

Pariser-Parr-Pople-Rechnungen an Molekülen mit Aminogruppen

II. Cyanine, Merocyanine und Quadrupol-merocyanine

MARTIN KLESSINGER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Eingegangen am 2. April 1966

Die Ergebnisse von PPP-Rechnungen für Cyanine, Merocyanine und Aminochinone stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Elektronen- und Schwingungsspektren. Das Spektrum des 2,5-Diaminobenzochinons-1,4 muß als unter Substituenteneinfluß langwellig verschobenes *p*-Benzochinonspektrum gedeutet werden. Auch die Ladungsverteilung dieses Diaminochinons unterscheidet sich nur sehr wenig von derjenigen des Chinons. Diese Ergebnisse stützen die Zuordnung der *IR*-Spektren der Aminochinone von DRABER und WALLENFELS und zeigen, daß in den Aminochinonen der Chinoncharakter so ausgeprägt ist, daß es unnötig erscheint, sie als Quadrupol-merocyanine zu formulieren.

The results of PPP-calculations for cyanines, merocyanines, and aminoquinones agree well with the experimental electronic and vibrational spectra. The spectrum of 2,5-diaminobenzoquinone-1,4 must be considered as a *p*-benzoquinone-spectrum which under the influence of substituents has undergone a redshift. Also the charge distribution of this diaminoquinone is only slightly different from that of the quinone. These results tend to verify the assignment of the *IR*-spectra of the aminoquinones as given by DRABER and WALLENFELS and show that in the case of the aminoquinones the quinone character is so strong that it does not appear to be necessary to formulate them as a quadrupole-merocyanine.

Les résultats de calculs PPP pour des cyanines, des merocyanines et des aminoquinones sont en bon accord avec les spectres électroniques et vibrationnels expérimentaux. Le spectre de la 2,5 diamino benzoquinone-1,4 doit être interprété comme un spectre de *p*-benzoquinone déplacé vers les grandes longueurs d'onde sous l'influence du substituant. De même la répartition des charges de cette diamino quinone se distingue très peu de celle de la quinone. Ces résultats confirment le classement des spectres *I.R.* des aminoquinones dû à DRABER et WALLENFELS et montrent que le caractère quinonique des aminoquinones est si marqué qu'il paraît superflu de les considérer comme des merocyanines-quadrupolaires.

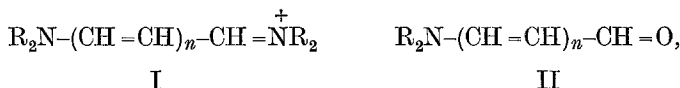
Einleitung

Kürzlich haben DÄHNE und PAUL [4] für eine Reihe von Aminochinonen eine Quadrupolstruktur gefordert und die tiefe Farbigkeit dieser Verbindungen durch die gegenläufige Kopplung zweier Merocyanin-Systeme erklärt. Für diesen Verbindungstyp haben sie den Namen „Quadrupol-Merocyanine“ vorgeschlagen. Auch die Farbigkeit der Indigoide wird von diesen Autoren mit Hilfe der Quadrupol-Merocyanin-Hypothese gedeutet. Dabei wird angenommen, daß das chromophore System der Indigo-Farbstoffe aus zwei über die zentrale C=C-Bindung gekoppelten Merocyaninen besteht. Um diese Quadrupol-Merocyanin-Hypothese zu stützen, haben LEUPOLD und DÄHNE [16] sowohl für die Aminochinone als auch für die Indigoide Rechnungen nach einer vervollständigten LCAO-MO-Methode [15] durchgeführt.

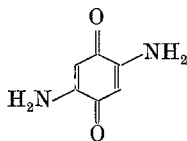
Die Ergebnisse dieser Rechnungen stehen im Widerspruch zu den Überlegungen von KLESSINGER und LÜTTKE [11] zur Farbigkeit der Indigoide. Zudem erweckt der Umstand, daß nach den Rechnungen von LEUPOLD und DÄHNE die langwelligste Absorptionsbande des Indigochromophors $\begin{array}{c} \text{—CO} \\ \text{NR}_2 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \text{CO} \end{array}$, eines

durch je zwei trans-ständige Carbonyl- und Aminogruppen substituierten Äthylens, bei 914 m μ (!) zu erwarten ist, während die langwelligste π - π^* -Bande des isolierten Indigomoleküls bei 540 m μ liegt [11], Zweifel an der Zuverlässigkeit des von ihnen angewandten Rechenverfahrens. Es scheint daher sinnvoll, mit Hilfe der in Teil I dieser Reihe [9] für die Aminogruppe abgeleiteten Parameter Pariser-Parr-Pople-Rechnungen durchzuführen, um Aufschluß darüber zu erhalten, wie weit die Aufstellung der Quadrupol-Merocyanin-Hypothese berechtigt ist, und ob sie zur Deutung der Eigenschaften der Aminochinone erforderlich ist.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun zunächst die Ergebnisse für Cyanine I und Merocyanine II mitgeteilt werden. Diese Verbindungsklassen



deren spektrale Eigenschaften einfachen Gesetzmäßigkeiten folgen [18], wurden auch von LEUPOLD und DÄHNE nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode behandelt und eignen sich deshalb sehr gut dazu, die Aussagen der Rechenverfahren zu vergleichen. Es folgen die Ergebnisse für das Chinon und einige Aminochinone, unter anderem für den Prototyp der Quadrupol-merocyanine, das 2,5-Diamino-benzochinon-1,4 (III). Diese Rechnungen



III

bieten zusammen mit dem experimentellen Material über Aminochinone von WALLENFELS und DRABER [29] die Grundlage für eine kritische Diskussion der Quadrupol-merocyanin-Hypothese.

Eine weitere Arbeit dieser Reihe [10] wird über PPP-Rechnungen an dem chromophoren System der Indigoide berichten, mit deren Hilfe untersucht werden soll, wie weit die Quadrupol-merocyanin-Hypothese auf diese Farbstoffklassen angewendet werden kann.

Das Rechenverfahren

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse wurden nach der Methode von PARISER, PARR [25] und POPLE [26] (PPP-Methode) erhalten; die Einzelheiten dieses Rechenverfahrens und das Programm sind in Teil I dieser Reihe beschrieben.

Der Vollständigkeit halber seien in Tab. 1 die verwendeten empirischen Parameter noch einmal zusammengestellt. Die Parameter für die Aminogruppe sind in Teil I abgeleitet und

diskutiert worden, die Parameter für die Carbonylgruppe haben sich bei der Berechnung ungesättigter Ketone [12] bewährt. Die $\delta\omega_\mu$ in Tab. 1 sind empirische Parameter zur Berechnung der Gerüstintegrale α_μ nach

$$\alpha_\mu = \delta\omega_\mu - \sum_{\nu \neq \mu} n_\nu \gamma_{\mu\nu}$$

und sind so definiert, daß für den Kohlenstoff $\delta\omega_c = 0.0$ ist, und n_ν ist die Anzahl der vom Atom ν zum konjugierten System beigesteuerten π -Elektronen. Die $a_{\mu\nu}$ in Tab. 1 sind die für die Berechnung der Elektronenwechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach der von MATAGA und NISHIMOTO [19] vorgeschlagenen Formel

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14,3994}{a_{\mu\nu} + r_{\mu\nu}} \text{ (eV)}$$

erforderlichen Parameter (Abstand $r_{\mu\nu}$ zwischen Atom μ und ν in Å). Die der Rechnung zu Grunde gelegte Geometrie und die Resonanzintegrale β_{CC} für die verschiedenen CC-Abstände werden bei den einzelnen berechneten Molekülen angegeben.

