

## Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 10. Mitt.<sup>1,\*</sup>:

### Elektronenspektrometrische Untersuchungen über die Struktur von Quadratsäurederivaten

Von

**Heinz Falk, Otmar Hofer und Alfred Leodolter**

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1975)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, X.: Electronspectrometric  
Investigations of the Structure of Squaric Acid Derivatives*

The structure of squaric acid derivatives was investigated on the basis of the PPP—SCF—LCAO—MO—CI method utilizing the  $\pi$ -electron densities and bond orders. The parameters used in the calculations were modified to fit the experimental data for representative compounds. The data were obtained by X-ray photoelectron spectrometry and electron absorption spectroscopy (including the polarization of the bands as determined by liquid crystal induced circular dichroism measurements).

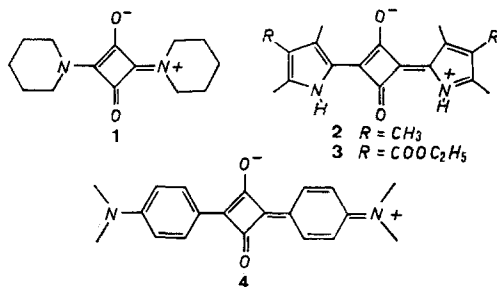
### Einleitung

Im vergangenen Jahrzehnt wurden eine große Anzahl von Kondensaten der Quadratsäure mit Aminien oder vinylogenen Aminien beschrieben<sup>2</sup>. Unter diesen Pigmenten finden sich auch vom Pyrrol abgeleitete Verbindungen<sup>3</sup>. Über die elektronische Struktur dieser Derivate besteht weitgehend Unklarheit — mesomere zwitterionische Strukturen<sup>3, 4</sup> stehen der Cyclobutendylium-diolat Strukturvorstellung<sup>2</sup> gegenüber. Erfahrungen mit dem Einsatz von elektronenspektrometrischen Meßverfahren (Elektronenabsorptions- und Röntgenphotoelektronenspektrometrie) in Verbindung mit einem semiempirischen, entsprechend parametrisierten quantenchemischen Verfahren (PPP—SCF—LCAO—MO—CI)<sup>5</sup> auf dem Gebiet der Pyrrolpigmente<sup>6, 7</sup> haben uns veranlaßt, zu diesem interessanten Problem einen Beitrag zu leisten.

\* Herrn Prof Dr. K. Kratzl mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

## Ergebnisse

Für das Studium der elektronischen Struktur der oben erwähnten Quadratsäurederivate haben wir einige typische Vertreter für die einzelnen Vinylogietypen ausgewählt. Diese sind in der Formelübersicht in einer willkürlichen, kanonischen Grenzstruktur-Schreibweise zusammengestellt.



## 1. Röntgenphotoelektronenspektrometrische Messungen

Die Untersuchung des  $N_{1s}$ -Niveaus der Verbindungen 1—4 ergab folgendes Bild: Für alle Derivate zeigt *eine* einzige Bande, die auch durch Entfaltungsverfahren<sup>8</sup> nicht weiter aufgelöst werden kann, das Vorliegen *einer* Sorte von Stickstoffatomen im Zeitbereich der elektronischen Anregung (etwa  $10^{-15}$  sec) an. Bei 4 ist dies durch die Überlagerung mit nahe an der Bande liegenden „shake up“ Satelliten zwar etwas uncharakteristisch, jedoch immer noch zweifelsfrei. Die Bindungsenergien, die für diese Niveaus erhalten werden (1: 398,9; 2: 398,2; 3: 398,0; 4: 397,8,  $\pm 0,2$  eV) weisen darauf hin, daß diese Stickstoffatome höchstens eine positive Partialladung aufweisen, was durch den Vergleich mit den Bindungsenergien entsprechender Modellverbindungen deutlich wird: Piperazin  $\cdot$   $HBF_4$ : 402,5 und 400,7<sup>9</sup>; Pyrrolderivate: 398,3<sup>10</sup>; Porphine: um 399,0 und 397,0<sup>10, 11</sup>; Porphin  $\cdot$   $2 H^+$ : 399,1<sup>11</sup>; Pyrromethene: 398,6 und 396,9; Pyrromethen  $\cdot$   $H^+$ : 399,5 bis 399,8<sup>10</sup> eV. Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei einem solchen Vergleich stets die nötige Vorsicht geboten ist, da ja diese Bindungsenergien beträchtliche Anteile aus den Potentialfeldern der Kristallstruktur enthalten können. Die entsprechenden  $O_{1s}$ - und  $C_{1s}$ -Banden konnten, wegen ihrer Überlagerung mit Kontaminationssignalen, nicht hinreichend genau gemessen werden.

## 2. Elektronenabsorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der Derivate 1—4 finden sich in den Abb. 1—4. Die Polarisation der Banden (sie ist in bezug auf die größte

Längenausdehnung des Moleküls — die Vorzugsachse,  $V$  — definiert<sup>12, 13</sup>) bei den Verbindungen **1** und **2** wurde, wie in Abb. 1 und 2 eingetragen, durch Messung des von einer cholesterischen Mesophase induzierten Circular dichroismus (LCICD<sup>12</sup>) sichergestellt (die Verbindungen **3** und **4** erwiesen sich für diese Untersuchung als zu schwer löslich in der verwendeten Phase).

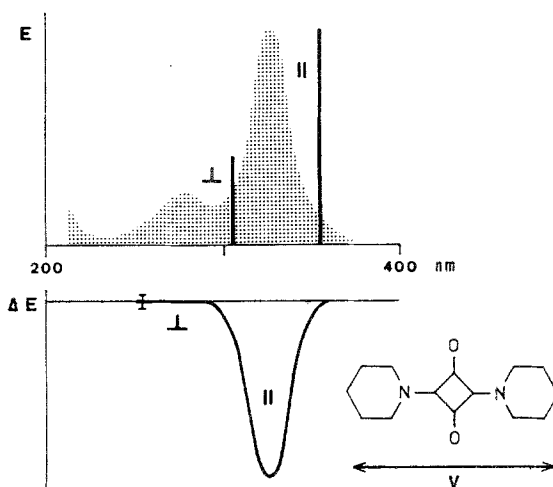


Abb. 1. UV, LCICD und PPP-Rechenergebnisse für **1**

### 3. PPP-Rechnungen

Wir haben kürzlich die Erstellung eines Parametersystems für das PPP—SCF—LCAO—MO—CI-Rechenverfahren<sup>5</sup> mitgeteilt<sup>6</sup>. Es wurde an Pyrromethenderivaten geeicht und ist für die Behandlung von Pyrrolpigmenten gut geeignet<sup>6, 7</sup>. Ebenso wurden für die Beschreibung der Metallchelate und Protonierungsprodukte Modifikationen dieses Parametersatzes angegeben.

Die korrekte Abbildung experimenteller Ergebnisse aus den Röntgen-photoelektronenspektren (Lage und Anzahl der Banden) und Absorptionsspektren (Lage, Anzahl, Intensitätsverhältnisse und Polarisation) durch solche Rechnungen erachten wir als wesentliche Voraussetzung für Aussagen, die sich auf die Struktur beziehen. Hierin liegt ja ein wesentlicher Aspekt solcher semiempirischer Methoden, die zwischen Rechnung und Experiment schließlich eine Extrapolation auf Eigenschaften oder Strukturmerkmale eines Systems zulassen.

Wir haben zunächst Verbindung **1** benutzt, um Näheres über die Struktur eines einfachen Quadratsäure-Aminokondensates in Erfahrung

zu bringen. In diesem Fall erhielt man eine Übereinstimmung der PPP-Rechenergebnisse mit den experimentellen Daten nur dann, wenn die Parameter für die einzelnen Zentren und Bindungen unter Rücksichtnahme auf die Symmetrie  $C_{2h}$  angesetzt wurden. Durch geringfügiges Anpassen der numerischen Werte der Parameter\* gelangt man dann auch zu einer Übereinstimmung der UV-Bandenlagen (diese Über-

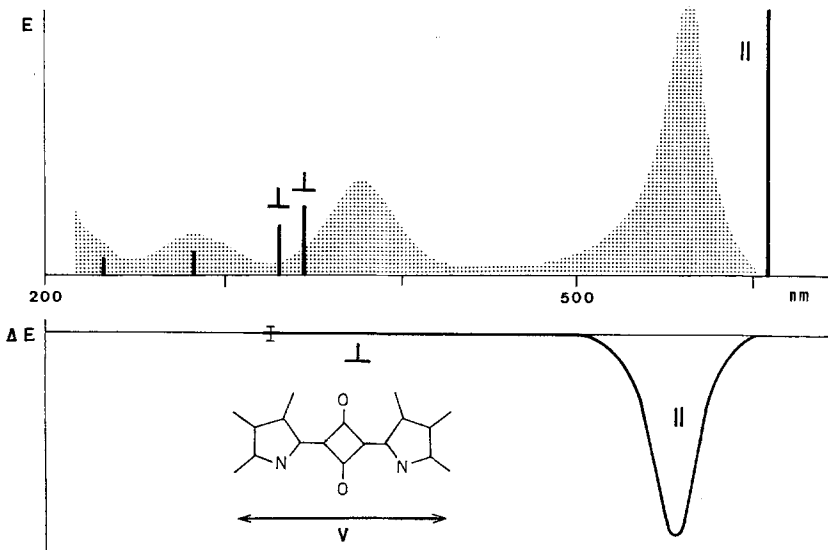


Abb. 2. UV, LCICD und PPP-Rechenergebnisse für **2**

einstimmung läßt sich erfahrungsgemäß durch eine weitere genauere Anpassung der Parameter verbessern, was aber für das vorliegende Strukturproblem bedeutungslos ist). Nur unter der eben genannten Voraussetzung erhält man auch die korrekte Beschreibung für das  $N_{1s}$ -Niveau (gleiche Ladungsdichten an den beiden Stickstoffatomen) und aller Details des Absorptionsspektrums (Lage, relative Intensitäten und Polarisierungen der Banden). In Abb. 1, wie auch in den folgenden Abbildungen sind die Rechenergebnisse in Form von Balken zusammen mit der aus der Rechnung erhaltenen Bandenpolarisation (I, II) enthalten.

Geht man nun zur Beschreibung des Pyrrolderivates **2** über, so erzielt

\* Parametersatz:  $H_{CC} = 8,7$ ;  $\beta_{CC} = -2,4$ ;  $\gamma_{CC} = 8,25$ ;  $H_{OO} = 27,5$ ;  $\beta_{CO} = -4,8$ ;  $\gamma_{OO} = 14,6$ ;  $H_{NN} = 24,0$ ;  $\beta_{CN} = -2,2$ ;  $\gamma_{NN} = 14,0$  eV;  $Z_C = 0,5$ ;  $Z_O = Z_N = 2 e^-$  (vgl. <sup>6</sup>).

man mit dem oben erhaltenen Parametersatz gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment (vgl. Abb. 2). Wiederum läßt sich auch hier die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Absorptionsspektrum durch eine weitere Anpassung der Parameter verbessern. Damit erhöht man zwar die Güte der Beschreibbarkeit für 2

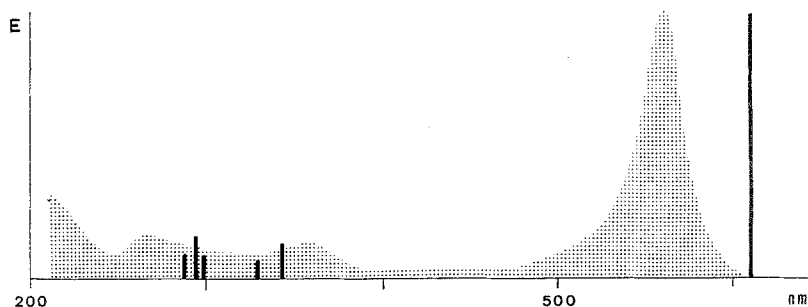


Abb. 3. UV und PPP-Rechenergebnisse für 3

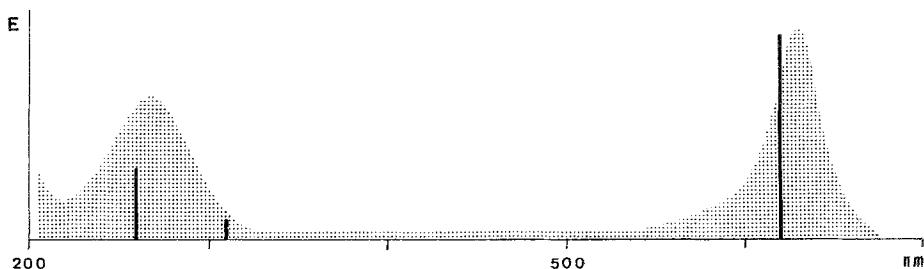


Abb. 4. UV und PPP-Rechenergebnisse für 4

und 3, jedoch ist dies für die Ladungsdichteverteilung, die wir ja in Hinsicht auf die Struktur diskutieren wollen, praktisch ohne Bedeutung. Deshalb haben wir es vorgezogen, den einheitlichen Parametersatz zu verwenden. Entsprechendes gilt für Verbindungen 3 und 4 (s. Abb. 3 und 4).

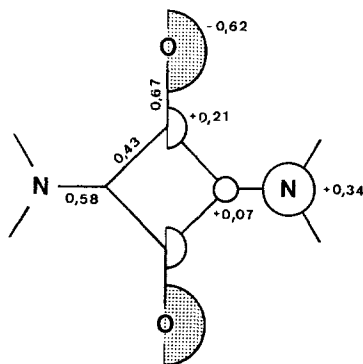
#### Diskussion

Diese Übereinstimmung zwischen spektroskopischen Daten und den SCF-Rechenergebnissen gibt der nun folgenden Diskussion der Struktur von Quadratsäurekondensaten Sicherheit. Die Aussagen solcher Rechnungen in Hinblick auf die Struktur sind ja aus der Ladungsdichte und Bindungsordnung für die einzelnen Zentren und Bindungen (P-Matrix)

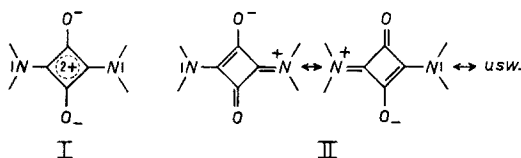
unmittelbar zugänglich. Vor allem die Ladungsdichteverteilung gibt ein detailliertes Bild eines Systems wieder, das einen Vergleich mit den einzelnen Bindungsvorstellungen gestattet.

Wie das Bindungsordnung—Ladungsdichteverteilung-Diagramm für das Derivat **1** (Schema 1) zeigt, liegen

Schema 1



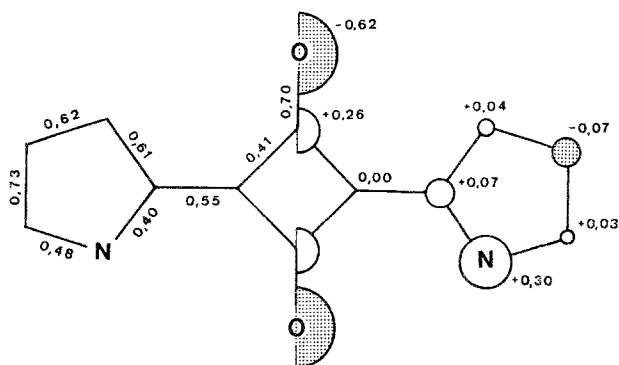
die Sauerstoffatome weitgehend als anionische Zentren vor. Die positive Ladung findet sich weitgehend an den Stickstoffatomen und den dazu vinylogenen C-Atomen und wird in nur geringem Maße über den Vierring verteilt. Dies widerspricht deutlich der Vorstellung, daß diese Verbindungen eine Cyclobutendiylum-diolat-Struktur (I) aufweisen<sup>2</sup>, die in Hinblick auf die Aromatizität dieses Systems angenommen worden war. Eher ist noch die Vorstellung einer mesomeren Struktur mit den kanonischen Zwitterionen-Grenzstrukturen<sup>3, 4</sup> (II) sinnvoll.



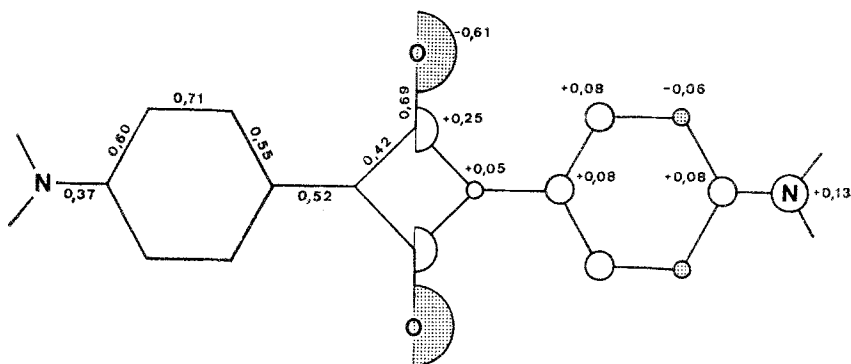
Dieses Bild bleibt beim Übergang zu dem zu **1** vinylogenen Pyrrol-kondensat **2** bzw. **3** völlig erhalten, wie dies aus dem Schema 2 ersichtlich ist.

In der Verbindung **4** gewinnt das zur Chinoidie fähige System des p-Dimethylaminophenylrestes eine gewisse Vorrangstellung über die Phenylogie (Schema 3). Man findet aber immer noch das C<sub>2h</sub>-symmetrische System mit der für diese Quadratsäurekondensate charakteristischen Ladungsdichteverteilung.

Schema 2



Schema 3



## Dank

Unser Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. *H. Ebel* (Institut für Technische Physik, Technische Hochschule, Wien) für die Möglichkeit zur Benützung des aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung angekauften Röntgenphotoelektronenspektrometers (Projekt Nr. 2547). Das CARY-15-Spektrometer verdanken wir der Stiftung Volkswagenwerk.

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren erhielt man mit einem CARY-15-Spektrometer (Äthanol, p. A. Merck). Für die Bandenpolarisationsmessungen fand eine cholesterische Phase aus Cholesterylchlorid/Cholesterin-nonanoat (60/40 Gew%) Verwendung. Die Probenpräparation haben wir in einer vorangegangenen Mitt.<sup>13</sup> beschrieben, die Messung wurde mit einem JOUAN-

Circulardichrographen (Mod. B) bei 30° ausgeführt. Zur Aufnahme der Röntgenphotoelektronenspektren fand ein *McPherson*-ESCA-36-Spektrometer (10<sup>-7</sup> Torr, Mg-Anode, 6 kV/40 mA) Verwendung. Die Probenpräparation wurde, wie in Lit.<sup>10</sup> beschrieben, durchgeführt; für die Probenaufladung korrigierte man in der ebenfalls dort angegebenen Weise<sup>10</sup>.

Die Verbindungen 1—4 stellte man nach den Angaben der Lit.<sup>3, 14</sup> dar; die spektroskopischen bzw. analytischen Daten waren in Übereinstimmung mit ihrer Konstitution.

### Literatur

- <sup>1</sup> 9. Mitt.: *H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- <sup>2</sup> Vgl. den Übersichtsartikel: *H. E. Sprenger und W. Ziegenbein*, Angew. Chem. **80**, 541 (1968).
- <sup>3</sup> *A. Treibs und K. Jacob*, Ann. Chem. **699**, 153 (1966); **712**, 123 (1968); *A. Treibs, K. Jacob und R. Tribollet*, Ann. Chem. **741**, 101 (1970).
- <sup>4</sup> Vgl. auch die diesbezüglichen Hinweise bei *E. W. Neuse und B. R. Green*, J. Org. Chem. **39**, 3881 (1974).
- <sup>5</sup> *J. E. Bloor und N. Brearley*, Canad. J. Chem. **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71/2.
- <sup>6</sup> *H. Falk und O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 97 (1975).
- <sup>7</sup> *H. Falk und O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 115 (1975).
- <sup>8</sup> *H. Ebel und N. Gurker*, J. Electron Spect. Rel. Phen. **5**, 799 (1974); *Physics Lett.* **50 A**, 449 (1975); *N. Gurker, H. Ebel und H. Falk*, Microchim. Acta, im Druck.
- <sup>9</sup> *L. E. Cox, J. J. Jack und D. M. Hercules*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6575 (1972).
- <sup>10</sup> *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- <sup>11</sup> *M. V. Zeller und R. G. Hayes*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3855 (1973).
- <sup>12</sup> *R. A. Levenson, H. B. Gray und G. P. Ceasar*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3653 (1970); *F. D. Saeva*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5135 (1972); *E. Sackmann und H. Möhwald*, J. Chem. Phys. **58**, 5407 (1973).
- <sup>13</sup> *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 169 (1974).
- <sup>14</sup> *G. Manecke und J. Gauger*, Tetrahedron Lett. **1967**, 3509; **1968**, 1339; *H. E. Sprenger und W. Ziegenbein*, Ang. Chem. **78**, 937 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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