

91. Untersuchung des UV. Spektrums von Acenaphtylen durch Beobachtung des durch ein elektrisches Feld induzierten Dichroismus

von K. Seibold¹⁾, R. Zahradnik²⁾ und H. Labhart¹⁾

Akademie der Wissenschaften, Prag, und
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(9. IV. 70)

Summary. The absolute direction of transition moments and the change of the dipole moment upon transition to excited states of acenaphthylene are determined from the influence of an electric field on the optical density of a solution. The results agree well with predictions from PPP-calculations. In the lowest excited state the dipole moment is antiparallel to the ground state dipole moment.

1. Einleitung. – Die SCF-PPP-Methode erwies sich in einer Reihe von Untersuchungen zur Deutung der UV.-Spektren nicht alternierender Kohlenwasserstoffe geeignet [1]. Bei solchen Molekeln liefern die Rechnungen Ladungsverschiebungen zwischen den Kohlenstoffatomen, aus welchen man bei gegebener Geometrie der Molekel Schätzungswerte für das Dipolmoment im Grundzustand und in angeregten Zuständen gewinnen kann. Bisher existieren unseres Wissens ausser einer Untersuchung an Azulen [2] keine Experimente, durch welche die Dipolmomente in angeregten Zuständen von nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen mit den theoretischen Werten verglichen werden können.

Heilbronner, Weber, Michl & Zahradnik [3] konnten die Ergebnisse von SCF-PPP-Rechnungen an Acenaphtylen in bezug auf die energetische Lage der optischen Übergänge, ihre Intensität und ihre relative Polarisierung zwanglos den beobachteten Banden zuordnen, wobei die relativen Polarisationsrichtungen durch Messung der Fluoreszenzpolarisierung festgestellt wurden. Aus den erwähnten Berechnungen ergeben sich aber auch Änderungen des Dipolmomentes bei der Anregung [4]. In gewissen angeregten Zuständen kehrt das Dipolmoment sogar sein Vorzeichen gegenüber dem Grundzustand um. Da die Änderungen des Dipolmomentes jedoch zu klein sind, um aus der Solvatochromie eindeutig bestimmt werden zu können, erachteten wir eine experimentelle Untersuchung der Verhältnisse durch Beobachtung der durch ein äusseres elektrisches Feld induzierten Bandenverschiebungen als angezeigt. Gleichzeitig liefert diese Methode auch die absolute Polarisierung der Übergänge.

2. Experimentelles. – Gut gereinigte Proben von Acenaphtylen (Umkristallisation und Sublimation) verschiedener Herkunft ergaben denselben Schmelzpunkt und dasselbe UV.-Spektrum. Das Dipolmoment im Grundzustand wurde in Hexan mit dem Dipolmeter DMO der *Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH*, Weilheim Obb., zu $\mu_g = 0,25 \pm 0,10$ D bestimmt³⁾. Der Elektrodichroismus wurde mit der früher beschriebenen Apparatur [5] im Bereich von 21 000 cm⁻¹ bis 36 700 cm⁻¹ vermessen. Die Effekte waren sehr klein. Es erwies sich als notwendig, zur besseren

¹⁾ Physik.-chem. Institut der Universität Zürich.

²⁾ Akademie der Wissenschaften, Prag.

³⁾ Wir danken Herrn A. Kriebel für diese Messung.

Ausmittlung der Rauschspannungen das Ausgangssignal während einiger Minuten mit Hilfe eines integrierenden Röhrevoltmeters aufzusummieren. Auf diese Weise konnten relative Änderungen der aus der Probe austretenden Lichtintensität von der Grösse $3 \cdot 10^{-8}$ noch mit 30% Genauigkeit vermessen werden. Bei den verwendeten Feldstärken von $5 \cdot 10^4$ Volt/cm und optischen Dichten von ca. 0,5 beträgt der mittlere absolute Fehler der in Fig. 1 aufgetragenen Werte für L_x (vgl. Gl. 1) etwa $0,3 \cdot 10^{-10}$. Acenaphtylen war in Hexan gelöst, da bei diesem unpolaren Lösungsmittel Einflüsse von Reaktionsfeldschwankungen, wie sie z. B. in Dioxan auftreten, ausgeschlossen werden können.

