

Über die π -Elektronenstruktur der *trans*-1,2-Di-(pyridyl)- äthylene, 3. Mitt.:

Die SCF—MO—CI—Untersuchung

Von

J. Leška

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Dezember 1968)

Mit dem SCF—MO-Verfahren in der β -Variationsmethode wurde die π -Elektronenstruktur der *trans*-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene untersucht. Die Spektren werden berechnet, wobei man Wechselwirkung der einzeln angeregten Singulett-Konfigurationen berücksichtigt. Die berechneten Übergangsenergien sind in guter Übereinstimmung mit gemessenen Werten.

*π -Electron Structure of *trans*-1,2-Di-(pyridyl)-ethylenes, III.: Application of the SCF—MO—CI Method*

The π -electron structure of *trans*-1,2-Di-(pyridyl)-ethylenes was studied by the SCF—MO-method in the variable β -approximation. The electronic spectra were calculated using the singly excited singlet configurations for the CI treatment. The calculated transition energies are in good agreement with the experimental data.

Im Anschluß an die Untersuchung der *trans*-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene^{1, 2} mittels der einfachen HMO-Methode haben wir in dieser Arbeit die Berechnungen nach der semiempirischen Methode durchgeführt. Es wurde die SCF—LCAO—MO-Methode von *Roothaan*³ mit den Approximationen von *Pariser*, *Parr*⁴ und *Pople*⁵ (PPP-Methode) angewendet. Da die klassische

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

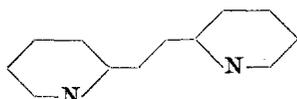
² J. Leška, Mh. Chem. **98**, 1930 (1967).

³ C. C. J. Roothaan, Rev. modern Physics **23**, 69 (1951).

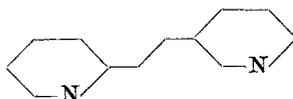
⁴ R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 466, 767 (1953).

⁵ J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

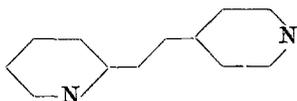
PPP-Methode, in der man für die Resonanzintegrale konstante Werte benützt, nicht zum Erfolg führte, wurde der Versuch gemacht, die Berechnungen mit der verfeinerten Methode von *Nishimoto* und *Forster*^{6, 7} auszuführen. Inzwischen wurden Berechnungen an *trans*- und *cis*-Dipyridyl-äthylenen mit Hilfe der Methode der lokalisierten Orbitale veröffentlicht⁸. In dieser Mitteilung geben wir nur die Ergebnisse unserer bisherigen Rechnungen wieder, aus denen zu sehen ist, daß die hier benützte semiempirische Methode für die genauere theoretische Untersuchung der *trans*-Di(pyridyl)äthylene geeignet ist und die experimentellen Anregungsenergien gut reproduziert. Aus den sechs möglichen Positionsisomeren, die in fünfzehn Konformationen auftreten können, wurden vier Positionsisomere ausgewählt, die in bezug auf den Abstand und die Position der Stickstoffatome und Symmetrie des Moleküls gewisse Typen vorstellen, und zwar 1,2-Di-(2'-pyridyl)- (I), 1-(2'-pyridyl)-2-(3''-pyridyl)- (II), 1-(2'-pyridyl)-2-(4''-pyridyl)- (III) und 1,2-Di-(4'-pyridyl)-äthylen (IV). Bei diesen vier Positionsisomeren wurden dann diejenigen Konformationen ausgewählt, denen die gemessenen UV-Spektren⁹ zugeordnet wurden:



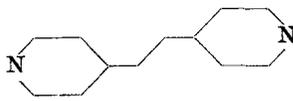
I.



II.



III.



IV.

Da das Verhalten der Dipyridyläthylene unter der Wirkung des Lichtes kompliziert^{10, 11} und deshalb das Problem interessant ist, wird die Untersuchung aller Isomeren fortgesetzt.

Das Rechenverfahren

Die Resonanzintegrale β_{ij} wurden bei jeder Iteration nach der Formel von *Nishimoto* und *Forster*⁷ unter Benutzung der Bindungsordnung p_{ij} korrigiert:

⁶ K. *Nishimoto* und L. S. *Forster*, Theoret. chim. Acta **3**, 407 (1965).

⁷ K. *Nishimoto* und L. S. *Forster*, Theoret. chim. Acta **4**, 155 (1966).

⁸ G. *Favini* und A. *Gamba*, Gazz. chim. ital. **97**, 1434 (1967).

⁹ H. H. *Perkampus*, P. *Senger* und G. *Kassebeer*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 703 (1963).

¹⁰ H. H. *Perkampus* und P. *Senger*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 876 (1963).

