

MO-LCAO-Berechnungen an Polymethinen

I. Lösungen für Streptopolymethine in Einelektronennäherung

Jürgen Fabian und Horst Hartmann

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden

Received May 3, 1974/September 4, 1974

MO-LCAO Calculations of Polymethines

I. One-Electron Approximation for Streptopolymethines

Idealized polymethines are defined as conjugated chain molecules with complete bond equalization and charge alternation. A constant π -bond order along the chain with N atoms has been derived for three types of polymethines which differ by the nature of the heteroatomic end groups. Corresponding to the number of π -electrons they are termed $(N + 1)\pi$ -, $N\pi$ - or $(N - 1)\pi$ -polymethines. This classification embraces closed shell as well as open shell systems. The relations for the energy eigenvalues, coefficients and derived quantities have been obtained in closed form. The results for the different classes of polymethines are strongly related. Their molecular properties should be similar.

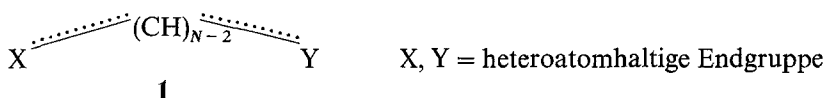
Key words: Polymethines – Streptopolymethines

Als Streptopolymethine werden Kettenmoleküle bezeichnet, die einen weitgehenden Bindungsausgleich und eine alternierende Ladungsverteilung entlang einer aus Methinkohlenstoffatomen aufgebauten Kette aufweisen. Durch diese Spezifik der Elektronenverteilung unterscheiden sich die Polymethine signifikant von den Polyenen.

Polymethine sind Strukturelemente zahlreicher organischer Farbstoffe und photographischer Sensibilisatoren. Obwohl Polymethine mit Hilfe der MO-FE-Theorie („Kuhnsches Kastenmodell“) mit Erfolg untersucht wurden und eine Beschreibung der Elektronenverteilung und Elektronenanregung möglich war [1], fehlte bisher eine Aussage über die Gesamtheit der in Betracht kommenden Strukturen. Die Suche nach einem heuristisch brauchbaren theoretischen Konzept wurde durch die Arbeiten von Dähne angeregt, der aufgrund des neueren empirischen Materials eine Erweiterung des Polymethinbegriffes vorgeschlagen hat [2].

Wir fanden [3], daß im Rahmen des einfachen MO-LCAO-Modells nach Hückel 3 Typen von Polymethinen definiert werden können, die eine konstante π -Bindungsordnung entlang der Kette aufweisen („ideale Polymethine“). Werden

alle nachbarlichen Resonanzintegrale β gleich gesetzt, so sind ideale Polymethine der Struktur 1



unter folgenden Bedingungen gegeben:

- 1) $\alpha_X = \alpha_Y = \alpha_C + \beta$
und $(N + 1)\pi$ -Elektronen
- 2) $\alpha_X = \alpha_Y = \alpha_C - \beta$
und $(N - 1)\pi$ -Elektronen
- 3) $\alpha_X = \alpha_C + \beta; \alpha_Y = \alpha_C - \beta$
und $N\pi$ -Elektronen.

In Anlehnung an [2] werden sie entsprechend der Zahl der π -Elektronen als $(N + 1)\pi$ -, $(N - 1)\pi$ - bzw. $N\pi$ -Polymethine bezeichnet, womit gleichzeitig für die ersten beiden Gruppen von Polymethinen $X = Y$, für die letzte Gruppe $X \neq Y$ ausgedrückt sein soll. Je nach der Zahl der Kettenatome sind es Strukturen mit geschlossenen oder offenen Schalen. Aus den Coulombintegralen folgt, daß die durch 1) und 2) definierten symmetrischen Polymethine im Vergleich zu CH elektronegativer bzw. elektropositiver Endgruppen aufweisen müssen. Durch 3) werden nichtsymmetrische Polymethine mit je einer im Vergleich zu CH elektronegativeren bzw. elektropositiveren Endgruppe beschrieben.

Die für die Polymethine erhaltenen analytischen Funktionen für die Eigenwerte ε_i und Entwicklungskoeffizienten c_{ij} sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Eigenwerte der Polymethine stehen in charakteristischer Beziehung zu denen der cyclischen Kohlenwasserstoffe. Die $(N \pm 1)\pi$ -Polymethine mit N Kettenatomen besitzen die gleichen Eigenwerte wie ein cyclischer Kohlenwasserstoff vom Hückel-Typ [4] mit $2N$ Atomen. Bei den $(N + 1)\pi$ -Polymethinen sind die Energien der MOs identisch mit den Energien je eines der entarteten MO der cyclischen Kohlenwasserstoffe sowie des niedrigsten besetzten MOs ($\alpha + 2\beta$), bei den $(N - 1)\pi$ -Polymethinen mit den Energien je eines der entarteten MO sowie der des höchsten unbesetzten MOs ($\alpha - 2\beta$). Eine entsprechende Beziehung besteht zwischen den Lösungen der $N\pi$ -Polymethine und denen der cyclischen Möbius-Typ-Kohlenwasserstoffe [4] mit $2N$ Atomen. Die MO-Charakteristik läßt sich deshalb aus dem „Frostschen Kreis“ entnehmen (vgl. [3]).

Ein typisches Merkmal aller radikalischen $(N \pm 1)\pi$ - und $N\pi$ -Polymethine ist, daß das einfach besetzte MO ein nichtbindendes MO ist. Die Grenzorbitale der Polymethine mit abgeschlossenen Schalen besitzen „Paar“-Eigenschaften. Damit ist der Mittelwert zwischen den Energien der Grenzorbitale konstant und unabhängig von der Kettenlänge. Im Gegensatz zu den Energie-Eigenwerten zeigen die Koeffizientenquadrate korrespondierender MOs keine „Paar“-Eigenschaften. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zu den Lösungen der Kohlenwasserstoffe ist die Konstanz der Koeffizientenquadrate der nichtbindenden MOs für alle Polymethinradikale einer bestimmten Kettenlänge.

Die enge Beziehung zwischen den verschiedenartigen Kettenstrukturen mit geschlossenen und offenen Schalen kommt in den jeweils gleichen Beziehungen für die aus den Koeffizienten bzw. Eigenwerten abgeleiteten Größen zum Aus-

Tabelle 1. Eigenwerte ε_i sowie Entwicklungskoeffizienten c_{ir} für Streptopolymethine ($i = 1, 2, \dots, N$; $r = 1, 2, \dots, N$)

Zahl der π -Elektronen	ε_i	c_{ir}
$N + 1$	$\alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{\pi(i-1)}{N}$	$\sqrt{1/N} \cdot \cos \frac{\pi(2r-1)(i-1)}{2N} = \sqrt{1/N}$ für $i = 1$ $\sqrt{2/N} \cdot \cos \frac{\pi(2r-1)(i-1)}{2N}$ für $i = 2, 3, \dots, N$
N	$\alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{\pi(2i-1)}{2N}$	$\sqrt{2/N} \cdot \sin \frac{\pi(2r-1)(2i-1)}{4N}$ bzw. ^a $\sqrt{2/N} \cdot \cos \frac{\pi(2r-1)(2i-1)}{4N}$
$N - 1$	$\alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{\pi i}{N}$	$\sqrt{2/N} \cdot \sin \frac{\pi(2r-1) \cdot i}{2N}$ für $i = 1, 2, \dots, N - 1$ $\sqrt{1/N} \cdot \sin \frac{\pi(2r-1) \cdot i}{2N} = (-1)^r \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}$ für $i = N$

^a Für die nichtsymmetrische Struktur mit N π -Elektronen beginnt die Zählung von r in der oberen Gleichung beim Endgruppenheteroatom X mit $\alpha_X = \alpha_C + \beta$, in der unteren beim Endgruppenheteroatom Y mit $\alpha_Y = \alpha_C - \beta$.

druck (vgl. Tab. 2). Bemerkenswert ist, daß bei allen Polymethinen Bindungsausgleich, aber kein Ladungsausgleich stattfindet. Die Polymethine unterscheiden sich damit charakteristisch von den Polyenen, bei denen Ladungsausgleich, aber kein Bindungsausgleich stattfindet. Mit wachsender Zahl der Kettenatome N strebt die π -Bindungsordnung dem Grenzwert zu:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} p_{rs} = \lim_{N \rightarrow \infty} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \cot \frac{\pi}{2N} = \frac{2}{\pi}.$$

Es ist der gleiche Grenzwert, wie für cyclische Kohlenwasserstoffe mit unendlicher großer Zahl von Ringgliedern. Auch der Grenzwert der Gesamt- π -bindungsenergie pro Kettenatom E_b^π/N („spezifische Stabilisierungsenergie“) ist für Polymethine und cyclische Kohlenwasserstoffe gleich:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} E_b^\pi/N = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2\beta}{N} \cdot \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2\beta}{N} \cdot \cot \frac{\pi}{2N} = \frac{4\beta}{\pi}.$$

Während aber bei Kohlenwasserstoffen der Grenzwert von größeren wie kleineren Werten erreicht wird (Stabilitätsregeln für Hückel- bzw. Möbiussysteme [4]), nimmt die spezifische Stabilisierungsenergie für Polymethine mit wachsendem N monoton ab.

Tabelle 2. Übergangsenergie $\Delta\varepsilon^{1 \rightarrow 1'}$, Gesamt- π -bindungsenergie E_b^π , Ladungs- und Bindungsordnungen q_r bzw. p_{rs} sowie deren Änderungen bei der $1 \rightarrow 1'$ -Anregung ($r = 1, 2, \dots, N$)

	Polymethine mit abgeschlossenen Schalen	Polymethine mit offenen Schalen
$\Delta\varepsilon^{1 \rightarrow 1'}$	$4\beta \cdot \sin \frac{\pi}{2N}^a$	$2\beta \cdot \sin \frac{\pi}{N}^b$
E_b^π	$2\beta \cdot \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2N}$	$2\beta \cdot \cot \frac{\pi}{2N}$
q_r	$1 \mp (-1)^r \cdot \frac{1}{N} \operatorname{cosec} \frac{\pi(2r-1)}{2N}^c$	$1 \mp (-1)^r \cdot \frac{1}{N} \cot \frac{\pi(2r-1)}{2N}^c$
$\Delta q_r^{1 \rightarrow 1'}$	$\mp 2(-1)^r \cdot \frac{1}{N} \sin \frac{\pi(2r-1)}{2N}^c$	$\pm (-1)^r \cdot \frac{1}{N} \sin \frac{\pi(2r-1)}{N}^{c,d}$
p_{rs}	$\frac{1}{N} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2N}$	$\frac{1}{N} \cot \frac{\pi}{2N}$
$\Delta p_{rs}^{1 \rightarrow 1'}$	$\frac{2}{N} \sin \frac{\pi}{2N}$	$\frac{1}{N} \sin \frac{\pi}{N}^d$

^a Von Herzfeld und Sklar [5] wurde für Cyanine [hier unter $(N+1)\pi$ -Polymethine einzuordnen] die Beziehung $\Delta\varepsilon = 4\beta \cdot \cos \frac{\pi}{N} \cdot \sin \frac{\pi}{2N}$ angegeben (N in der Definition dieser Arbeit). Diese Formel beschreibt nicht die $1 \rightarrow 1'$ - sondern die $1' \rightarrow 2'$ - bzw. $2 \rightarrow 1$ -Anregung.

^b Übergangsenergien für den $m-1 \rightarrow m$ - wie auch $m \rightarrow m+1$ -Übergang, wobei mit m das einfach besetzte Molekülorbital bezeichnet wurde.

^c Das obere Vorzeichen ist gültig für $(N+1)\pi$ -Polymethine, das untere für $(N-1)\pi$ -Polymethine; bei den nichtsymmetrischen $N\pi$ -Polymethinen ist die Wahl des Vorzeichens abhängig vom endständigen Atom, an dem die Abzählung von r beginnt (oberes Vorzeichen für X mit $\alpha_X = \alpha_C + \beta$ mit $r = 1$).

^d Mittelwerte der Ladungs- und Bindungsordnungsänderungen für die im Einelektronenschema energiegleichen Übergänge $m-1 \rightarrow m$ und $m \rightarrow m+1$.

Die für den energieärmsten Elektronenübergang aufzubringende Energie ($1 \rightarrow 1'$ -Übergangsenergie) wird für $N \rightarrow \infty$ Null. Ähnlich wie nach der MO-FE-Theorie ergibt sich für die reziproken Werte der Übergangsenergien, die für die Absorptionswellenlängen der „Farbbanden“ repräsentativ sind, eine lineare Beziehung zur Zahl der Kettenatome, da für genügend großes N gilt:

$$1/\Delta\varepsilon^{1 \rightarrow 1'} = \left[4\beta \cdot \sin \frac{\pi}{2N} \right]^{-1} \approx \left[\frac{2\beta \cdot \pi}{N} \right]^{-1} = \frac{N}{2\beta\pi}.$$

Während sich die π -Ladungsordnungen bei der $1 \rightarrow 1'$ -Anregung in Abhängigkeit von der Stellung des Kettenatoms vergrößert bzw. verkleinert, nehmen die π -Bindungsordnungen stets kleinere Werte an. Die π -Bindungsordnungen im $1 \rightarrow 1'$ -Anregungszustand sind wiederum konstant und nähern sich wie im Grundzustand für $N \rightarrow \infty$ dem Wert $2/\pi$. Bei Polymethinen wird also mit wachsendem N die Änderung der π -Elektronenverteilung immer geringer.

Aus den theoretischen Untersuchungen folgt, daß die 3 Typen der Streptopolymethine trotz ihrer unterschiedlichen Endgruppen, π -Elektronenzahl pro

Kettenatom und Schalenbesetzung einander entsprechende π -Elektronenstrukturen besitzen. Für die denkbaren, den Idealstrukturen nahestehenden Molekülverbindungen werden deshalb ähnliche Eigenschaften erwartet. Diese Folgerung ist insofern bemerkenswert, als sich die heutige Kenntnis über Polymethine weitgehend auf die $(N + 1)\pi$ -Systeme als kationische Polymethincyanine und anionische Polymethinoxonole (Y, Y = N<, O) beschränkt. Beziehungen zwischen theoretischen und experimentellen Größen sollen an anderer Stelle untersucht werden.

Den Herren Prof. Dr. O. E. Polansky (ehem. Universität Wien) und Prof. Dr. N. Tyutyulkov (Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia) danken wir für anregende Diskussionen.

Literatur

1. Kuhn, H.: Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe **16**, 169 (1958)
2. Dähne, S.: Z. Chem. **5**, 441 (1965)
Dähne, S., Leupold, D.: Ber. Bunsenges. **70**, 618 (1966)
3. Fabian, J., Hartmann, H.: J. Signal AM (im Druck)
Fabian, J., Hartmann, H.: J. Mol. Struct. (im Druck)
4. Häfelinger, G.: Fortschr. Chem. Forsch. **28**, 1 (1972)
5. Herzfeld, K. F.: J. Chem. Phys. **10**, 508 (1942)
Herzfeld, K. F., Sklar, A. L.: Rev. Mod. Phys. **14**, 294 (1942)

Dr. Jürgen Fabian
Sektion Chemie
der Technischen Universität Dresden
DDR-8027 Dresden
Mommstr. 6
Deutsche Demokratische Republik