

Über die π -Elektronenstruktur der 1,2-Dipyridyl-äthylene, 2. Mitt.:

Die Spektralübergänge

Von

J. Leška

Aus dem Institut für organische Chemie der Komenský-Universität
in Bratislava (Tschechoslowakei)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Dezember 1966; endgültiger Text: 22. Mai 1967)

Es werden die charakteristischen Größen der Spektralübergänge der 1,2-Dipyridyl-äthylene berechnet und an Hand des Vergleichs mit gemessenen Werten diskutiert.

In dieser Mitteilung werden auf Grund der *HMO*-Eigenwerte und Symmetrien der Molekülbahnen, die in der ersten Mitt.¹ aufgeführt sind, die charakteristischen Größen der Spektralübergänge, d. h. die Energien, die Polarisationsrichtungen und die Oszillatorenstärken, berechnet.

Die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima wurden auf Grund der empirischen Korrelationen² zwischen den theoretischen und experimentellen Werten ausgewertet und sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die UV-Spektren der 1,2-Di-(pyridyl)-äthylene weisen vier Absorptionsbanden³ auf, und zwar 1L_a , 1L_b , 1B_b ; die vierte Bande ist hinter der Grenze von $50\,000\text{ cm}^{-1}$. Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Wellenzahlen (in *n*-Hexan³) zeigt, daß bei den 1L_a -Banden die Abweichungen bis etwa 10% der gemessenen Werte betragen. Bei den entsprechenden Di-kationen sind die Abweichungen etwas größer, und zwar betragen sie 15%.

¹ *J. Leška*, Mh. Chem. **98**, 151 (1967).

² *J. Koutecký* und *R. Zahradník*, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **28**, 2089 (1963).

³ *H. H. Perkampus*, *P. Senger* und *G. Kassebeer*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 703 (1963).

Tabelle 1. Die berechneten Wellenzahlen und Oszillatorenstärken

| | | 1L_a | | 1L_b | | 1B_b | |
|--|-------------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| | | | f | | f | | f |
| 1,2-Di(2-pyridyl)- äthylene | <i>A</i> * | 29 231 | 0,22 | 30 259 | 1,22 | 41 394 | 0,16 |
| | <i>B</i> | 25 116 | 1,51 | 27 523 | 0,12 | 37 736 | 0,01 |
| 1-(2-Pyridyl)-2-(3- pyridyl)-äthylene | <i>A</i> | 29 540 | 1,67 | 30 128 | 0,11 | 41 366 | 0,02 |
| | <i>B</i> | 27 115 | 1,58 | 27 337 | 0,12 | 37 230 | 0,07 |
| 1-(2-Pyridyl)-2-(4- pyridyl)-äthylene | <i>A</i> | 29 439 | 1,51 | 29 692 | 0,30 | 40 561 | 0,48 |
| | <i>B</i> | 26 337 | 1,42 | 27 123 | 0,06 | 36 915 | 0,32 |
| 1,2-Di-(3-pyridyl)- äthylene | <i>A</i> | 29 754 | 1,68 | 30 117 | 0,22 | 41 340 | 0,20 |
| | <i>B</i> | 28 389 | 1,21 | 27 565 | 0,20 | 37 567 | 0,01 |
| 1-(3-Pyridyl)-2-(4- pyridyl)-äthylene | <i>A</i> | 29 660 | 1,67 | 29 606 | 0,12 | 40 434 | 0,21 |
| | <i>B</i> | 28 189 | 1,62 | 26 879 | 0,14 | 36 424 | 0,14 |
| 1,2-Di-(4-pyridyl)- äthylene | <i>A</i> | 29 684 | 1,67 | verbo- | — | verbo- | — |
| | <i>B</i> | 28 305 | 1,99 | ten | — | ten | — |
| | <i>A</i> ** | 29 684 | 0,84 | 30 562 | 0,04 | 41 841 | 0,10 |
| | <i>B</i> | 28 305 | 0,81 | 28 141 | 0,43 | 38 133 | 0,12 |

* *A*: freie Base, *B*: Dikation.

** *cis*-Isomer.

Bei den 1B_b -Banden betragen die Abweichungen der theoretischen Werte von den gemessenen ebenso etwa 10% und bei Dikationen etwa 20%. Bei den 1L_b -Banden sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Vor allem sind im allgemeinen die Abweichungen viel größer, und zwar betragen sie etwa 20%, beim 1,2-Di-(4-pyridyl)- und 1-(3-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylene allerdings nur 10%. Bei den entsprechenden Dikationen werden die Abweichungen viel größer, bei 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylene mehr als 30%; bei den übrigen Verbindungen nehmen die Abweichungen mit abnehmendem Abstand der Stickstoffatome im Molekül ab, so daß sie beim 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylene nur mehr etwa 10% beträgt. Diese Tatsache kann man leicht erklären. Vorher aber muß eine Eigenschaft der 1L_b -Banden der gemessenen Spektren erläutert werden, die in einer experimentellen Arbeit³ diskutiert wird. Diese Eigenschaft besteht darin, daß der Abstand der Maxima der 1L_a -Bande und der 1L_b -Bande von dem Abstand der Stickstoffatome im Molekül abhängt. Diese Abhängigkeit ist ganz regelmäßig, und zwar ergibt die Differenz der Wellenzahlen der Absorptionsmaxima beider Banden ($\Delta\tilde{\nu}$), aufgetragen gegen den reziproken Wert des Abstandes der Stickstoffatome, eine Gerade³, die bei den Dikationen steiler ist. Dies wird durch eine Störenergie erklärt, die von der gegenseitigen Lage der Stickstoffatome abhängt. In erster Näherung ist

die Abstoßungsenergie der negativ geladenen Stickstoffatome dem reziproken Wert ihres Abstandes proportional. Bei den theoretischen Werten weisen die Differenzen der Wellenzahlen der 1L_a - und 1L_b -Banden die gleiche Abhängigkeit auf. Wie aus Abb. 1 zu ersehen, bekommt man durch Auftragen von $\Delta\tilde{\nu}$ gegen $1/r_{N-N}$ auch eine Gerade. Bei den Basen streuen die Punkte nur wenig, dagegen zeigt sich bei den Dikationen eine größere Streuung (Abb. 1). Die größten Abweichungen von diesen Geraden liegen beim 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen, Base und Dikation, vor. Diese Tatsache ist verständlich, da bei diesen Molekülen degenerierte Zustände auftreten, was immer zu einer starken Wechselwirkung der Molekülbahnen führt. Der Vergleich der berechneten und der beobachteten Differenzen $\Delta\tilde{\nu}$ zeigt, daß die berechneten Differenzen wesentlich kleiner sind. Außerdem unterscheiden sich die berechneten Abhängigkeiten von den experimentellen auch in einer anderen Eigenschaft, und zwar haben bei einer Base und drei Dikationen die Differenzen ein negatives Vorzeichen, d. h. die Reihenfolge der 1L_a - und 1L_b -Bande ist in den berechneten Spektren umgekehrt. Der Vergleich der berechneten und der beobachteten Differenzen $\Delta\tilde{\nu}$ zeigt, daß die Abstoßung der negativ geladenen Stickstoffatome nur in kleinem Maße die Verschiebung der 1L_b -Bande beeinflusst. Die Hauptursache der Verschiebung der Banden kann nur die Störenergie sein, die durch

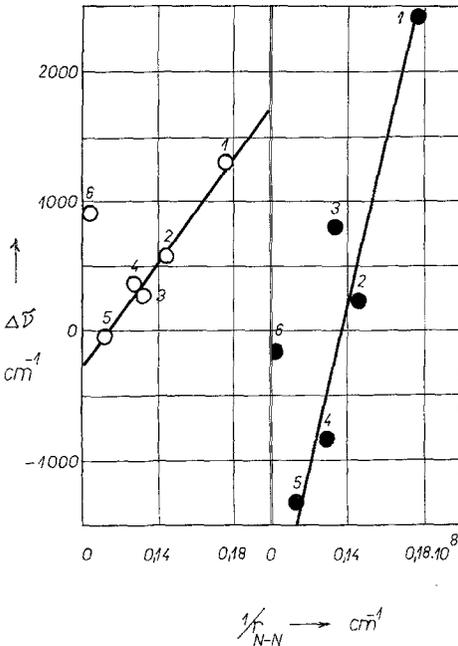


Abb. 1. Abhängigkeit der Differenz der Wellenzahlen $\Delta\tilde{\nu}$ der 1L_b - und 1L_a -Bande vom reziproken N—N-Abstand

- 1: 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen
- 2: 1-(2-Pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen
- 3: 1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen
- 4: 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylen
- 5: 1-(3-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen
- 6: 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen

Bei den Dikationen wird der Wert $-\Delta\tilde{\nu}$ aufgetragen. Base ○ Dikation ●

die Abstoßung der Elektronen verschiedener Molekülbahnen bewirkt wird. Die Abstoßungsintegrale der SCF-Hamilton-Matrix kann man in erster Näherung als Abstoßungsenergien von je zwei Punktladungen, die an den Stellen der Atome lokalisiert sind, berechnen⁴. In dieser Approximation hängt also die Abstoßungsenergie der Elektronen ebenso von dem gegenseitigen Abstand der Atome ab⁴. Da bei der *Hückel-*

⁴ J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1963).

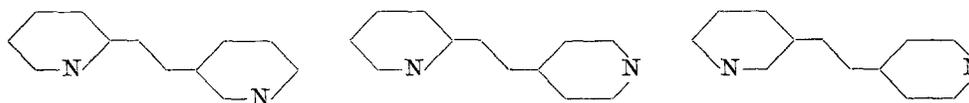
schen Methode die Elektronenwechselwirkung vernachlässigt wird, können die berechneten Differenzen nur klein sein. In diesem Sinne kann auch die große Abweichung der berechneten Wellenzahlen von den experimentellen bei der 1L_b -Bande verstanden werden.

Aus der gruppentheoretischen Behandlung gehen folgende Polarisationsrichtungen hervor. Bei 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen — sowohl bei der Base, als auch bei dem Dikation — die beide die Gruppensymmetrie C_{2h} besitzen, treten zwei 1B_u -Übergänge $\psi_7 \rightarrow \psi_8$ und $\psi_6 \rightarrow \psi_9$ auf, welche in der Längsrichtung des Moleküls polarisiert sind.

Die Übergänge $\psi_7 \rightarrow \psi_9$ und $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ sind verboten. Da die 1B_a -Bande, die dem Übergang $\psi_6 \rightarrow \psi_9$ entspricht, nicht im nahen UV-Gebiet liegt, sollte sich in diesem Gebiet als einzige Bande die 1L_a -Bande befinden. Nach den experimentellen Messungen³ sind aber im nahen UV-Gebiet zwei Banden vorhanden: die eine wurde als 1B_b -Bande bestätigt, die zweite Bande ist aus den sehr nahe beieinander liegenden Banden 1L_a und 1L_b zusammengestellt. Hier herrscht also keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Nur beim *cis*-Isomeren des 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylens, welches infolge Störung der Koplanarität aber nur die Symmetrie der Gruppe C_2 besitzt, sind alle diskutierten Übergänge erlaubt. Bei diesem Isomeren gehören die Übergänge $\psi_7 \rightarrow \psi_8$ und $\psi_6 \rightarrow \psi_8$ der Repräsentation 1B an und sind daher in derjenigen Ebene polarisiert, die auf die zweiwertige Symmetrieachse senkrecht steht. Der 1A -Übergang $\psi_7 \rightarrow \psi_9$ ist in der Richtung der zweizähligen Symmetrieachse polarisiert. Die 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylene existieren in zwei Konstellationen, die den Symmetriegruppen C_{2h} und C_{1h} angehören. Die Konstellation mit Symmetrie der Gruppe C_{2h} scheint viel wahrscheinlicher zu sein, da ihre Stickstoffatome voneinander weiter entfernt sind und deshalb eine kleinere potentielle Energie besitzen. Doch sind bei dieser Konstellation zwei Übergänge, die den Banden 1L_b und 1B_b zugeordnet werden sollten, aus Symmetriegründen verboten. Diese Tatsache spricht demnach zugunsten der Konstellation, die der Symmetriegruppe C_{1h} angehört. Bei Vorliegen dieser Symmetrie gehören alle Übergänge des 1,2-Di-(2-pyridyl)- und des 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylens sowie die der von diesen beiden Basen abgeleiteten Dikationen der Repräsentation 1A an und sind daher alle in der Molekülebene polarisiert. Die 1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)- und 1-(3-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylene existieren ebenso in zwei Konstellationen, die der Symmetriegruppe C_{1h} angehören. Das 1-(2-Pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen existiert in vier Konstellationen, die alle die Symmetrie der Gruppe C_{1h} besitzen. Deshalb sind bei allen letztgenannten Isomeren alle Übergänge vom Typus ${}^1A'$ und in der Molekülebene polarisiert.

Für die Berechnung der Oszillatorstärken wurde ein Modell benutzt mit der einheitlichen Bindungslänge von 1,39 Å in den Pyridinkernen

und mit den Bindungslängen von 1,45 und 1,35 Å an der Äthylenbrücke. Für das 1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen wurden auch Oszillatorstärken der Elektronenübergänge des *cis*-Isomeren berechnet, bei dem alle Übergänge erlaubt sind. Da aber die Molekülorbitale für ein ebenes Modell gelten, wurde auch der Berechnung der Oszillatorenstärken des *cis*-Isomers ein ebenes Modell zugrunde gelegt. Bei den 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylenen wurde die Berechnung nur für die Konstellationen durchgeführt, die die Symmetriegruppe C_{1h} besitzen. Die Werte der Oszillatorenstärken der entsprechenden Elektronenübergänge bei den verschiedenen Konstellationen der 1-(2-Pyridyl)-2-(3-pyridyl)-, 1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)- und 1-(3-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylene unterscheiden sich wenig und deshalb wurden die Berechnungen nur für die folgenden Konstellationen durchgeführt:



Die berechneten Werte der Oszillatorenstärken sind in Tab. 1 aufgeführt. Der Vergleich der berechneten Oszillatorstärken mit den gemessenen³ Werten zeigt, daß bei den 1L_a -Banden die berechneten Werte überwiegend wesentlich größer als die gemessenen sind, bei den 1L_b -Banden herrscht eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Für die 1B_b -Banden liegen keine Meßwerte vor, so daß kein Vergleich möglich ist.

Ich danke Fräulein *E. Jablonská* für ihre technische Mitarbeit.