

Über benzologe Tropylium-Kationen: ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe aromatischer Systeme

Von E. HEILBRONNER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Da der Inhalt des Vortrages, was den experimentellen Teil betrifft, bereits Gegenstand zweier Abhandlungen war¹ und eine Veröffentlichung des quantentheoretischen Störungsverfahrens, welches der Diskussion zugrunde liegt, an anderer Stelle geplant ist², wird hier – von einem mehr qualitativen Standpunkt aus – nur eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Abgesehen vom Beitrag zur Kenntnis einer besonderen Klasse aromatischer Systeme – nämlich derjenigen der benzologen Tropylium-Kationen³ –, soll an diesem praktischen Beispiel gezeigt werden, welcher Art die Wechselbeziehungen zwischen der experimentellen und jenem Zweig der theoretischen Chemie sein können, der versucht, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Molekeln auf quantenmechanischer Grundlage zu errechnen. Von der Möglichkeit einer solchen einigermaßen befriedigenden *a priori*-Berechnung noch weit entfernt, ist man in Anbetracht der Komplexität sich stellender mathematischer und numerischer Probleme gezwungen, zu drastisch vereinfachten Modellvorstellungen Zuflucht zu nehmen. Die in solchen Modellen enthaltenen Vereinfachungen und Annahmen, welche die Berechnung der interessierenden Daten mit einem erträglichen numerischen Aufwand erlauben, bringen es mit sich, daß die so erhaltenen Modelle nicht mehr parameterfrei sind. Die Eichung der not-

wendigen Zahl von Parametern kann nur anhand eines adäquaten, experimentellen Materials geschehen, das sich mit Vorteil auf Messungen an einer Reihe von Modellverbindungen stützt, in der ein bestimmtes Strukturcharakteristikum systematisch abgewandelt wird.

Es ergibt sich zunächst, ausgehend von einer durch die Theorie geforderten Problemstellung, die Notwendigkeit, eine Serie genau spezifizierter Verbindungen darzustellen und ihre für die Theorie relevanten physiko-chemischen Daten zu messen. Die Diskussion der erhaltenen Daten im Rahmen der gewählten theoretischen Modellvorstellung liefert dann, neben der für das spezielle Problem interessierenden Rationalisierung der beobachteten Resultate, zwei für die Theorie wesentliche Ergebnisse: 1. eine Eichung der verwendeten semiquantitativen Theorie, d. h. eine numerische Präzisierung der zunächst freien Parameter, und 2. vor allem Hinweise auf notwendige Erweiterungen oder Verfeinerungen des gewählten Modells, um es den beobachteten Resultaten anzupassen oder es zu verallgemeinern.

Somit bedingt der Verzicht auf eine, im quantitativen Sinne *a priori*-Berechnung chemischer und physikalischer Eigenschaften eine verstärkte Anleihe am Experiment.

Darüber können selbst die nicht zu leugnenden, wenn auch zum Teil in ihrem Zustandekommen noch nicht vollständig verstandenen Erfolge scheinbar parameterfreier⁴ oder nur einparametriger⁵ Modelle nicht hinwegtäuschen.

¹ G. NAVILLE, HANSRUEDI STRAUSS und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1221, 1243.

² Zusammen mit H. C. LONGUET-HIGGINS und J. N. MURRELL.

³ Vgl. W. H. SCHAEFFI, R. W. SCHMID, E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1874 und nachfolgende Arbeiten dieser Reihe.

⁴ Vgl. Vortrag von H. KUHN.

⁵ Vgl. Vortrag von B. PULLMAN.

I. Problemstellung

Es wird versucht, einen Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Absorptionsspektrum einer bestimmten Klasse aromatischer Systeme zu liefern.

Zu betrachten seien jene, nicht notwendigerweise planaren π -Elektronensysteme C_aH_b , bei denen sämtliche a, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome an der Peripherie des Systems liegen und von z Elektronen besetzt sind. Das heißt, daß sich diese Systeme (Beispiele: Abb. 1, links) formell durch eine intramolekulare Dehydrierung aus einem a -gliedrigen Ring von sp^2 -Kohlenstoff-AO's ableiten lassen (Gegenbeispiele: Abb. 1, rechts). Unter ihnen wählen wir schließlich jene aus, bei denen z der Hückelschen Regel⁶ genügt: $z = 2 + 4r$ ($r = \text{ganze Zahl}$).

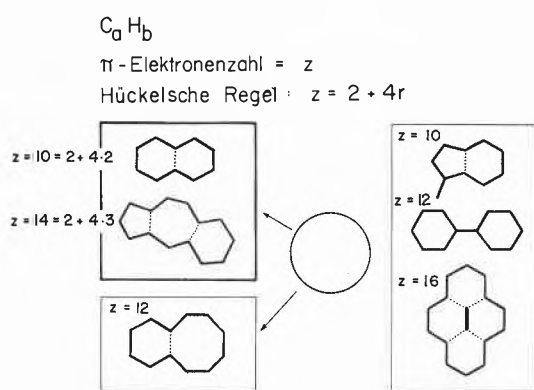


Abb. 1

Beschränkt man sich auf neutrale, einfach positiv geladene und einfach negativ geladene Systeme, so müssen z und a den in Abb. 2 angegebenen Beziehungen genügen und demzufolge a für neutrale Teilchen eine ge-

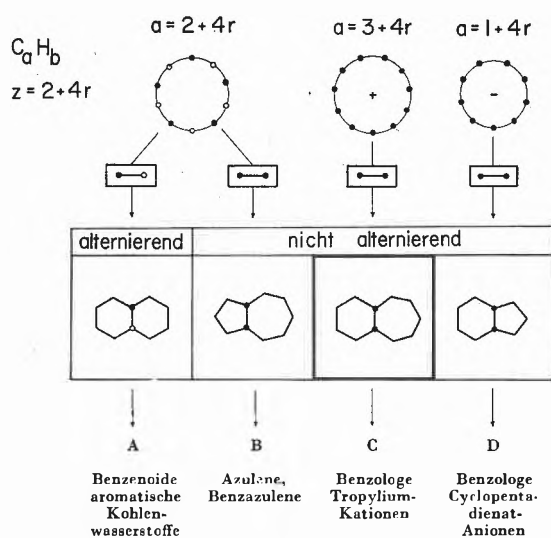


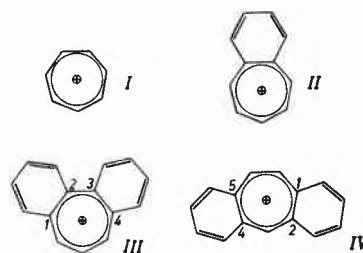
Abb. 2

rade, für die geladenen aber eine ungerade Zahl sein. Ist a geradzahlig, so lassen sich die AO's des unüberbrückten Ringes derart in zwei Sätze teilen, daß die AO's eines jeden Satzes untereinander keine Bindungen aufweisen. Ein so geartetes System wird alternierend⁷ genannt. Überbrückt man nun den Perimetering durch zusätzliche Bindungen, so ergeben sich, je nach der Zugehörigkeit der beiden verknüpften AO's zu verschiedenen oder zu gleichen Sätzen, alternierende oder nicht alternierende π -Elektronensysteme⁷ (Abb. 2: Beispiel Naphthalin, Azulen). Ist a ungerade, so sind notwendigerweise alle aus den entsprechenden Perimeteringen ableitbaren Systeme nicht alternierend (Abb. 2: Beispiel Benzotropylium-Kation, Benzocyclopentadienat-Anion).

Auf diese Weise lassen sich formell die in Abb. 2 vereinigten Reihen untereinander verwandter Systeme ableiten⁸, von denen bis jetzt nur A, B und D untersucht worden sind. Es schien deshalb von Interesse, die lückenlose Serie der sieben niedrigsten Vertreter der benzologischen Tropylium-Kationen (Reihe C) darzustellen und ihre Eigenschaften mit jenen der anderen Reihen zu vergleichen.

II. Darstellung der Verbindungen

Das Tropylium-Kation (I), das Grundsystem der Reihe, wurde in einer klassischen Arbeit von W. v. E. DOERING und L. H. KNOX⁹ beschrieben, das 1,2,4,5-Dibenzotropylium-Kation von G. BERTI¹⁰ und das Tribenzotropylium-Kation von M. STILES und A. J. LIBBEY¹¹. Die übrigen Kationen [Benzotropylium-Kation (II)¹², 1,2,3,4-Dibenzotropylium-Kation (III)¹³, (1',2'-Naphtho)-tropylium-Kation (V)¹⁴ und (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation (VI)¹⁵] wurden entsprechend den nachstehend skizzierten Methoden dargestellt.



⁷ C. A. COULSON und G. S. RUSHBROOKE, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 36 (1940) 193.

