

nungen wurde geschlossen, daß wohl im Falle der Verbindung **2** eine koplanare Anordnung des Systems möglich ist, jedoch für **1** eine Konformation anzunehmen ist², in der beide Ringe aus der gemeinsamen Ebene (die durch die Bindungen des Methinteiles aufgespannt wird) gedreht sind.

Die Erscheinung, daß bei der durch sterische Hinderung bedingten Aufhebung der koplanaren Anordnung des π -Systems eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu einem planaren System eintritt, wurde in der Folge an zahlreichen Beispielen — vor allem im Bereiche der Farbstoffchemie — aufgefunden und zusammenfassend gesichtet³; sie war lange Zeit unverständlich.

Ein Rationale für diesen Effekt, das ausgehend vom Beispiel der Azulenaldehyde und Azulenketone verallgemeinert werden konnte, wurde dann von Heilbronner gegeben⁴. Auf der Basis einer Störungsrechnung im Rahmen eines einfachen LCAO-MO-Modells konnte er nachweisen, daß die für die Verschiebung einer Bande durch Verdrillung (sterische Hinderung) entscheidende Energiedifferenz proportional der Änderung der Bindungsordnung der Bindung zwischen zwei Teilsystemen beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist. Die Änderung kann positiv, Null oder negativ sein, woraus dann eine hypsochrome (z. B. bei Diphenylen und Styrolderivaten), keine (wie im Fall der α,β -ungesättigten Aldehyde und Ketone) oder eine bathochrome Verschiebung (1-Azulenylketone) folgt. Das heißt, daß der Doppelbindungscharakter der zu verdrehenden Bindung — abhängig vom Verbindungstyp im angeregten Zustand — größer, gleich oder kleiner als im Grundzustand sein kann. Jede dieser Möglichkeiten geht mit einer Intensitätsverminderung beim Verdrillen einher.

In den vorangegangenen Mitteilungen⁵ haben wir für die Struktur von Pyrromethenen einige Befunde beigebracht, die zu einer Vertiefung des Verständnisses für das Auftreten des *Brunings—Corwin*-Effektes bei Pyrromethenderivaten beitragen: Das Bindungssystem der freien Pyrromethenbase ist ein alternierendes mit beträchtlicher Ladungsdifferenz an den beiden Stickstoffatomen, d. h. die Base ist aus einem „Pyrrol“- und einem „Pyrrolenin“-Ring aufgebaut. In einem Fall konnte es sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß der „Pyrrolring“ um seine Einfachbindung zum *meso*-ständigen Methinzentrum etwas verdreht vorliegt. Hingegen sind protonierte Pyrromethene im gelösten Zustand weitgehend planar und von der relativ hohen Symmetrie C_{2v} , d. h. die Bindungsalternanz und die Ladungsdichten an den Stickstoffatomen sind praktisch völlig ausgeglichen.

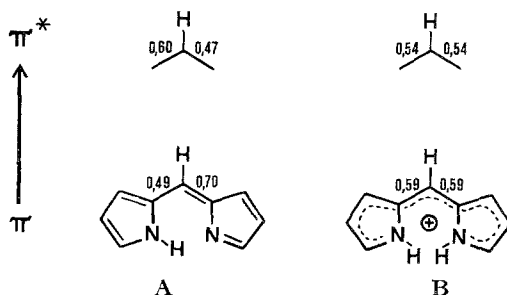
Diese Informationen haben wir in unserer 7. Mitteilung¹ der Parametrisierung eines semiempirischen quantenchemischen Verfahrens

(PPP-SCF-LCAO-MO-CI*) zugrunde gelegt und so das wesentliche Verhalten des Pyrromethensystems (Spektrrentyp, Substitution, Chelatbildung, Protonierung) adäquat beschreiben können.

Es war nun naheliegend und im Zusammenhang mit unseren Studien auch von Interesse, dieses semiempirische Verfahren auf solche Pyrromethene anzuwenden, die auf Grund einer sterischen Hinderung verformt sind, um so zu quantitativen Aussagen über die Abhängigkeit von Verdrillung und spektroskopischer Verschiebung im Rahmen des *Brunings—Corwin*-Effektes zu gelangen.