3. Bestimmung der Richtung der Übergangsmomente und der Dipolmomente im angeregten Zustand. – Molekeln, die ein permanentes Dipolmoment oder eine anisotrope Polarisierbarkeit besitzen, werden in einem statischen elektrischen Feld teilweise ausgerichtet. Die Absorption von linear polarisiertem Licht, das senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes die Probe durchdringt, hängt von der Feldstärke F , die auf die Molekel wirkt und vom Winkel χ ab, welchen der elektrische Feldvektor der Lichtwelle mit dem von aussen an die Lösung angelegten statischen Feld einschliesst.

Man definiert:

$$L_x = -\frac{\Delta I}{I} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot D \cdot F^2}, \quad (1)$$

wobei D die optische Dichtung der Lösung und $\Delta I/I$ die relative Änderung der Lichtintensität unter Feldeinfluss, $\Delta I/I = (I_F - I_{F=0})/I_{F=0}$ bedeuten.

Das Feld F am Ort der Molekel approximieren wir durch das Lorentz-Feld $F = F_a (\epsilon_{DK} + 2)/3$. Dabei ist ϵ_{DK} die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und F_a das äussere Feld. Für eine isolierte Absorptionsbande besteht nach Liptay [6] der folgende Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Grösse L_x und den molekularen Grössen:

$$L_x = A_x + \frac{1}{15 hc} \left(\frac{d \ln \epsilon/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right) B_x + \frac{1}{30 h^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)^2 + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon/\tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right) \right] C_x; \quad (2)$$

mit

$$A_x = \frac{3 \cos^2 \chi - 1}{30} \left[\frac{3 (\mathbf{m} \boldsymbol{\mu}_g)^2 - \mu_g^2}{h^2 T^2} + \frac{3 (\alpha_{m_g} - \bar{\alpha}_g)}{h T} \right]; \quad (3)$$

$$B_x = \frac{5 \mu_g \Delta \mu}{h T} + \frac{15}{2} \Delta \bar{\alpha} + (3 \cos^2 \chi - 1) \left[\frac{3 (\mathbf{m} \boldsymbol{\mu}_g) (\mathbf{m} \Delta \mu) - \mu_g \Delta \mu}{h T} + \frac{3}{2} \Delta \alpha_m - \Delta \bar{\alpha} \right]; \quad (4)$$

$$C_x = 5 (\Delta \mu)^2 + (3 \cos^2 \chi - 1) [3 (\mathbf{m} \Delta \mu)^2 - (\Delta \mu)^2]. \quad (5)$$

Hierbei wurden die Glieder, die die Beeinflussung des Übergangsmomentes durch ein äusseres elektrisches Feld beschreiben, vernachlässigt. ϵ ist der dekadische Extinktionskoeffizient, \mathbf{m} der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmomentes, h , \hbar , T , c haben die übliche Bedeutung. $\boldsymbol{\mu}_g$ und $\boldsymbol{\mu}_a$ sind die Dipolmomente im Grund- und im betrachteten angeregten Zustand, $\bar{\alpha}$ ist die mittlere Polarisierbarkeit, α_m die Polarisierbarkeit in Richtung des Übergangsmomentes. $\Delta \mu = \boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g$, $\Delta \bar{\alpha} = \bar{\alpha}_a - \bar{\alpha}_g$, $\Delta \alpha_m = \alpha_{m(a)} - \alpha_{m(g)}$ bedeuten die Änderungen dieser molekularen Grössen bei der optischen Anregung.