Bei allen Rechnungen wurden ausgehend von Hückel-Orbitalen die Pople-SCF-MO's bestimmt und anschließend die Konfigurationswechselwirkung zwischen allen einfach angeregten Zuständen berücksichtigt.

Tabelle 1. Parameter $\delta\omega_\mu$ und $a_{\mu\nu}$ für die Berechnung der Gerüst- und Elektronenwechselwirkungsintegrale sowie Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$

	[eV]		Å
$\delta\omega_C$	0,0	a_{CC}	1,2996
$\delta\omega_N$	11,47	a_{NN}	1,1220
$\delta\omega_O$	6,7	a_{OO}	0,9917
β_{CN}	- 2,30	a_{CN}	1,2043
β_{CO}	- 2,67	a_{CO}	1,1250
β_{CC}	s. Text	a_{NO}	1,0528

Cyanine und Merocyanine

Den Rechnungen an den Cyaninen und Merocyaninen liegt eine idealisierte Geometrie zu Grunde: Alle Winkel wurden zu 120° angenommen, für die Cyanine wurden alle CC-Bindungen mit $r_{CC} = 1,40$ Å ($\beta_{CC} = 2,3194$ eV) und die CN-Bindungen mit $r_{CN} = 1,39$ Å eingesetzt; bei den Merocyaninen wurden schwach alternierende CC-Bindungslängen mit $r_{CC} = 1,42$ Å ($\beta_{CC} = -2,13$ eV) und $r_{CC} = 1,39$ Å ($\beta_{CC} = -2,42$ eV) angenommen, für die CN-Bindung wurde

Tabelle 2. Cyanine, berechnete Energien E des Grundzustandes und der niedrigsten angeregten Singulett-Zustände sowie Wellenlänge λ , Wellenzahl ν und Oszillatorenstärke f der Elektronenübergänge

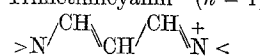
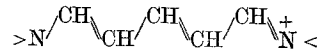
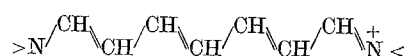
	Zust.	E [eV]	λ [m μ]	ν [cm $^{-1}$]	f
Trimethincyanin ($n = 1$) 	A_1	0,0	—	—	—
	B_2	4,32	287	34800	0,86
	A_1	7,35	169	59300	0,01
Pentamethincyanin ($n = 2$) 	A_1	0,0	—	—	—
	B_2	3,26	381	26300	1,34
	A_1	5,67	219	45700	0,03
	A_1	6,06	205	48800	0,06
Heptamethincyanin ($n = 3$) 	A_1	0,0	—	—	—
	B_2	2,64	469	21300	1,80
	A_1	4,73	262	38000	0,03
	A_1	5,05	245	40800	0,05
	B_2	6,06	205	48900	0,01
	B_2	6,32	196	51000	0,11

Tabelle 3. Merocyanine, berechnete Energien E und Dipolmomente μ des Grundzustandes und der niedrigsten angeregten Singulett-Zustände sowie Wellenlänge λ , Wellenzahl ν und Oszillatorenstärke f der Elektronenübergänge

	E [eV]	μ [D]	λ [m μ]	ν [cm $^{-1}$]	f
Trimethinmerocyanin ($n = 1$)	0,0	6,20	—	—	—
<chem>>N=CH-CH=CH=O</chem>	4,51	11,35	275	36400	0,84
	6,87	9,97	180	55400	0,06
Pentamethinmerocyanin ($n = 2$)	0,0	7,48	—	—	—
<chem>>N=CH-CH=CH-CH=CH=O</chem>	3,67	15,73	338	29600	1,16
	5,75	7,38	216	46400	0,19
	5,85	10,99	212	47200	0,10
Heptamethinmerocyanin ($n = 3$)	0,0	8,36	—	—	—
<chem>>N=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH=O</chem>	3,21	19,30	386	25900	1,45
	4,98	8,64	249	40150	0,28
	5,04	13,64	246	40650	0,13
	6,18	5,54	201	49850	0,0

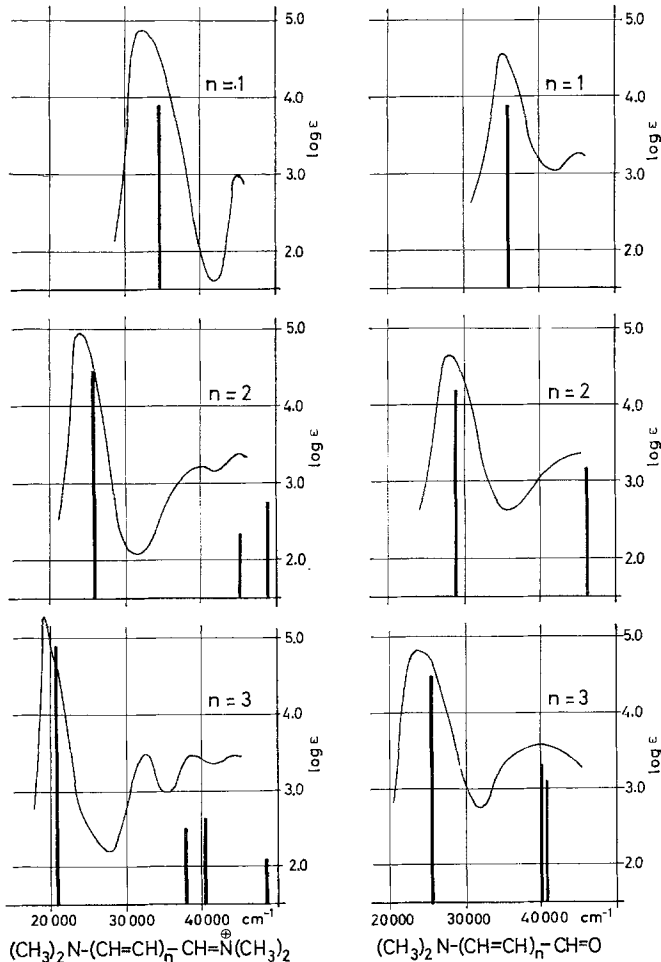


Fig. 1. Cyanine und Merocyanine. Berechnete und experimentell beobachtete [f] Elektronenspektren

$r_{CN} = 1,43 \text{ \AA}$ und für die CO-Bindung $r_{CO} = 1,22 \text{ \AA}$ verwendet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 und den Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Spektren [18] der Cyanine und Merocyanine (Fig. 1 und 2) zeigt, daß die PPP-Methode mit den hier verwen-

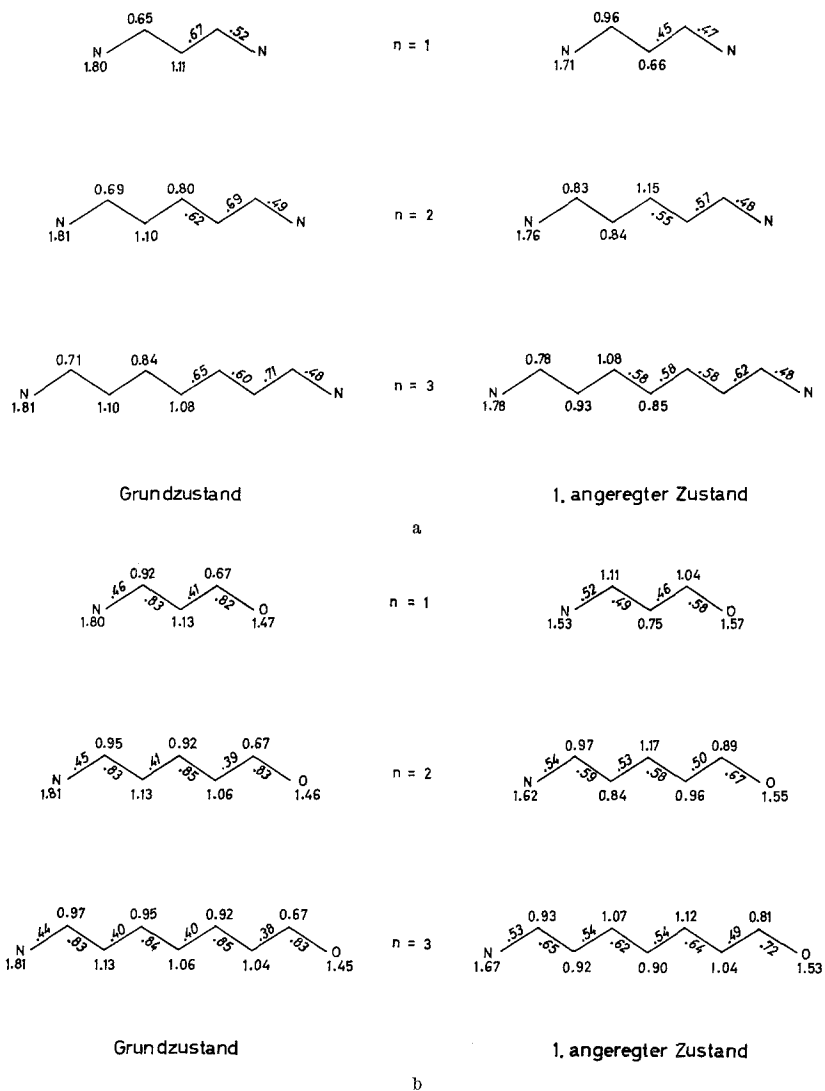


Fig. 2. a) Cyanine; b) Merocyanine, Moleküldiagramme für den Grundzustand und den 1. angeregten Zustand (π -Elektronendichten und Bindungsindizes)

deten Parametern die spektralen Gesetzmäßigkeiten beider Verbindungsklassen vollkommen richtig wiedergibt: Bei den Cyaninen ist die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande der Kettenlänge proportional, sie nimmt für jede zusätzliche Vinylgruppe um $100 \text{ m}\mu$ zu. Die einfachen Merocyanine jedoch absorbieren kurzwelliger und ihre Absorptionswellenlängen konvergieren für steigende

Kettenlängen gegen einen endlichen Wert; sie sind in ihrem spektralen Verhalten also den Polyenen sehr ähnlich. Fig. 3 zeigt für die Merocyanine die berechneten und für die Cyanine, Merocyanine und Polyene die experimentellen Wellenlängen der langwelligsten Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Anzahl n der Vinylgruppen. Zum Vergleich sind auch die von LEUPOLD und DÄHNE mit Hilfe der vervollständigten LCAO-MO-Methode für die Merocyanine berechneten Wellenlängen eingetragen; im Gegensatz zu den experimentellen Daten und zu den Ergebnissen der PPP-Rechnungen finden diese Autoren für die Merocyanine ein spektrales Verhalten, das den Cyaninen entspricht, nicht aber den Polyenen.

Fig. 2 zeigt die PPP-Moleküldiagramme (π -Elektronendichten und Bindungsordnungen) für den Grundzustand und den 1. angeregten Zustand der berechneten Cyanine und Merocyanine. Während bei den Cyaninen ein weitgehender Bindungs-

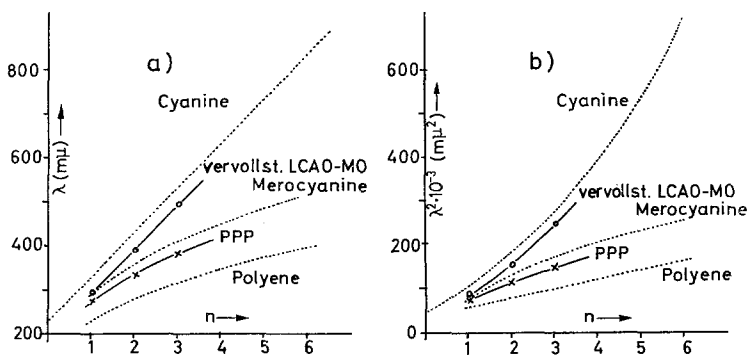


Fig. 3. Abhängigkeit der Wellenlänge λ des langwelligsten π - π^* -Überganges von der Anzahl der konjugierten $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen. Experimentell beobachtete Abhängigkeit für Cyanine, Merocyanine und Polyene [18]. — \circ — Nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode für die Merocyanine berechnete Abhängigkeit [16]. — \times — Nach der PPP-Methode für die Merocyanine berechnete Abhängigkeit

ausgleich festzustellen ist, zeigen die Merocyanine deutlich alternierende Doppel- und Einfachbindungen. Die für die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung berechneten Bindungsindices stehen mit den beobachteten $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungsfrequenzen [3, 30] in Einklang (s. u.). Im Gegensatz zu den Cyaninen sind die Merocyanine stark polar. Die für den Grundzustand berechneten Dipolmomente stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten [7] überein (vgl. Tab. 6). Die Dipolmomente des 1. angeregten Zustandes sind etwa um den Faktor 2 größer als die des Grundzustandes, in Übereinstimmung mit der von MALHOTRA und WHITING [18] bei diesen Verbindungen beobachteten sehr starken Abhängigkeit der Bandenlage von der Polarität des Lösungsmittels. Dieser Lösungsmittelleffekt mag auch für die geringen Abweichungen zwischen der berechneten und der gemessenen Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums der Merocyanine verantwortlich sein, denn die experimentellen Spektren der Abb. 1 wurden in dem bereits ziemlich polaren Lösungsmittel Methylenchlorid gemessen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die PPP-Methode sowohl die spektralen Anregungsenergien und die Ladungsverteilungen der Einzelmoleküle als auch den Gang dieser Größen bei zunehmender Ausdehnung des konjugierten Systems für Cyanine und Merocyanine vollkommen richtig wiedergibt. Damit sind die Voraussetzungen

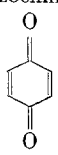
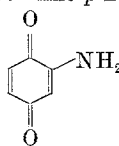
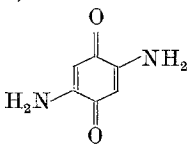
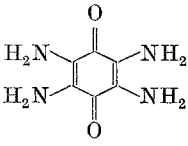
gegeben, um auch die Spektren der Aminochinone theoretisch zu berechnen und auf diese Weise die Quadrupol-Merocyanin-Hypothese von DÄHNE und PAUL näher zu beleuchten.

Chinon und Aminochinone

Zur Berechnung des *p*-Benzochinons und der Aminochinone wurden wiederum alle Winkel im Molekül zu 120° angenommen und folgende CC-Bindungslängen verwendet: $r_{C-C} = 1,46 \text{ \AA}$ ($\beta_{C-C} = -1,899 \text{ eV}$), $r_{C=C} = 1,36 \text{ \AA}$ ($\beta_{C=C} = -2,907 \text{ eV}$). Die CN- und CO-Bindungslängen sind die gleichen wie diejenigen für die Merocyanine ($r_{CN} = 1,43 \text{ \AA}$ und $r_{CO} = 1,22 \text{ \AA}$). Die Ergebnisse sind in Fig. 4 und 5 und in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen [29] Elektronenspektren in Fig. 4 zeigt, daß auch bei dem Chinon und den Aminochinonen die Übereinstimmung zwischen der Rechnung und dem Experiment recht gut ist. Das für das Chinon berechnete Spektrum bestätigt die Zuordnung von McCONNELL [20]

Tabelle 4. Berechnete Energien E und Dipolmomente μ des Grundzustandes und der niedrigsten angeregten Singulett-Zustände sowie Wellenlänge λ , Wellenzahl ν und Oszillatorenstärke f der Elektronenübergänge

	Zust.	E [eV]	μ [D]	λ [m μ]	ν [cm $^{-1}$]	f
<i>p</i> -Benzochinon 	$^1A_{1g}$	0,0	—	—	—	—
	$^1B_{1g}$	4,21	—	295	33950	0,0
	$^1B_{2u}$	4,89	—	253	39500	0,89
	$^1A_{1g}$	6,68	—	186	53900	0,0
Monoamino- <i>p</i> -Benzochinon 	$^1A''$	0,0	2,34	—	—	—
	$^1A''$	2,91	9,36	426	23500	0,13
	$^1A''$	4,73	2,21	262	38150	0,43
	$^1A''$	5,39	9,38	230	43500	0,30
	$^1A''$	5,86	9,12	212	47250	0,13
2,5-Diaminobenzochinon-1,4 	1A_g	0,0	—	—	—	—
	1A_g	2,84	—	436	22950	0,0
	1B_u	3,66	—	339	29500	0,59
	1B_u	5,42	—	229	43750	0,39
	1A_g	5,53	—	224	44600	0,0
	1B_u	5,90	—	210	47550	0,19
Tetraaminobenzochinon-1,4 	$^1A_{1g}$	0,0	—	—	—	—
	$^1B_{1g}$	1,82	—	683	14650	0,0
	$^1B_{2u}$	2,92	—	425	23550	0,44
	$^1B_{3u}$	4,35	—	285	35100	0,15
	$^1A_{1g}$	4,70	—	264	37950	0,0
	$^1B_{3u}$	5,14	—	241	41400	0,40
	$^1A_{1g}$	5,21	—	238	42000	0,0
	$^1B_{2u}$	5,58	—	222	45000	0,26
	$^1B_{1g}$	5,76	—	215	46500	0,0

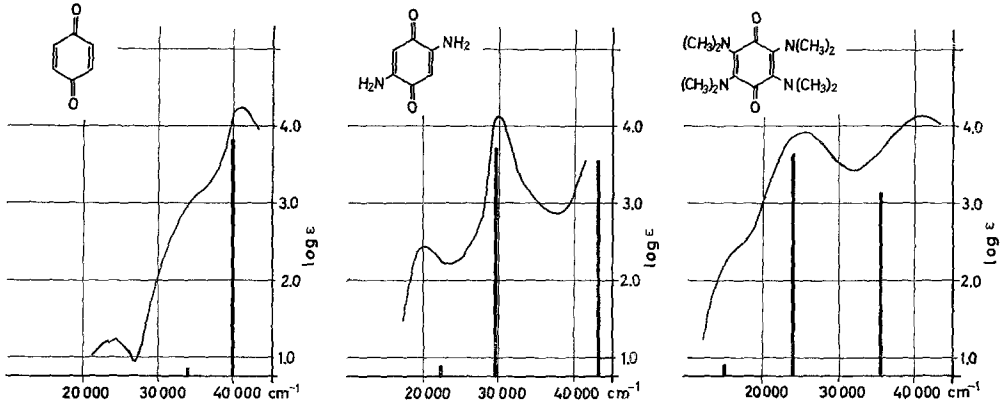


Fig. 4. *p*-Benzoquinon, 2,5-Diamino-benzoquinon und Tetraaminbenzoquinon. Berechnete und experimentell beobachtete [16, 29] Elektronenspektren

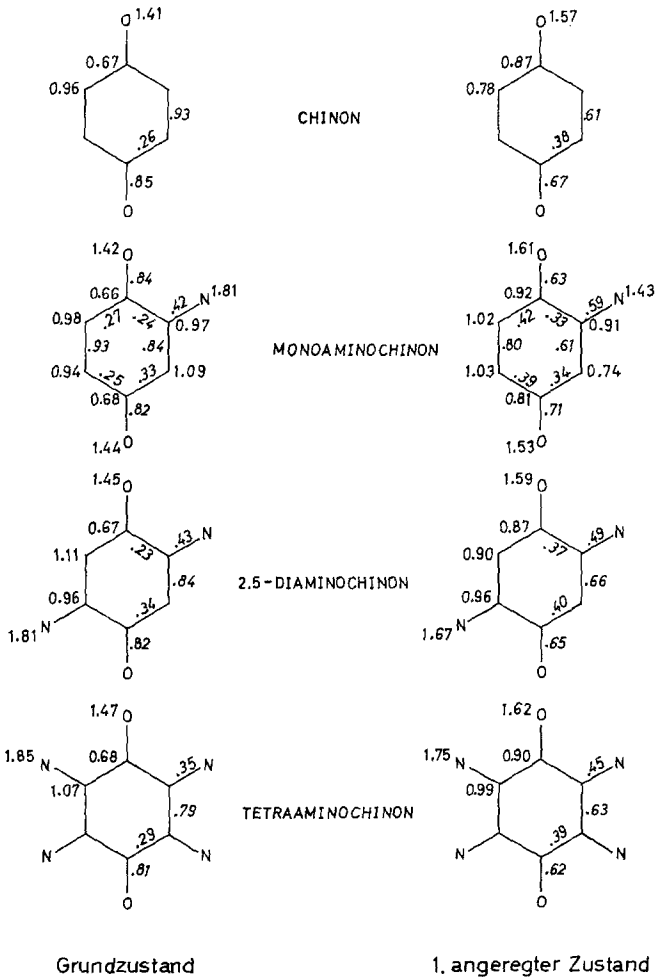


Fig. 5. *p*-Benzoquinon, Monoamino-benzoquinon, 2,5-Diamino-benzoquinon und Tetraaminbenzoquinon. Moleküldiagramme für den Grundzustand und den 1. angeregten Zustand (π -Elektronendichten und Bindungsindizes)

sowie von NAGAKURA und KUBOYAMA [22], die das zweite Maximum (das erste Maximum bei 430 m μ wird allgemein dem $n-\pi^*$ -Übergang zugeordnet) einem verbotenen $\pi-\pi^*$ -Übergang (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$) zuordnen, während ANNO, SADO und MATUBARA [1] diese Bande als weiteren $n-\pi^*$ -Übergang deuten. Fig. 4 zeigt ferner, daß auch die Spektren der Aminochinone mit der PPP-Methode richtig erfaßt werden können, ohne daß besondere Annahmen über die Struktur der Aminochinone erforderlich wären. (Die Diskrepanz zwischen der berechneten und gemessenen Lage der langwelligsten Bande des 2,5-Diaminochinons ist nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die Lage dieser Bande je nach den Resten R am Aminostickstoff zwischen 417 m μ und 534 m μ variiert [29]). Tatsächlich können die Spektren der Aminochinone als durch Substituenteneinfluß langwellig verschobene Chinonspektren gedeutet werden, wie dies bereits von BERG, KÖNIG, TRESSELT und WAGNER [2] vorgeschlagen wurde. Dies wird deutlich, wenn man sich die im wesentlichen an den ersten beiden $\pi-\pi^*$ -Übergängen be-

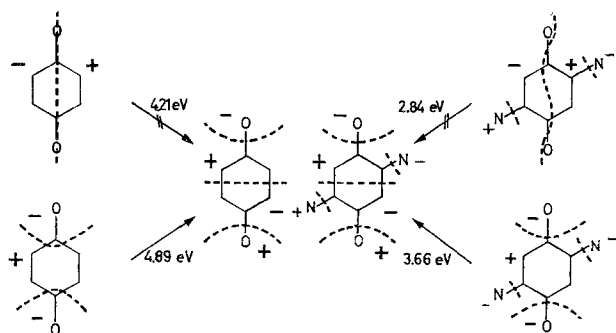


Fig. 6. *p*-Benzochinon und 2,5-Diamino-benzochinon. Knotenflächen der an den langwelligsten $\pi-\pi^*$ -Übergängen beteiligten Molekülorbitale

teiligten Orbitale des Chinons und des Diaminochinons ansieht. In Fig. 6 sind die Knotenflächen dieser MO's dargestellt, ihr Verlauf ist bei den entsprechenden Orbitalen des *p*-Benzochinons und des 2,5-Diamino-benzochinons-1,4 der gleiche.

Auch die Moleküldiagramme in Abb. 5 unterstreichen den Chinoncharakter der Aminochinone. Die π -Elektronendichte am Carbonylsauerstoff ist im Mono-, Di- und Tetraaminochinon $q_O = 1,42$, $q_O = 1,45$ bzw. $q_O = 1,47$ gegenüber dem Wert $q_O = 1,41$ im Chinon, der CO-Bindungsindex wurde für diese Verbindungen zu $p_{CO} = 0,84$, $p_{CO} = 0,82$ bzw. $p_{CO} = 0,81$ und für das Chinon zu $p_{CO} = 0,85$ berechnet. Nur wenig größer ist die Differenz für die Bindungsordnung der C=C-Bindung im Chinonring, für die $p_{C=C} = 0,84$ für das Mono- und Diaminochinon gegenüber $p_{C=C} = 0,93$ für das Chinon selbst gefunden wird.

Die Moleküldiagramme zeigen weiterhin, daß die Aminochinone im 1. angeregten Zustand erheblich stärker polar sind als im Grundzustand. Nach den PPP-Rechnungen besitzt das Monoanilinochinon im Grundzustand ein Dipolmoment $\mu_0 = 2,34$ D, während für den 1. angeregten Zustand $\mu_1 = 9,36$ D berechnet wurde. Diese Ergebnisse lassen für die Aminochinone eine starke positive Solvatochromie erwarten, wie sie auch tatsächlich von WALLENFELS und DRABER [29] beobachtet wurde. Nach Messungen dieser Autoren beträgt z. B. die Verschiebung

der langwelligsten Bande des 2,5-Difluor-3,6-Dimethylaminochinons beim Übergang vom unpolaren *n*-Heptan zum polaren Lösungsmittel Wasser/25%-Glykolmonomethyläther 62 μ . Die in Fig. 4 gezeigten Spektren wurden in Dioxan bzw. in Glykolmonomethyläther als Lösungsmittel gemessen, so daß schon aus diesem Grunde der für das freie Molekül berechnete Übergang kurzwelliger liegen muß.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorigen Abschnitte zeigten, daß PPP-Rechnungen die physikalischen Eigenschaften der Cyanine, Merocyanine und des *p*-Benzochinons sowie der Aminochinone in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden wiedergeben. Dabei wurden bei der Berechnung des Diaminochinons keinerlei Annahmen über eine Quadrupol-Struktur oder die Kopplung zweier Merocyanin-Systeme gemacht, vielmehr wurde dieses Molekül als gewöhnliches substituiertes Chinon behandelt. Die Lage der Banden und ihre Intensität in den Elektronenspektren der Aminochinone lassen sich auf dieser Grundlage ohne Schwierigkeiten deuten; die Analyse der berechneten Wellenfunktionen zeigt, daß das Spektrum der Aminochinone durch die gleichen Elektronenübergänge hervorgerufen wird, wie das Spektrum des Chinons*. Zudem ist die berechnete Ladungsverteilung, wie sie z. B. in der Polarität der Carbonylgruppe zum Ausdruck kommt, für das Chinon und die Aminochinone nahezu gleich, d. h. auch bezüglich der Ladungsverteilung sind die Aminochinone typische Chinone.

Diese Ergebnisse stehen im direkten Widerspruch zu den Arbeiten von LEUPOLD und DÄHNE [4, 16]. Da diese Autoren wie auch wir ihre Überlegungen auf — allerdings unterschiedliche — quantenchemische Rechnungen stützen, sollen im folgenden die Ergebnisse der beiden Rechenverfahren miteinander und mit den Daten verglichen werden, die zu der Aufstellung der Quadrupol-Merocyanin-Hypothese führten.

Die nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode von LEUPOLD und DÄHNE [16] für den Grundzustand des 2,5-Diamino-benzochinon-1,4 berechnete Ladungsverteilung (π -Elektronendichte q_μ und Bindungsindices $p_{\mu\nu}$) ist in Tab. 5 den Ergebnissen der PPP-Rechnungen gegenübergestellt. Als Argument für den Quadrupol-Charakter werten LEUPOLD und DÄHNE den nach dem von ihnen benutzten Rechenverfahren resultierenden hohen Wert $q_O = 1,818$ für die π -Elektronendichte am Sauerstoff und den niedrigen Wert $q_N = 1,562$ für den Aminostickstoff; der Bindungsindex der CO-Bindung p_{CO} entspricht nach ihren Rechnungen fast einer reinen Einfachbindung, und die ausgeglichenen Bindungsordnungen innerhalb der hypothetischen Merocyanin-Einheiten und der niedrige Bindungsindex der „Kopplungsbindung“ lassen sich ebenfalls als Argumente für die Quadrupol-Merocyanin-Hypothese ansehen. Demgegenüber unterscheidet sich, wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde (vgl. Fig. 5), die nach der PPP-Methode für das 2,5-Diamino-benzochinon berechnete Ladungsverteilung nur ganz geringfügig von derjenigen des Chinons, in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden von WALLENFELS und DRABER, die gezeigt haben, daß selbst die hochsymmetrischen Tetraaminochinone nicht „Stellachinone“ (mit

* Der n - π -Übergang, der im *p*-Benzochinon bei 430 μ beobachtet wird, ist in den Aminochinonen vermutlich durch die intensiveren π - π -Übergänge verdeckt.

weitgehendem Bindungsausgleich), sondern wirkliche Chinone mit zwei diskreten Carbonylgruppen und zwei C=C-Doppelbindungen sind.

WALLENFELS und DRABER [29] finden die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingungs-Frequenz der Diaminochinone bei 1620—1650 cm^{-1} , die der Tetraaminochinone liegt wenig niedriger, während für das unsubstituierte Chinon $\nu\text{CO} = 1681 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird. Diese Frequenzwerte stehen in sehr gutem Einklang mit den von uns für das Diaminochinon zu $p_{\text{CO}} = 0,82$, für das Tetraaminochinon zu $p_{\text{CO}} = 0,81$ und für das Chinon zu $p_{\text{CO}} = 0,85$ berechneten Bindungsindices der Carbonylgruppe.

Der auf Grund der Quadrupol-merocyanin-Hypothese zu erwartende und nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode berechnete Bindungsindex $p_{\text{CO}} = 0,45$ ließe eine CO-Frequenz $\nu\text{CO} = 1300\text{—}1400 \text{ cm}^{-1}$ erwarten. LEUPOLD und DÄHNE ordnen deshalb die Bande bei 1630 cm^{-1} der $-\text{C}=\text{N}$ -Bindung, für die sie den Bindungsindex $p_{\text{CN}} = 0,680$ errechnen, und eine der intensiven Banden unterhalb

Tabelle 5. π -Elektronendichte und Bindungsordnungen von 2,5-Diaminobenzochinon

	π -Elektronendichte		Bindungsordnung		
	verv. LCAO-MO ^a	PPP		verv. LCAO-MO ^a	PPP
q_{N}	1,562	1,809	p_{CN}	0,680	0,430
q_{O}	1,818	1,455	p_{CO}	0,448	0,818
q_{C1}	0,802	0,676	p_{12}	0,156	0,232
q_{C2}	0,784	0,952	p_{16}	0,726	0,344
q_{C6}	1,034	1,108	p_{23}	0,590	0,835

^a Nach LEUPOLD und DÄHNE [16].

1600 cm^{-1} der Carbonylgruppe zu. Eine C=N-Valenzschwingungsfrequenz bei 1630 cm^{-1} ist für eine C=N-Bindung mit $p_{\text{CN}} = 0,68$ höchst unwahrscheinlich, wenn man von den Daten für Anilin ($p_{\text{CN}} = 0,38$ [9], $\nu\text{CN} = 1274 \text{ cm}^{-1}$ [24]) und $\text{CH}_3\text{-N}=\text{CH-CH}_3$ ($p_{\text{CN}} = 0,90$, $\nu\text{CN} = 1676 \text{ cm}^{-1}$ [12]) auf die für den angegebenen Bindungsgrad zu erwartende CN-Valenzschwingungsfrequenz schließt. Selbst im Durochinondiimin, das vielleicht am ehesten als Vergleichssubstanz herangezogen werden kann, liegt die CN-Schwingung nur bei $\nu\text{CN} = 1556 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Die Bande bei 1630 cm^{-1} kann daher keinesfalls der $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingung zugeordnet werden, sie muß vielmehr als νCO -Frequenz gedeutet werden. Eine wertvolle Stütze finden die nach der PPP-Methode berechneten Bindungsindices und die von DRABER und WALLENFELS [29] getroffene Zuordnung der $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz durch das Schwingungsspektrum des Monoanilino-benzochinons. Nach dem Moleküldiagramm Fig. 5 waren die für die beiden nicht-äquivalenten CO-Gruppen im Monoaminochinon die Bindungsindices $p_{\text{CO}} = 0,845$ und $p_{\text{CO}} = 0,82$ berechnet worden. In Analogie zum Chinon ($p_{\text{CO}} = 0,847$) und zum 2,5-Diaminobenzochinon ($p_{\text{CO}} = 0,82$) sollte man daher für das Monoamino- bzw. Monoanilino-benzochinon zwei CO-Frequenzen bei 1680 bzw. 1630 cm^{-1} erwarten. Tatsächlich zeigen Messungen von KUNZ [14] für das Monoanilino-benzochinon zwei Banden bei 1678 und 1632 cm^{-1} , die bei Deuterierung am Anilino-Stickstoff nicht nach tieferen Frequenzen verschoben werden, im Gegensatz zu der Bande bei 1530 cm^{-1} , die danach der δNH -Schwingung zuzuordnen ist. Die endgültige Entscheidung über die Lage der νCN -Frequenz kann erst nach den in Arbeit befindlichen Messungen [15] an ¹⁵N-substituierten Aminoquinonen getroffen werden.

Entscheidende Argumente für die Quadrupol-Merocyanin-Hypothese sehen DÄHNE, RANFT und PAUL [5] in den folgenden Ergebnissen der Protonenresonanz-Messungen an 2,5-Diamino-benzochinonen:

Die Verschiebung der „aromatischen“ Protonen liegt im Vergleich zu anderen Benzolderivaten bei stark erhöhten Werten und in der gleichen Größenordnung wie für das β -Proton eines Trimethin-cyanins mit alternierender Elektronendichteverteilung; die Verschiebungen der Alkylgruppen-Protonen N-substituierter 2,5-Diamino-benzochinone liegen in der Größenordnung der Verschiebungen entsprechend substituierter Polymethinfarbstoffe und sind nicht mit den Werten der unkonjugierten Amine vergleichbar, woraus auf eine ähnliche π -Elektronendichte am N-Atom der 2,5-Diamino-benzochinone und der Cyanine geschlossen werden kann; ferner wurden für die 2,5-Diamino-benzochinone Aktivierungsenergien der inneren Rotation beobachtet, die 5 bis 10mal so groß sind wie die Rotationsbarrieren von Alkylaminen mit reinen C-N-Einfachbindungen.

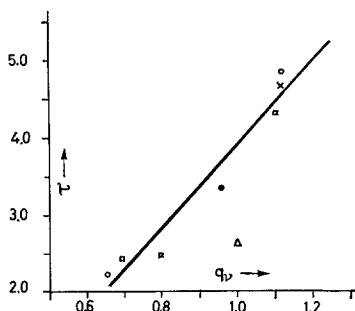


Fig. 7. Zusammenhang zwischen π -Elektronendichte q_N und chemischer Verschiebung τ . (\bullet = *p*-Benzochinon, \times = 2,5-Diamino-benzochinon, \circ = Trimethin-cyanin, \square = Pentamethin-cyanin, \triangle = Benzol)

rechneten π -Elektronendichten aufgetragen sind. Alle Punkte liegen recht gut auf einer Geraden, lediglich der τ -Wert des Benzols, des einzigen echten Aromaten, weicht infolge des Ringstromeffektes von dieser linearen Beziehung ab. Die π -Elektronendichten q_N am N-Atom wurde für das 2,5-Diaminochinon zu $q_N = 1,81$ berechnet (Fig. 5); den gleichen Wert erhält man für das Trimethin-cyanin (Fig. 2a). Somit ist verständlich, daß die Alkylprotonen N-substituierter 2,5-Diamino-benzochinone und N-substituierter Cyanine die gleiche chemische Verschiebung zeigen. Schließlich ist der Bindungsindex p_{CN} der CN-Bindung nach den PPP-Rechnungen im 2,5-Diamino-benzochinon $p_{CN} = 0,43$ gegenüber $p_{CN} = 0,49$ im Trimethin-cyanin. Für die gehinderte Rotation der 2,5-Diamino-benzochinone sind also Rotationsbarrieren der gleichen Größenordnung zu erwarten wie für einfache Polymethinfarbstoffe, wie dies von DÄHNE, RANFT und PAUL [5] tatsächlich beobachtet wurde.

Die Ergebnisse der PPP-Rechnungen führen somit notwendigerweise zu dem Schluß, daß die von LEUPOLD und DÄHNE [16] berechneten Ladungsverteilungen unrealistisch sind. Um diesen Befund noch an einer anderen Substanzklasse zu prüfen, sollen auch die nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode und die nach dem PPP-Verfahren erhaltenen Ergebnisse für die Merocyanine vergleichend diskutiert werden. In Tab. 6 sind für den Grundzustand die nach beiden Verfahren

Alle diese Befunde stehen aber in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PPP-Rechnungen, nach denen die 2,5-Diamino-benzochinone als echte Derivate des *p*-Benzochinons aufzufassen sind. Denn die chemische Verschiebung der Ringprotonen entspricht vollkommen dem nach der berechneten Ladungsverteilung zu erwartenden Wert. Dies wird aus Fig. 7 deutlich, wo die gemessenen chemischen Verschiebungen (τ -Werte) einiger Cyanine, des Chinons, des 2,5-Diamino-benzochinons und des Benzols gegen die in der vorliegenden Arbeit berechneten π -Elektronendichten aufgetragen sind.

berechneten und die experimentellen Dipolmomente [7] sowie die für den ersten angeregten Zustand berechneten Dipolmomente zusammengestellt.

Die nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode berechneten Dipolmomente des Grundzustandes sind etwa um den Faktor 3 zu hoch; zudem ist auch die Zunahme des Dipolmomentes beim Übergang von einem zum nächsthöheren Glied der Reihe etwa um den Faktor 7 zu groß. Das bedeutet, daß das von LEUPOLD und DÄHNE benutzte Rechenverfahren die Ladungsverschiebung vom Stickstoff zum Sauerstoff im Grundzustand weit überschätzt und für den ersten angeregten Zustand der Merocyanine praktisch das gleiche Dipolmoment liefert wie für den Grundzustand, während aus der beobachteten sehr starken Sovatochromie der Merocyanine zu schließen ist, daß ihr Dipolmoment im angeregten Zustand erheblich größer ist als im Grundzustand. Es überrascht daher auch nicht, daß die vervollständigte LCAO-MO-Methode für die Merocyanine

Tabelle 6. Berechnete und experimentelle Dipolmomente (in D) einfacher Merocyanine

$(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{O}$		verv. LCAO-MO ^a	PPP	exp ^b
$n = 1$	Grundzust.	14,35	6,20	6,24
	1. anger. Zust.	13,82	11,35	—
$n = 2$	Grundzust.	21,23	7,48	7,67
	1. anger. Zust.	21,16	15,73	—
$n = 3$	Grundzust.	28,82	8,36	8,24
	1. anger. Zust.	28,42	19,30	—

^a Nach LEUPOLD und DÄHNE [16].

^b Nach HELY-HUTCHINSON und SUTTON [7].

auch Bindungsordnungen liefert, die mit den experimentellen Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen sind; denn der nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode errechnete Bindungsausgleich steht durchaus im Widerspruch zu den Ergebnissen von MALHOTRA und WHITING [18], die gezeigt haben, daß die einfachen Merocyanine in ihrem spektralen Verhalten den Polyenen sehr viel näher stehen als den symmetrischen Cyaninen, so daß für sie ebenfalls alternierende Bindungslängen bzw. -indices zu erwarten sind. Der von LEUPOLD und DÄHNE für das Trimethin-Merocyanin berechnete CO-Bindungsindex $p_{\text{CO}} = 0,45$ ist ebenso niedrig wie derjenige des 2,5-Diamino-benzochinon ($p_{\text{CO}} = 0,448$), doch ist die Lage der CO-Valenzschwingungsbande dieses Merocyanins bei etwa 1620 cm^{-1} durch mehrere unabhängige Untersuchungen [3, 30] gesichert. Im Gegensatz zu der vervollständigten LCAO-MO-Methode liefern die PPP-Rechnungen für die Merocyanine nicht nur alternierende Bindungsindices wie für die Polyene, sondern der danach ermittelte Bindungsindex $p_{\text{CO}} = 0,82$ steht ebenfalls in bester Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden und den Ergebnissen für das 2,5-Diamino-benzochinon.

Es erhebt sich daher die Frage, wieso die nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode berechneten Ladungsverteilungen so stark von denjenigen der PPP-Theorie abweichen. Man könnte dies am einfachsten auf die Wahl der Heteroatom-Parameter zurückführen, doch ist der Grund für die Abweichungen vermutlich eher in der vervollständigten LCAO-MO-Methode selbst zu suchen. Es ist schon

lange bekannt, daß die Hückel-Theorie ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung allgemein Ladungsverschiebungen in polaren Molekülen überbewertet; ferner scheint aber die vervollständigte LCAO-MO-Methode von LEUPOLD [15] in sich inkonsistent zu sein. Will man nämlich über die "tight-binding"-Näherung der Hückel-Theorie hinausgehen, indem man auch Wechselwirkungen über größere Entfernungen als über eine Bindungslänge durch die entsprechenden Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ in die Rechnung mit einbezieht, so muß man auch die Überlappung explizit berücksichtigen [28]. Vernachlässigt man jedoch die Überlappung wie in der vervollständigten LCAO-MO-Methode von LEUPOLD, so muß man die Basisfunktionen als orthogonale Löwdin-Orbitale $\lambda_{\mu}(i) = \sum_{\nu} (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})_{\mu\nu} \varphi_{\nu}(i)$ auffassen; die $\varphi_{\nu}(i)$ sind hier die nicht-orthogonalen Atomorbitale und \mathbf{S} ist die Matrix ihrer Überlappungsintegrale. Die Löwdin-Orbitale erfüllen aber, wie FISCHER-HJALMARS [6] gezeigt hat, die Forderungen der ZDO-Näherung (zero differential overlap) zur 2. Ordnung in ε , wobei ε ein typisches Überlappungsintegral der nicht-orthogonalen φ_{ν} an benachbarten Atomen ist, d. h. es gilt

$$\lambda\beta_{\mu\nu} = \mathcal{O}(\varepsilon^3), \text{ wenn } \mu \text{ und } \nu \text{ nicht benachbart sind.}$$

$\lambda\beta_{\mu\nu}$ nimmt also in guter Näherung nur dann von Null verschiedene Werte an, wenn die Atome μ und ν benachbart sind. Man kann also nicht gleichzeitig die Überlappung vernachlässigen und von Null verschiedene, den Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ proportionale $\beta_{\mu\nu}$ -Werte für nicht benachbarte Atome ν und μ verwenden. Vielmehr muß man nicht-orthogonale Basisfunktionen annehmen, wenn man $\beta_{\mu\nu}$ dem Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ proportional setzt, und dann muß die Überlappung explizit in der Rechnung berücksichtigt werden, etwa wie in der von LEUPOLD und DÄHNE [16] zitierten Arbeit von PRÉUSS [27].

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Ergebnisse der PPP-Rechnungen an Cyaninen, Merocyaninen und Aminochinonen mit den experimentellen Befunden in guter Übereinstimmung stehen. Dabei lassen sich die Aminochinone als normale, substituierte Derivate des *p*-Benzochinons behandeln; besondere Annahmen über ihre Struktur (wie z. B. die Kopplung zweier Merocyanin-Systeme) sind keineswegs erforderlich, um ihre Eigenschaften richtig zu erklären. Da infolge der lokalisierten C=C-Bindung im Chinonring die Merocyanine und die Aminochinone Strukturelemente der Enamino-Ketone aufweisen, ist klar, daß beide Verbindungsklassen die für die Enamino-Ketone typischen Eigenschaften zeigen. Doch ist in den Aminochinonen der Chinoncharakter so deutlich ausgeprägt, daß es unnötig erscheint, für sie einen völlig neuen Verbindungstyp („Quadrupol-Merocyanine“) zu postulieren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE für wertvolle Diskussionen und für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel. Weiterhin möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Gewährung einer Sachbeihilfe, und Frau G. NIEBUHR für ihre Hilfe bei den numerischen Rechnungen danken.

Literatur

- [1] ANNO, T., A. SADO, and I. MATUBARA: *J. chem. Physics* **26**, 967 (1957).
 [2] BERG, H., K. H. KÖNIG, D. TRESSSELT e H. WAGNER: *Contributi teorici e sperimentali di polarografia. Suppl. Ric. Sci.* **5**, 1 (1960).

- [3] DABROWSKI, J.: Spectrochim. Acta **19**, 475 (1963).
[4] DÄHNE, S., u. H. PAUL: II. Internationales Farbensymposium Schloß Elmau, 20.—24. 4. 1964.
[5] —, J. RANFT, and H. PAUL: Tetrahedron Letters **45**, 3355 (1964).
[6] FISCHER-HJALMARS, I.: J. chem. Physics **42**, 1962 (1965).
[7] HELY-HUTCHINSON, M., and L. E. SUTTON: J. chem. Soc. (London) **1958**, 4382.
[8] KALUS, W.: Diplomarbeit Göttingen 1963.
[9] KLESSINGER, M.: Theoret. chim. Acta **5**, 236 (1966).
[10] — Tetrahedron (Im Druck).
[11] —, and W. LÜTTKE: Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 315 (1963);
— — Chem. Ber. 1966 (Im Druck).
[12] — — Z. Elektrochemie **65**, 707 (1961).
[13] KLOCKENBRING, G.: Diplomarbeit (Göttingen) 1965.
[14] KUNZ, G.: Diplomarbeit (Göttingen) 1965.
[15] LEUPOLD, D.: Z. physic. Chemie (Leipzig) **223**, 405 (1963).
[16] —, u. S. DÄHNE: Theoret. chim. Acta **3**, 1 (1965).
[17] LÜTTKE, W., u. G. KUNZ: (In Vorbereitung).
[18] MALHOTRA, S. S., and M. C. WHITING: J. chem. Soc. (London) **1960**, 3812.
[19] MATAGA, N., u. K. NISHIMOTO: Z. physic. Chem. NF **12**, 335, **13**, 140 (1957).
[20] MCCONNELL, H.: J. chem. Physics **20**, 700 (1952).
[21] MURRELL, J. N.: The theory of the electronic spectra of organic molecules. London: Methuen 1963.
[22] NAGAKURA, S., and A. KUBOYAMA: J. Amer. chem. Soc. **76**, 1003 (1954).
[23] NAYLOR, P., and M. C. WHITING: J. chem. Soc. (London) **1955**, 3037.
[24] NONNENMACHER, G.: Dissertation Freiburg 1961.
[25] PARISER, R., and R. G. PARR: J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).
[26] POPLI, J. A.: Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
[27] PREUSS, H.: Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 51 (1963).
[28] RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics **34**, 1861 (1961).
[29] WALLENFELS, K., and W. DRABER: Tetrahedron **20**, 1889 (1964).
[30] WEINSTEIN, J., and G. M. WYMAN: J. Org. Chem. **23**, 1618 (1958).

Dr. MARTIN KLESSINGER
Organisch-Chem. Inst. der Univ.
Abt. Prof. Dr. W. LÜTTKE
34 Göttingen, Windausweg 2