Dieses Verdrillen der Systeme, ausgehend von der koplanaren Lage haben wir bei der Rechnung in zweierlei Weise berücksichtigt: Einmal wurde an der verdrillten Bindung über die Produktbildung mit $\cos^2 \varphi$ das Resonanzintegral β_{CC} reduziert, andererseits wirken sich die geänderten geometrischen Verhältnisse etwas auf die Größe der Elektronenwechselwirkungs-Integrale zwischen den in verschiedenen Ringen vorhandenen Zentren aus.

Betrachten wir zunächst die Bindungsordnungen, die sich aus der PPP-Rechnung für die unsubstituierte Pyrromethenbase und das entsprechende Protonierungsprodukt für die der langwelligen Absorptionsbande entsprechenden, angeregten Zustände und die Grundzustände ergeben:



* Es wurde, wie in der vorangegangenen Mitt.,¹ das PPP-SCF-LCAO-MO-CI-Verfahren (QCPE-Programm Nr. 71/2⁶) mit den folgenden Parametern¹ verwendet:

- a) Pyrromethenbase, Parametersatz (3)

$H_{NN(\text{Pyrrol})} = 20,0$; $H_{NN(\text{Pyrroloenin})} = 13,0$; $H_{CC} = 8,7$; $\beta_{CC} = \beta_{CN(\text{Pyrroloenin})} = -2,40$; $\beta_{CN(\text{Pyrrol})} = -1,92$; $\gamma_{CC} = 8,25$; $\gamma_{NN(\text{Pyrrol})} = 12,4$ und $\gamma_{NN(\text{Pyrroloenin})} = 10,5$ eV.

- b) Protonierungsprodukte, Parametersatz (4)

$H_{NN} = 17,5$; $H_{CC} = 8,7$; $\beta_{CN} = -2,2$; $\beta_{CC} = -2,4$; $\gamma_{NN} = 11,8$ und $\gamma_{CC} = 8,25$ eV.

- c) Alkylgruppen

$H_{CC} = 10,7$; $H_{HH} = 13,6$; $\beta_{CC} = -1,7$; $\beta_{CH} = -4,8$; $\gamma_{CC} = 8,6$; $\gamma_{HH} = 12,8$ eV.

Die Anwendung des *Heilbronnerschen* Kriteriums⁴ auf diese beiden Substanzklassen läßt unmittelbar folgende Aussagen zu:

1. Bei Pyrromethenbasen hat die Verdrillung um die Einfachbindung eine hypsochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums zur Folge, wogegen eine Verdrillung der Doppelbindung den gegenteiligen Effekt bewirken sollte. Da aber letzteres nur im Extremfall möglich sein dürfte (jeder sterische Einfluß auf diese Stelle läßt sich zwanglos über die Torsion der Einfachbindung entlasten), hat man beim *Pyrromethen* unter dem Einfluß sterischer

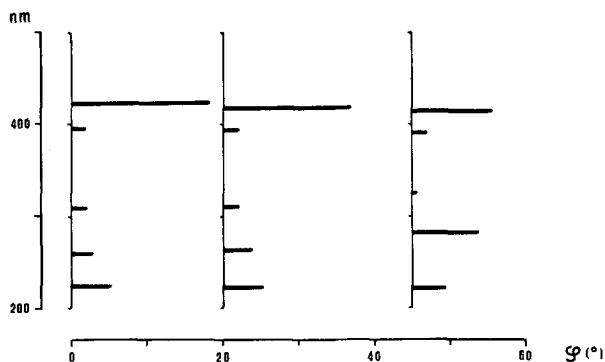


Abb. 1. *PPP*-Ergebnisse für die Änderung von φ an der Einfachbindung eines Pyrromethens

Hinderung immer mit einer *hypsochromen* Verschiebung der langwelligen, intensivsten Absorptionsbande zu rechnen.

2. Im Falle des *Protonierungsproduktes* (oder allgemein eines entsprechenden Kations) führt *jede* Verdrillung um die Ring-Methin-Bindungen zu einer *bathochromen* Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande, da der Doppelbindungscharakter dieser Bindungen im angeregten Zustand verringert ist. Wegen der Symmetrie dieser Derivate wird eine sterische Hinderung in der Regel über die Verdrillung beider Methin—Ring-Bindungen entlastet werden.