¹¹ H. H. *Perkampus*, G. *Kassebeer* und P. *Müller*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 40 (1967).

$$\beta_{ij} = A_0 + A_1 p_{ij}.$$

Die Zweizentren-Coulomb-Integrale γ_{ij} wurden nach der Formel von *Mataga* und *Nishimoto*¹² berechnet:

$$\gamma_{ij} = 14,397/(a_{ij} + r_{ij}),$$

worin r_{ij} die Abstände zwischen Atomen bedeuten; $a_{ij} = \frac{1}{2}(a_{ii} + a_{jj})$.

Die Einzentren-Coulomb-Integrale γ_{ii} wurden aus Ionisationspotentialen W_i und Elektroaffinitäten A_i berechnet:

$$\gamma_{ii} = W_i - A_i.$$

Die Zahlenwerte der hier benutzten Größen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Die Werte der Parameter

	$-W_i$ (eV)	γ_{ii}	a_{ii}	
C ⁺	11,16	11,13	1,294	$\beta_{CC} = -2,04 - 0,51p$
N ⁺	14,12	12,34	1,167	$\beta_{CN} = -2,24 - 0,53p$
N ⁺⁺	26,7	17,44	0,826	

Die Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen wurde vernachlässigt und die Durchdringungsintegrale wurden durch die Formel von *Pople*⁵ approximiert. Die Werte α in den Hauptdiagonal-Matrix-Elementen wurden nach der Formel

$$\alpha_i = W_i - \sum_{j \neq i} n_j \gamma_{ij}$$

berechnet, worin n_j die Anzahl der Elektronen bedeutet, die das j -te Atom zum konjugierten System beisteuert.

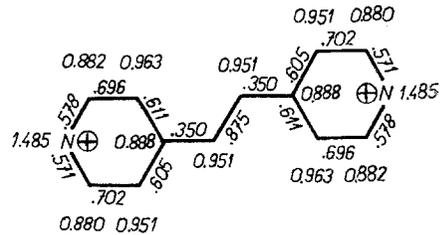
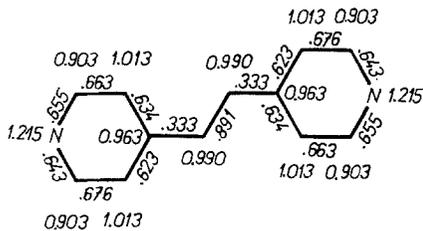
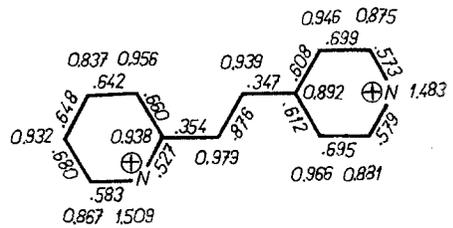
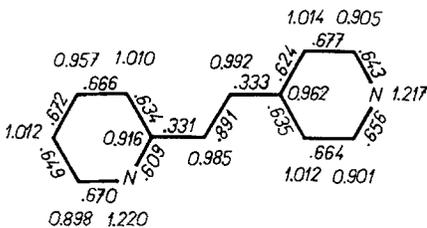
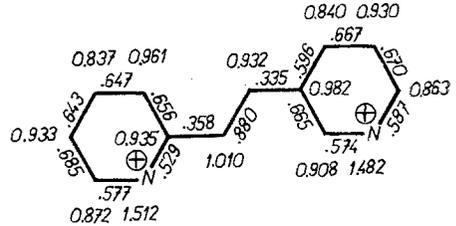
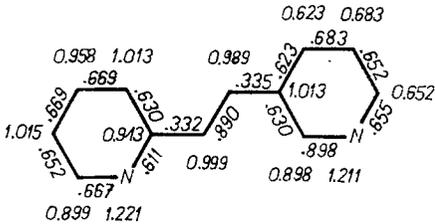
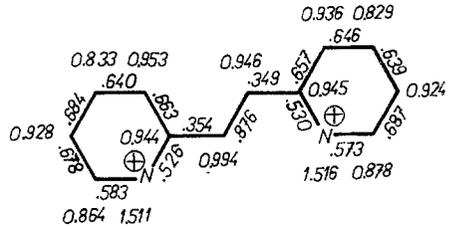
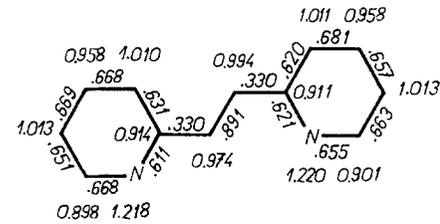
Bei allen Molekülen wurde der Pyridinring als regulärer Sechsring mit der einheitlichen Bindungslänge 1,400 Å angenommen. Für die Äthylenbrücke wurden die Bindungslängen von 1,444 bzw. 1,359 Å und ein Valenzwinkel von 120° in Rechnung gesetzt. Als Ausgangspunkt für die Iteration dienten die Hückel-MO.