Bei der Auswertung der Messungen muss ein vom üblichen abweichendes Verfahren eingeschlagen werden. Wegen des kleinen Dipolmomentes im Grundzustand

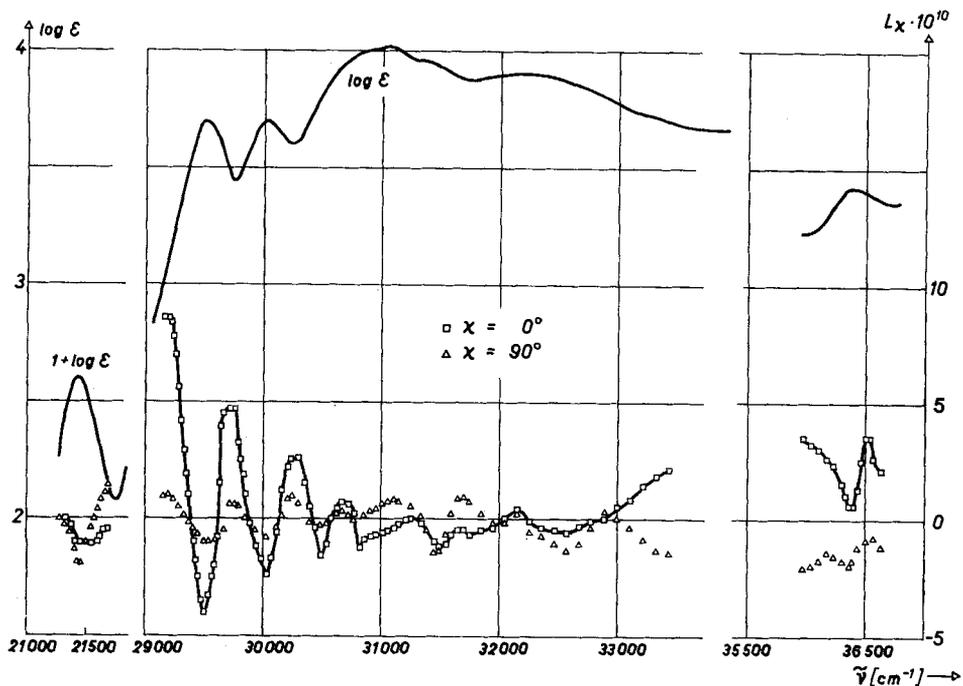


Fig. 1. L_0 (□) und L_{90} (△) gemessen an Acenaphthylen (Lösung in Hexan) in Funktion der Wellenzahl

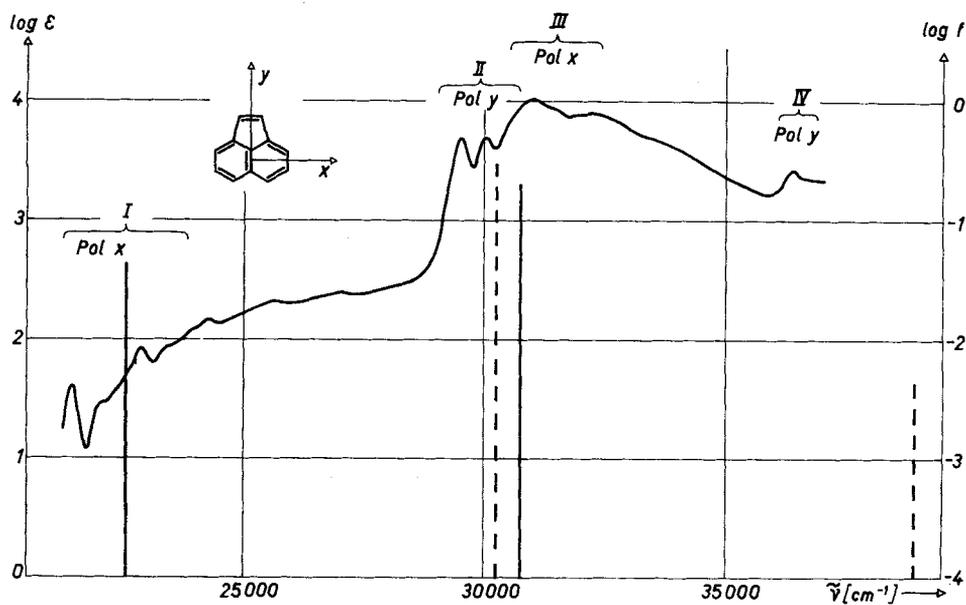


Fig. 2. Gegenüberstellung des Spektrums ($\log \epsilon$) von Acenaphthylen und der berechneten Übergänge — x -polarisierte, --- y -polarisierte Übergänge, Höhe der Balken = $\log f$