Die Abb. 1 zeigt die bei der Verdrillung (φ) der Einfachbindung eines Pyrromethens zu erwartenden Veränderungen des Absorptions-

d) Carbonylgruppen

$$H_{CC} = 8,7; \quad H_{OO} = 17,3; \quad \beta_{CC} = -2,4; \quad \beta_{CO} = -3,1; \quad \gamma_{CC} = 8,25 \\ \text{und } \gamma_{OO} = 14,6 \text{ eV.}$$

Bezüglich der Geometrie des Systems für die Anwendung der *Nishimoto—Mataga*-Näherung zur Berechnung der Coulombintegrale sei ebenfalls auf Lit.¹ verwiesen. Die Konfigurationswechselwirkung haben wir für alle Übergänge bis 150 nm berücksichtigt.

spektrums. Neben der Intensitätsverminderung ist eine relativ schwache hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande charakteristisch.

Die gleichzeitige Änderung *beider* Diederwinkel (φ') im Falle des Pyrromethenkations hat hingegen eine starke Verschiebung der langwelligen Bande, die ebenfalls von einer Intensitätsverminderung begleitet ist, zur Folge, wie dies aus Abb. 2 ersichtlich ist.

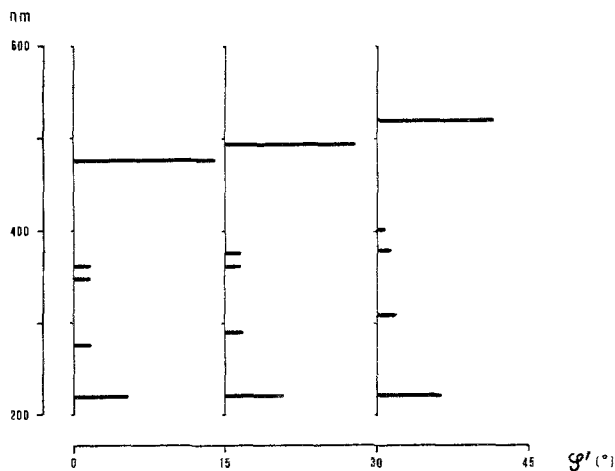


Abb. 2. *PPP*-Ergebnisse für die Änderung von φ' an den Ring-Methinbindungen eines protonierten Pyrromethens

Abschließend soll nun noch am konkreten Beispiel der Verbindungen **1** und **2** der quantitative Aspekt dieser Rechnungen illustriert werden:

Die folgende Zusammenstellung stellt die experimentellen Ergebnisse *Corwins*² für die langwellige Bande von **1** und **2** den Rechenergebnissen für dieselben Verbindungen gegenüber, wobei für **1** und **2** $\varphi' = 0$ und 30° gesetzt wurde.

		$\varphi' = 0^\circ$	$\varphi' = 30^\circ$	Experiment ²
1	λ (nm)	476	518	510
	I^*	1,03	0,87	0,76
2	λ (nm)	470	514	473
	I	1,09	0,89	1,00

* I (Intensität) ist im Falle der *PPP*-Rechnung die Oszillatorstärke, für das Experiment wurde das Integral der Bande aus Abb. 1² abgeschätzt und normiert.

Es zeigt sich einmal die hervorragende Übereinstimmung der experimentellen Daten (Lage und relative Intensität) mit den Rechenergebnissen — wobei der Wert $\varphi' = 30^\circ$ ein für die Entlastung der N—CH₃-Wechselwirkung plausibler Wert² ist —, zum anderen muß aus dem Vergleich der Rechenergebnisse für **1** und **2** bei gleichem Torsionswinkel gefolgert werden, daß die bathochrome Verschiebung nicht aus dem elektronischen Einfluß der N-Methylgruppen resultiert.

Dank

Herrn Doz. Dr. A. Gossauer (TU Braunschweig) danken wir für den Hinweis auf die Literaturstellen zum *Brunings—Corwin*-Effekt sehr herzlich.

Das Projekt wird von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell unterstützt.

Literatur

- ¹ 7. Mitt.: H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 97 (1975).
- ² K. J. Brunings und A. H. Corwin, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 593 (1942).
- ³ L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent und G. Van Zandt, Chem. Rev. **41**, 325 (1947).
- ⁴ E. Heilbronner und R. Gerdil, Helv. Chim. Acta **39**, 1996 (1956).
- ⁵ H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 366 (1974); H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 853 (1974); H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 995 (1974); H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974); H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 1019 (1974).
- ⁶ J. E. Bloor und N. Brearly, Canad. J. Chem. **43**, 1761 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. H. Falk
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich