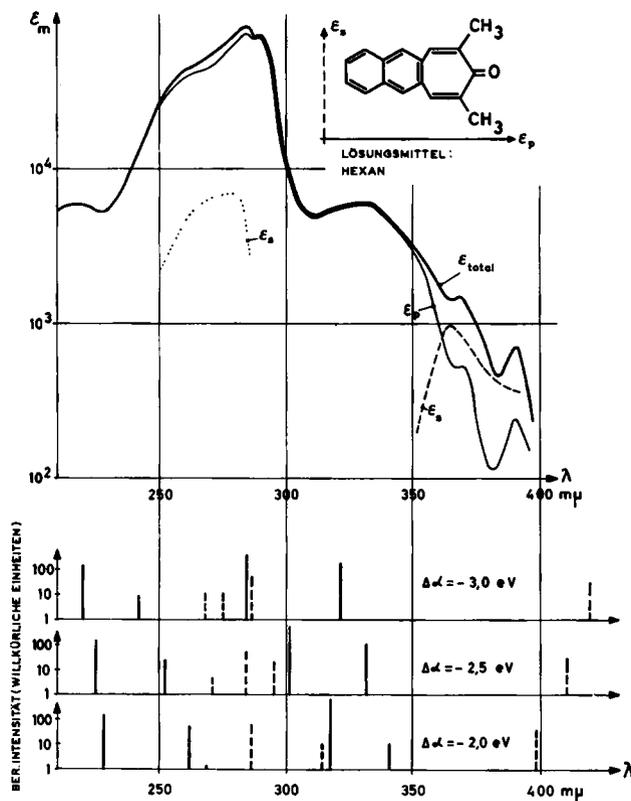


Fig. 3. 2,7-Dimethyl-4,5-naphotropone

Vergleich der berechneten Übergänge mit dem in Komponenten verschiedener Polarisationsrichtung zerlegten beobachteten Absorptionsspektrum.

SUMMARY

The UV. spectra and the polarization of the individual absorption bands have been measured for tropone, 2,7-dimethyl-4,5-benzotropone and 2,7-dimethyl-4,5-naphotropone. The positions, relative intensities and polarizations of these bands predicted by a simplified version of the PPP-method of configuration interaction is in excellent agreement with observation.

Laboratorium für Organische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, und
Physikalisches Laboratorium der
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel