

Untersuchungen zur Anwendbarkeit des CNDO/S-CI-Verfahrens für die Berechnung der Anregungsenergien organischer Verbindungen am Beispiel von Phthalsäurederivaten

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Abteilung für Spektroskopie und Theoretische Chemie

Z. Naturforsch. **35a**, 865–868 (1980); eingegangen am 11. Mai 1980

Investigations on the Applicability of the CNDO/S-CI method for the Calculation of Excitation energies of Organic compounds using Derivatives of Phthalic acid as Examples

The influence of the choice of geometrical parameters and the approximations used to evaluate the two centre coulombic integrals upon excitation energies as calculated by the CNDO/S- or INDO/S-CI method is discussed.

Einleitung

Das CNDO/CI-Verfahren von Del Bene und Jaffe [1] kann als Routinemethode zur Berechnung der Elektronenspektren organischer Verbindungen angesehen werden. Allerdings ist – wie allgemein bei semiempirischen Verfahren – bei einer kritiklosen Anwendung dieser Methode Vorsicht geboten, da man erstens das richtige Resultat trotz einer ungünstigen Inputwahl erhalten kann [2] und zweitens eine Extrapolation auf Verbindungsklassen, die nicht im ursprünglichen Parametrisierungsschema enthalten waren, problematisch ist [3]. Des weiteren ist die Gültigkeit der Pople-Näherung [4], die ja die Grundlage für quantenchemische Näherungsverfahren auf CNDO-Basis [5] bildet, nur gewährleistet, wenn Pople-Matrix und Überlappungsmatrix kommutieren [6], was nur gilt, wenn die Überlappungsintegrale sehr viel kleiner als 1 sind. Diese Bedingung ist für π -Elektronensysteme recht gut erfüllt, während bei σ -Bindungen mit ihren relativ großen Überlappungsintegralen die Pople-Näherung zusammenbricht. Dieser Fehler kann allerdings durch eine geeignete Parametrisierung zumindestens teilweise wettgemacht werden [7]. Zur Behandlung von Effekten, bei denen σ - oder n -Elektronen eine entscheidende Rolle spielen, scheint daher das erwähnte Verfahren nur bedingt geeignet zu sein [8]. In diesem Zusammenhang ist auch der Befund zu sehen,

daß mit Hilfe des CNDO/S-CI-Verfahrens es zwar möglich ist $\pi\pi^*$ -Übergänge mit einer auch für den Praktiker zufriedenstellenden Genauigkeit zu berechnen (die Abweichungen zu den experimentellen Werten sind in der Regel kleiner als 0,1–0,2 eV [9, 10]), $n\pi^*$ -Übergänge dagegen häufig beträchtlich zu tief erhalten werden.

Im folgenden soll eine kritische Diskussion der Anwendbarkeit und der Fehlermöglichkeiten des CNDO- bzw. INDO/S-CI-Verfahrens bei der Berechnung von Anregungsenergien versucht werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Einfluß der Wahl von Geometrieparametern [11] sowie der verwendeten Näherung zur Berechnung der Zweizentrencoulombintegrale gelegt. Als Modellsubstanzen zur Durchführung dieser Untersuchungen dienten Phthalsäureanhydrid bzw. -imid sowie eine Reihe hydroxy- und aminosubstituierter Derivate, zum einen, da diese Verbindungen beträchtliches Interesse bezüglich ihrer photochemischen [12] und photophysikalischen [13] Eigenschaften besitzen, zum anderen, da die Absorptionsspektren eine deutliche Abhängigkeit von der Substitution aufweisen [14]. Deren Wiedergabe sollte daher als Kriterium für die Güte des verwendeten Näherungsverfahrens dienen.

Rechenergebnisse und Diskussion

Die Rechenergebnisse (Gesamtenergien in eV, Anregungsenergien in kcm^{-1}) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dieser Aufstellung nur $\pi\pi^*$ -Übergänge

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Fabian, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Österreich.

0340-4811 / 80 / 0800-0865 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Berechnete und experimentelle Anregungsenergien in kcm^{-1} (in Klammer Oszillatorenstärken bzw. $\log \varepsilon$ -Werte) sowie Gesamtenergien in eV.

Verbindung	Standard- geometrien Ohno	MINDO/3-Geometrien		experimentell	
		Ohno	Mataga		
Phthalsäure- anhydrid	— 1348,5	— 1352,2	+ 229,9		
	37,0 (0,029)	36,4 (0,013)	35,1 (0,011)	33,9 (3,44) ^a	
	38,3 (0,059)	37,5 (0,044)	37,8 (0,138)	40,9 (3,74)	
	49,9 (0,951)	50,1 (1,006)	44,8 (0,978)	47,5 (4,58)	
Phthalsäureimid	— 1179,2	— 1213,8	+ 362,1		
	38,0 (0,026)	36,3 (0,011)	35,1 (0,007)	33,9 (3,24) ^b	
	38,4 (0,019)	36,6 (0,027)	37,8 (0,071)	42,0 (4,02)	
	45,1 (0,140)	49,8 (1,034)	44,7 (0,168)	43,5 (4,22)	
	50,2 (0,929)	49,8 (1,034)	45,7 (1,040)	46,3 (4,61)	
	51,0 (0,889)	51,6 (0,980)	47,7 (0,623)	48,9 (4,44)	
3-Aminophthal- säureimid	— 1281,5	— 1312,1	+ 556,4		
	33,2 (0,128)	31,4 (0,135)	29,9 (0,135)	25,6 (3,63) ^b	
	36,7 (0,017)	34,7 (0,029)	38,0 (0,098)	34,0 (2,80)	
	44,1 (0,033)	43,5 (0,278)	39,9 (0,275)	38,7 (3,74)	
	48,1 (0,567)	47,3 (0,456)	43,3 (0,369)	42,0 (4,26)	
	49,9 (1,026)	50,7 (0,884)	46,2 (0,662)	44,2 (4,29)	
3-Hydroxyphthal- säureimid	— 1415,3	— 1453,2	+ 408,1		
	34,9 (0,125)	33,8 (0,109)	32,4 (0,092)	30,7 (3,65) ^b	29,4 (3,65) ^c
			38,7 (0,023)		38,5 (3,11)
	45,1 (0,008)	45,3 (0,113)	42,5 (0,190)	41,3 (3,87)	41,5 (3,82)
	50,2 (0,675)	49,0 (0,760)	44,7 (0,699)	45,7 (4,59)	45,9 (4,58)
4-Aminophthal- säureimid	— 1296,4	— 1324,4	+ 508,0		
	34,5 (0,102)	32,2 (0,124)	31,3 (0,084)	25,3 (3,79) ^b	
	36,2 (0,059)	33,6 (0,100)	34,4 (0,290)	30,9 (3,92)	
	45,7 (0,163)	45,7 (0,219)	42,2 (0,579)	37,9 (4,21)	
	48,3 (0,973)	48,1 (0,852)	45,6 (0,580)	47,4 (4,23)	
4-Hydroxyphthal- säureimid	— 1430,4	— 1462,0	+ 365,9		
	35,9 (0,058)	33,7 (0,075)	33,0 (0,044)	25,6 (3,20) ^b	30,9 (3,46) ^c
	37,3 (0,029)	35,0 (0,041)	36,1 (0,154)	31,7 (3,44)	35,7 (3,31)
	45,9 (0,130)	46,6 (0,044)	43,9 (0,672)	38,5 (3,88)	38,2 (3,44)
	49,7 (1,080)	48,9 (1,071)	45,6 (0,658)	42,7 (4,39)	42,7 (4,50)
	51,3 (0,804)	51,3 (0,837)	48,6 (0,220)	48,5 (4,31)	
3,6-Diamino- phthalsäureimid	— 1382,3	— 1402,2	+ 778,3		
	28,9 (0,195)	27,9 (0,212)	26,6 (0,200)	24,5 (3,61) ^d	
	33,7 (0,088)	32,8 (0,079)	35,8 (0,251)		
	43,0 (0,087)	42,8 (0,285)	39,2 (0,196)		
3,6-Dihydroxy- phthalsäureimid	— 1650,1	— 1689,2	+ 471,4		
	31,3 (0,215)	30,9 (0,215)	29,5 (0,195)	27,2 (—) ^e	
	36,0 (0,012)	34,1 (0,021)	34,8 (0,031)		
	43,9 (0,015)	43,8 (0,231)	39,4 (0,298)		
Phthalsäure- diethylester	37,4 (0,011)			36,4 (3,1) ^f	
	39,2 (0,046)			44,5 (3,9)	
	47,0 (0,063)				
Terephthalsäure	37,1 (0,026)			35,0 (3,23) ^f	
	38,6 (0,132)			41,3 (4,21)	
Benzoessäure	36,0 (0,014) ^g			37,0 (0,003) ^g	
	43,5 (0,19)			45,4 (0,12)	
	51,0 (0,90)			51,8 (0,41)	

^a Lit [24], ^b Lit [25], ^c Lit [14], ^d Lit [26], ^e Lit [27], ^f Lit [28], ^g Lit [29].

angeführt, obwohl von der Rechnung eine Reihe weiterer Übergänge mit einer allerdings sehr kleinen Oszillatorstärke ($f \leq 10^{-3}$) — die daher experimentell nicht beobachtbar sein sollten — vorhergesagt werden. Insbesondere sollten — wie systematische Untersuchungen zeigen [15] — die beiden langwelligsten Übergänge in Phthalsäureanhydrid und -imid INDO/S-CI-Resultaten zufolge $n\pi^*$ -Charakter besitzen [15].

In der ersten Spalte von Tab. 1 sind die unter Verwendung von Standard- bzw. experimentellen Geometrien [16, 17] und der Ohno-Näherung [18] für die γ_{uv} erhaltenen Resultate angeführt. Folgende Punkte verdienen dabei besondere Beachtung:

1. die berechneten Übergangsenergien liegen — verglichen mit den experimentellen Daten — deutlich zu hoch;
2. der Einfluß der Substitution auf die Lage der ersten Absorptionsbande wird zwar qualitativ richtig wiedergegeben, in quantitativer Hinsicht ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten aber unbefriedigend.

Da in der Einleitung bereits auf die Bedeutung einer möglichst guten Geometriewahl [11] hingewiesen wurde, erfolgten die weiteren Berechnungen unter Zugrundelegung der nach dem MINDO/3-Verfahren [19] optimierten Bindungslängen und -winkel. Wie die in der zweiten Spalte von Tab. 1 angeführten Daten zeigen, läßt sich dadurch immerhin eine beträchtliche Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielen. Im Mittel führt dabei die Geometrieoptimierung zu einer Erniedrigung des ersten $\pi\pi^*$ -Zustandes um etwa 1400 cm^{-1} . Eine weitere Erniedrigung der Anregungsenergien — und damit bessere Übereinstimmung mit dem Experiment — resultiert bei Verwendung der Mataga-Nishimoto-Näherung anstelle der Ohno-Näherung (vgl. Spalte 3 in Tab. 1) [20]. Trotz dieser verbesserten Ergebnisse sprechen allerdings einige schwerwiegende Gründe gegen eine zu weitgehende Verwendung der Mataga-Nishimoto-Näherung, wobei in erster Linie die deutlich schlechtere Konvergenz [21] — in einigen Fällen konnte diese nur unter Zuhilfenahme des „level shifting“ [22] erzwungen werden — sowie die bei den meisten der untersuchten Verbindungen resultierende positive Gesamtenergie (vgl. Tab. 1) zu nennen sind. Der Grund für letzteren Effekt ist darin zu suchen, daß die von Mataga vorgeschlagene Methode

zur Berechnung der Zweizentrencoulombintegrale eine deutlich höhere elektronische Energie verglichen mit derjenigen, die bei Verwendung der Ohno-Näherung erhalten wird, liefert. Ist weiters die Abstoßungsenergie des Rumpfes genügend hoch, so kann dies dazu führen, daß — zumindest in der verwendeten „spektroskopischen“ Parametrisierung — die Gesamtenergie einen positiven Wert annimmt [23]. Dadurch wird aber die Aussagekraft einer derartigen Rechnung stark eingeschränkt, da eine zusätzliche Überprüfung und Abdeckung durch ein anderes Verfahren notwendig erscheint, um sicherzustellen, daß nicht eine unvernünftige Wahl der Geometrie Ursache für dieses Verhalten darstellt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei den untersuchten Verbindungen im Rahmen des verwendeten Näherungsverfahrens die Grenzen der Anwendbarkeit erreicht scheinen. Nur durch zusätzliche Methoden, wie die doch sehr rechenzeitintensive Geometrieoptimierung, läßt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Daten erzielen. Als eine mögliche Erklärung für dieses außergewöhnliche Verhalten bietet sich die sterische oder konjugative Wechselwirkung der beiden unmittelbar am aromatischen Ringsystem substituierten Carbonylgruppen an. Wie die in Tab. 1 ebenfalls angeführten Daten von Benzoesäure, Phthalsäurediethylester und Terephthalsäure zeigen, scheinen die großen Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Anregungsenergien tatsächlich auf das Vorhandensein zweier Carbonylgruppen zurückgeführt werden zu können. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß bei den zu Phthalsäureanhydrid bzw. -imid isomeren Verbindungen Benzo[b]furan-2,3-dion und Isatin dieser Effekt nicht beobachtet wird [15]. Im Falle des Pyridin-2,3-dicarbonsäureanhydrides bzw. -imides, für die die Rechnung ebenfalls eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment liefert [30], scheint die Störung durch den Ringstickstoff zu dominieren, so daß der Einfluß der beiden ortho-ständigen Carbonylgruppen vergleichsweise gering ist.

Experimentelles

Die Berechnungen erfolgten mittels des Indo-CI-Verfahrens [1] in der Modifikation von G. Olbrich [10] sowie des MINDO/3-Programmes [19] am Rechenzentrum Graz auf einer UNIVAC 1100/81.

- [1] J. Del Bene u. H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807, 4050 (1968); **49**, 1221 (1968).
- [2] P. Schuster, W. Jakubetz u. W. Marius, *Topics Current Chem.* **60**, 1 (1975).
- [3] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2, S. 114, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [4] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- [5] J. A. Pople u. D. P. Santry, *Mol. Phys.* **7**, 269 (1963). J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S 129 (1965). J. A. Pople u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966).
- [6] K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **34**, 1861 (1961).
- [7] F. Driessler u. W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **43**, 307 (1977).
- [8] H. J. Hofmann u. P. Birner, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 608 (1976). R. Benedix, P. Birner, F. Birnstock, H. Hennig u. H. J. Hofmann, *J. Mol. Struct.* **51**, 99 (1979).
- [9] W. Fabian, *Z. Naturforsch.* **34b**, 266, 871 (1979).
- [10] G. Olbrich, O. E. Polansky u. M. Zander, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 692 (1977).
- [11] J. Del Bene u. H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **50**, 1126 (1969).
- [12] Y. Kanaoka u. E. Sato, *Chem. Pharm. Bull.* **26**, 989 (1978). M. Terashima, K. Koyama u. Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **26**, 630 (1978). K. Maruyama, Y. Kubo, M. Machida, K. Oda, Y. Kanaoka u. K. Fukuyama, *J. Org. Chem.* **43**, 2303 (1978). Y. Kanaoka, *Acc. Chem. Res.* **11**, 407 (1978).
- [13] J. D. Coyle, G. L. Newport u. A. Harriman, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1978, 1194.
- [14] A. Arcoria u. G. Scarlata, *Ann. Chim. (Italy)* **54**, 128 (1964).
- [15] V. Galasso u. G. C. Pappalardo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 574. V. Galasso, *Gazz. Chim. Ital.* **106**, 571 (1976). V. Galasso, F. P. Colonna u. G. Distefano, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10**, 227 (1977).
- [16] R. B. Bates u. R. S. Cutler, *Acta Cryst.* **33B**, 893 (1977).
- [17] E. Matzat, *Acta Cryst.* **28B**, 415 (1972).
- [18] K. Ohno, *Theoret. Chim. Acta* **2**, 219 (1964).
- [19] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975).
- [20] N. Mataga u. K. Nishimoto, *Z. Physik. Chem. Frankfurt* **12**, 335 u. **13**, 140 (1957).
- [21] G. Olbrich, Privatmitteilung.
- [22] I. H. Hillier u. V. R. Saunders, *Int. J. Quant. Chem.* **7**, 699 (1973).
- [23] Bei Verwendung der üblichen INDO-Parametrisierung tritt dieser Effekt nicht auf.
- [24] P. Y. Blanc, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1 (1961).
- [25] DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [26] T. V. Veselova, A. M. Makushenko, I. I. Reznikova, O. V. Stolbova u. G. D. Chekhmataeva, *Opt. Spektrosk.* **39**, 870 (1975).
- [27] N. A. Borisevich, L. M. Bolotko u. T. G. Staneva, *Zh. prikl. Spektrosk.* **23**, 633 (1975).
- [28] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Aufl. CRC Press 1977–1978.
- [29] J. C. Baum u. D. S. McClure, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2335 (1979).
- [30] G. Distefano, D. Jones, F. P. Colonna, A. Bigotto, V. Galasso, G. C. Pappalardo u. G. Scarlata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 441 (1978).