sind die Grössen A_χ und B_χ im Verhältnis zu C_χ klein. A_χ kann aus dem dielektrisch gemessenen Dipolmoment mit verschiedenen Annahmen für $(\alpha_m - \bar{\alpha})$ berechnet werden, da aus dem Vorzeichen der Differenz von L_{0° und L_{90° an der langwelligen Bandenflanke geschlossen werden kann, ob \mathbf{m} parallel oder senkrecht zu $\boldsymbol{\mu}_g$ steht. Trägt man

$$\frac{L_\chi - A_\chi}{\left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}}\right)} \quad \text{gegen} \quad \frac{\left[\left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}}\right)^2 + \left(\frac{d^2 \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2}\right)\right]}{\left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}}\right)}$$

auf, so entsteht entsprechend den Annahmen für $(\alpha_m - \bar{\alpha})$ eine Schar von Geraden wie nach Gleichung (2) zu erwarten ist. Da die Steigung dieser Geraden sehr wenig von der Annahme für $(\alpha_m - \bar{\alpha})$ abhängt, kann man daraus einen guten Wert von C_χ und damit von $|\Delta\mu|$ bestimmen. Eine detaillierte Untersuchung zeigte, dass bei dieser Molekel das Vorzeichen von $\boldsymbol{\mu}_g \Delta\mu$ das Vorzeichen von B_χ bestimmt. Mit den gemessenen Werten von $B_{54,8^\circ}$, $\boldsymbol{\mu}_g$ und $|\Delta\mu|$ kann somit $\Delta\bar{\alpha}$ ermittelt werden, ohne dass eine Annahme über $(\alpha_m - \alpha)$ benützt werden müsste, weil $A_{54,0^\circ} = 0$. Wird nun

$$L_\chi - \frac{C_\chi}{30 \hbar^2 c^2} \left[\left(\frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \right)^2 + \frac{d^2 \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}^2} \right] \quad \text{gegen} \quad \frac{d \ln \epsilon / \tilde{\nu}}{d\tilde{\nu}} \quad \text{aufgetragen,}$$

so erscheint A_χ als Achsenabschnitt. Der durch die Dipolorientierung bedingte Anteil $(3(\mathbf{m} \boldsymbol{\mu}_g)^2 - \boldsymbol{\mu}_g^2) / \hbar^2 T^2$ ist bekannt. Somit lässt sich $(\alpha_m - \bar{\alpha})$ bestimmen, woraus mit der Annahme $\bar{\alpha} = 2/3 \alpha_m$ ein Wert für $\bar{\alpha}$ folgt. Die so ermittelten Werte für $\bar{\alpha}$ und $\Delta\bar{\alpha}$ sind trotz der in sie eingehenden Unsicherheiten von $\boldsymbol{\mu}_g$ und $\Delta\mu$ noch recht zuverlässig, weil $\boldsymbol{\mu}_g^2$ und $\boldsymbol{\mu}_g \Delta\mu$ bei deren Auswertung nur kleinere Korrekturen bewirken. In diesem Zusammenhang sind sie aber nicht wichtig, weil keine theoretischen Vergleichswerte zur Verfügung stehen.

Vergleich von experimentell (Exp.) und theoretisch (Th.) bestimmten Eigenschaften von Acenaphthylen

| Molekel- grösse | Grundzustand I | | II | | III | | IV | | | |
|------------------------------------|-----------------|------|-----------------|-------|------------------|-------|------|-------|-----|-------|
| | Exp. | Th. | Exp. | Th. | Exp. | Th. | Exp. | Th. | | |
| $\boldsymbol{\mu}_g \cdot 10^{18}$ | $0,25 \pm 0,10$ | 1,27 | | | | | | | | |
| $\Delta\mu \cdot 10^{18}$ | | | $-0,7 \pm 0,15$ | -4,31 | $+1,25 \pm 0,25$ | +1,30 | < 0 | +0,03 | < 0 | -6,56 |
| \mathbf{m} | | | x | x | y | y | x | x | y | y |
| $\bar{\alpha} \cdot 10^{24}$ | 30 ± 10 | | | | | | | | | |
| $\Delta\bar{\alpha} \cdot 10^{24}$ | | | 5 ± 2 | | 5 ± 5 | | | | | |

Die Auswertung konnte für die Banden I und II (vgl. Fig. 2) quantitativ durchgeführt werden. Bei den Banden III und IV waren nur das Vorzeichen der Dipolmomentänderung und die Richtung der Übergangsmomente bestimmbar. Die experimentellen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt.

4. Berechnungen. – Die Anregungsenergien, Oszillatorstärken, Richtungen der Polarisation und die π -Elektronendichten wurden mit Hilfe der semiempirischen LCI-SCF-Methode (PPP-Verfahren) berechnet. Als β^c diente der Wert $-2,138$ eV, die Elektronenabstossungsintegrale wurden nach *Mataga-Nishimoto* approximiert.

Die Konfigurationswechselwirkung umfasste sechzehn einfach angeregte Konfigurationen. Die Details der hier benutzten Methode wurden bereits früher beschrieben [7].

5. Diskussion. – In Fig. 2 sind die berechneten Übergangsenergien und Quadrate der Oszillatorenstärken unter Angabe der Polarisationsrichtung zusammen mit dem gemessenen Extinktionskoeffizienten eingetragen. Man erkennt, dass die Rechnung die richtige Sequenz der Übergänge liefert. Unter Annahme dieser Zuordnung werden in der Tabelle die experimentellen und theoretischen $\Delta\mu$ -Werte verglichen.

Das Vorzeichen der Dipolmomentänderung wird für die Übergänge I, II und IV von der Theorie richtig wiedergegeben, bei Übergang III liefert sie eine sehr kleine Änderung mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Grösse der Dipolmomentabnahme beim Übergang in den Zustand I wird allerdings von der Theorie wesentlich zu gross vorausgesagt. Die Umkehr der Richtung des Dipolmomentes wird aber vom Experiment bestätigt. Man darf somit hoffen, dass SCF-PPP-Rechnungen auch bei anderen nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen zumindest qualitativ zutreffende Vorausagen über die Ladungsverteilung in angeregten Zuständen liefern.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Heilbronner & J. N. Murrell, *Mol. Physics*, **6**, 1 (1963); J. Koutecký, P. Hochmann & J. Michl, *J. chem. Physics*, **40**, 2439 (1964); R. Zahradník, *Fortschr. chem. Forsch.*, **10**, 1 (1968).
 [2] H. Sauter & A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 8 (1968).
 [3] E. Heilbronner, J. P. Weber, J. Michl & R. Zahradník, *Theoret. chim. Acta*, **6**, 141 (1966).
 [4] R. Zahradník in «Non-benzenoid Aromatics», Herausgeber P. Snyder, Academic Press, New York, in Vorbereitung.
 [5] H. Labhart, *Chimia*, **15**, 20 (1961).
 [6] W. Liptay, *Z. Naturforsch.*, **20a**, 272 (1965).
 [7] P. Hochmann, R. Zahradník & V. Kvasnicka, *Coll. czechoslov. chem. Commun.*, **33**, 3478 (1968).

92. Synthese von 2-Methyl-3-amino-inden-1-onen

von S. Allisson, P. Hunziker und P. Lüthi

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

(9. IV. 70)

Summary. 2-methyl-2,3-dibromo-indan-1-ones II reacted with primary or secondary amines yield the corresponding inden-1-ones with a basic substituent in position 3 (IV). These compounds possess indicator properties, but are stable over longer periods only as perchlorates.

Die bei der Synthese von in 2-Stellung substituierten 2-Amino- und 3-Amino-indan-1-onen intermediär auftretenden Indenone [1] zeigen *in vitro* ein breites bakteriostatisches und fungistatisches Spektrum. Unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff polymerisieren sich diese Verbindungen jedoch rasch und büssen dabei an Aktivität ein. Wir hofften, durch Einführung basischer Reste in 3-Stellung zu stabileren Enaminketonen unter Erhaltung der antibakteriellen Eigenschaften¹⁾ zu ge-

¹⁾ Bei acyclischen Enaminketonen wurden schon wiederholt antibakterielle Wirkungen festgestellt [2].