Die Konfigurationswechselwirkung umfaßt die 25 niedrigsten einfach angeregte Singulettzustände, lediglich im Falle des Dikations von I wurden nur 9 Konfigurationen ausgewählt.

Ergebnisse und Diskussion

Die SCF- π -Elektronendichten und Bindungsordnungen des Grundzustands sind in den Molekulardiagrammen sowohl für die Basen als auch für die Dikationen angegeben.

¹² N. *Mataga* und K. *Nishimoto*, Z. physikal. Chem. [N. F.] **13**, 140 (1957).



Molekulardiagramme

Die berechneten Dipolmomente μ des Grundzustandes (mit den Dipolmomenten der C—H- und C—N- σ -Bindungen von 0,4 bzw. 1,15 D^{13}) sind für die Isomeren I: 2,95 ($\mu_{\pi} = 1,65$, $\mu_{\text{exp.}} = 1,74$); II: 3,35 ($\mu_{\pi} = 1,88$, $\mu_{\text{exp.}} = 3,24$) und III: 3,05 ($\mu_{\pi} = 1,75$, $\mu_{\text{exp.}} = 4,29$) D .

Der Vergleich der berechneten und gemessenen⁸ Dipolmomente zeigt nur für III Übereinstimmung; bei den beiden anderen bestehen erhebliche Unterschiede, die durch die Anwesenheit auch anderer Konformationen in der Lösung verursacht sein können.

¹³ R. Daudel, R. Lefebvre und C. Moser, Quantum Chemistry, S. 206, Interscience, New York-London 1959.

Die berechneten Singulett-Anregungsenergien und Oszillatorenstärken sind in Tab. 2 mit den entsprechenden experimentellen Werten⁹ (*n*-Hexan) verglichen.

Tabelle 2. Die Singulett-Anregungsenergien (eV) und Oszillatorenstärken (f)

Verbindungen	*	experimentell		berechnet		
		ΔE	f	ΔE	f	
I.	A	3,92	0,49	4,043	1,068	
				4,622	0,019	
		4,65	0,34	4,816	0,142	
		5,63		5,528	0,074	
				5,849	0,014	
				5,964	0,021	
				6,119	0,339	
				6,458	0,205	
				6,603	0,009	
			6,712	0,293		
			6,755	0,214		
		B**	3,82	0,62	3,584	1,179
			4,92	0,16	4,818	0,229
					5,231	0,029
					5,316	0,028
			5,69		5,905	0,161
					6,436	0,008
					6,987	0,593
II.	A		3,98	0,41	4,070	1,126
					4,594	0,007
		4,59	0,31	4,714	0,076	
				5,543	0	
				5,770	0,001	
		5,67		5,939	0,348	
				6,081	0,087	
				6,460	0,359	
			B	3,95	0,54	3,749
				4,316	0,047	
				4,871	0,058	
	4,80	0,20		5,249	0,186	
				5,424	0,016	
				5,619	0,061	
				5,894	0,135	
	5,76			6,092	0,293	
				6,484	0,153	
			6,779	0,125		
		6,813	0,195			

Fortsetzung (Tabelle 2)

Verbindungen	*	experimentell		berechnet		
		ΔE	f	ΔE	f	
III.	A	4,02	0,55	4,111	1,073	
					4,545	0,044
		4,47	0,32	4,732	0,090	
					5,667	0,047
					5,790	0,011
					5,898	0,197
					6,102	0,233
	5,68		6,419	0,412		
			6,582	0,097		
			6,701	0,068		
			6,786	0,143		
	B	3,89	0,55	3,650	1,110	
		4,58	0,17	4,562	0,134	
				4,720	0,027	
			5,384	0,047		
5,68			5,699	0,166		
			5,930	0,215		
			6,227	0,150		
IV.	A	4,21	0,65	4,283	1,185	
					4,566	0,055
		5,61			4,584	0,102
					5,680	0,005
					6,035	0,090
					6,112	0,149
					6,163	0,002
			6,520	0,378		
			6,622	0,087		
			6,688	0,478		
	B	3,97	0,81	3,778	1,118	
				4,572	0	
				4,579	0,262	
				4,961	0	
			5,687	0		
5,69			5,709	0,335		
			6,016	0		
		6,294	0,371			
		6,341	0			
		6,362	0,303			

* A: freie Base, B: Dikation.

** 9 Konfigurationen.

Während die einfache Zuordnung der einzelnen Banden der Elektronenspektren zu den mittels der HMO-Methode berechneten Elektronenübergängen zu Diskrepanzen führt^{1, 2}, beseitigt die Berücksichti-

gung der Wechselwirkung der angeregten Konfigurationen diese Widersprüche und zeigt die Beteiligung der Übergänge an den einzelnen Banden. Aus den Wechselwirkungswellenfunktionen geht hervor, daß die längstwellige Bande, die auch die größte Intensität besitzt, bei allen Isomeren überwiegend dem Übergang $7 \rightarrow 8$ entspricht (90—98%). Diese Bande ist also praktisch die reine 1L_a -Bande. Die zweite Bande ist bei allen Isomeren in vergleichbarem Maße durch die Kombination von zwei oder drei Übergängen bestimmt. Am häufigsten und mit größtem Gewicht kommen die Übergänge $7 \rightarrow 9$, $6 \rightarrow 8$, $7 \rightarrow 10$ und $5 \rightarrow 8$ zur Geltung. Die dritte Bande ist bei allen Isomeren durch zwei Übergänge bestimmt. Hier kommen am häufigsten und mit größtem Gewicht die Übergänge $7 \rightarrow 10$, $5 \rightarrow 8$, $6 \rightarrow 8$ und $7 \rightarrow 9$ zur Geltung. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist die Struktur der berechneten Spektren dieselbe wie die der gemessenen. Bei allen Isomeren treten im nahen UV-Gebiet drei intensive Banden auf. Die Übereinstimmung der berechneten Werte der Anregungsenergien mit den gemessenen ist gut. Dagegen findet man große Abweichungen bei den Intensitäten der Banden: Wie aus Tab. 2 ersichtlich, sind die berechneten Oszillatorenstärken der längstwelligen Banden allgemein wesentlich größer als die gemessenen. Auch die von *Favini* und *Gamba*⁸ berechneten f -Werte sind wesentlich größer als die gemessenen. Es scheint die Annahme berechtigt zu sein, daß die Erniedrigung der Oszillatorenstärken dieser Banden durch die Anwesenheit des *cis*-Isomeren bzw. anderer Produkte verursacht wird, die durch Bestrahlung der Lösung bei der Messung des Spektrums aus dem *trans*-Isomeren entstehen können^{10, 11}. Die berechneten Oszillatorenstärken der zweiten Bande nähern sich im allgemeinen den gemessenen. Die berechneten Oszillatorenstärken der dritten Banden sind im allgemeinen etwas kleiner als die gemessenen⁸.

Perkampus et al.⁹ haben gezeigt, daß der Abstand der Maxima der zwei längstwelligen Banden (1L_a und 1L_b) linear vom Abstand der N-Atome abhängt. Bei der Behandlung der Spektren nach der HMO-Methode^{1, 2},

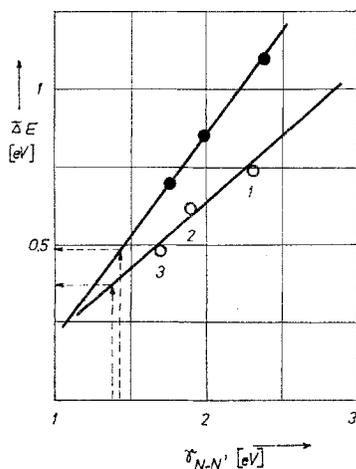


Abb. 1. Abhängigkeit der Differenz der Anregungsenergien ΔE , die den Maxima der zwei längstwelligen Banden entsprechen. 1: 1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen, 2: 1-(2-Pyridyl)-2-(3-pyridyl)-äthylen, 3: 1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)-äthylen.
○ Base, ● Dikation

wobei man die Elektronenwechselwirkung vernachlässigt, zeigte sich, daß die Abstände der Maxima der betreffenden Banden ebenfalls linear vom Abstand der N-Atome abhängen, die gegenseitige Verschiebung der Banden jedoch sehr klein ist. In Abb. 1 sind nun die Differenzen der Bandenmaxima des gemessenen Spektrums gegen die Werte der Abstoßungsintegrale γ_{NN} , aufgetragen. Wie aus der Abbildung zu sehen ist, besteht auch hier eine gute lineare Beziehung. Das deutet darauf hin, daß die Störenergie, die die Verschiebung der Banden verursacht, die Abstoßungsenergie der Elektronen ist. Aus der Abbildung kann man entnehmen, daß der Abstand der Maxima dieser Banden beim 1,2-Di-(4'-pyridyl)-äthylen, bei dem diese Banden im gemessenen Spektrum zu einer einzigen zusammenfallen, 0,30 eV ($\sim 2,420 \text{ cm}^{-1}$), beim Dikation 0,48 eV ($\sim 4,114 \text{ cm}^{-1}$) beträgt.

Die Berechnungen wurden im Institut für technische Kybernetik der Slowakischen Akademie der Wissenschaften an der Rechenmaschine GIER ausgeführt. Ich danke Fr. Dr. *E. Kohútová* für die Programmierung und Durchführung der Berechnungen. Ferner danke ich Fr. *E. Jablonska* für ihre technische Hilfe.