⁸ M. J. S. DEWAR und R. PETTIT, *J. Chem. Soc.* 1954, 1617.

⁹ W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 3203. Vgl. auch M. J. S. DEWAR und R. PETTIT, *J. Chem. Soc.* 1956, 2021, 2026.

¹⁰ G. BERTI, *Gazz. Chim. Ital.* 87 (1957) 293; *J. Org. Chem.* 22 (1957) 230.

¹¹ M. STILES und A. J. LIBBEY, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1243.

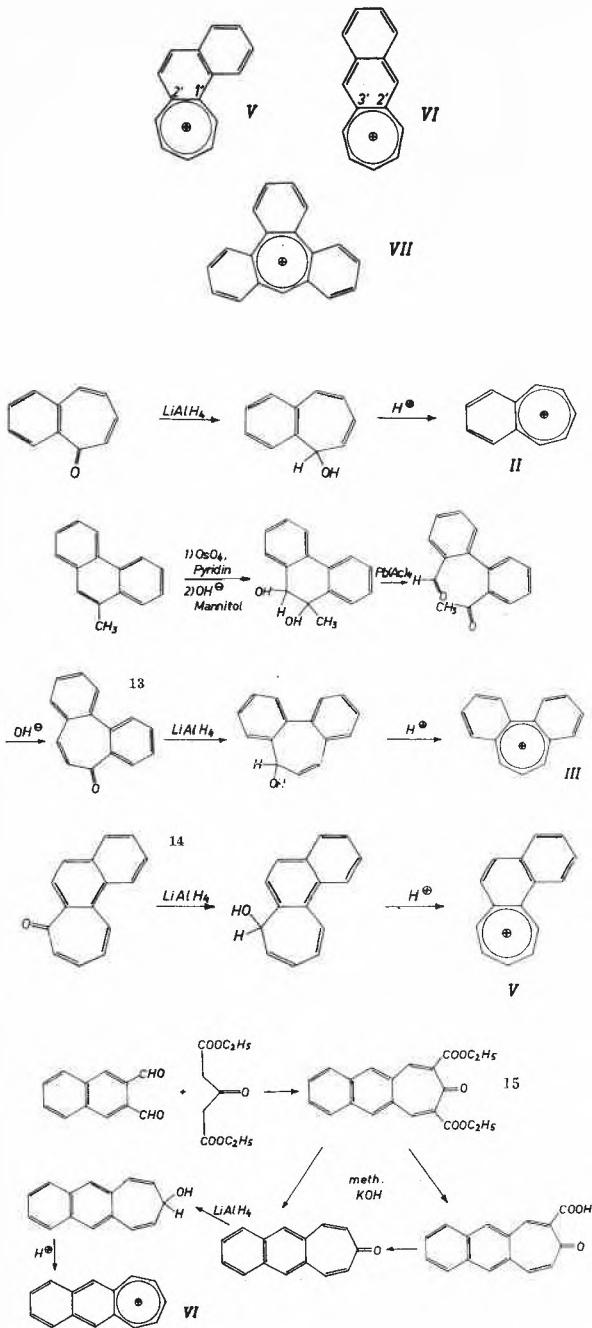
¹² H. H. RENNARD, E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, *Chem. & Ind.* 1955, 415. H. H. RENNARD, G. DI MODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 957.

¹³ J. W. COOK, J. JACK und J. D. LOUDON, *J. Chem. Soc.* 1951, 1397.

¹⁴ S. A. JULIA, Y. BONNET und W. H. SCHAEPI, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 243 (1956) 1121.

¹⁵ H. RIED und H. J. SCHWENECKE, *Chem. Ber.* 91 (1958) 566.

⁶ E. HÜCKEL, *Grundzüge der Theorie aromatischer und ungesättigter Verbindungen*, Berlin 1938.



III. Absorptionsspektren

Von den verschiedenen physiko-chemischen Eigenschaften der benzologen Tropylium-Kationen seien hier nur die Absorptionsspektren angegeben (Abb. 3). Sämtliche Spektren wurden anhand stark saurer Lösungen (60prozentiger oder konzentrierter Schwefelsäure) aufgenommen, in denen z. B. das Tropylium-Kation I farblos vorliegt, während das Benzotropylium-Kation II eine orange, das (2',3'-Naphtho)-tropylium-Kation VI eine tiefblaue Farbe aufweist.

Im nächsten Abschnitt sollen von den verschiedenen sich stellenden Fragen nur die folgenden drei Erwähnung finden:

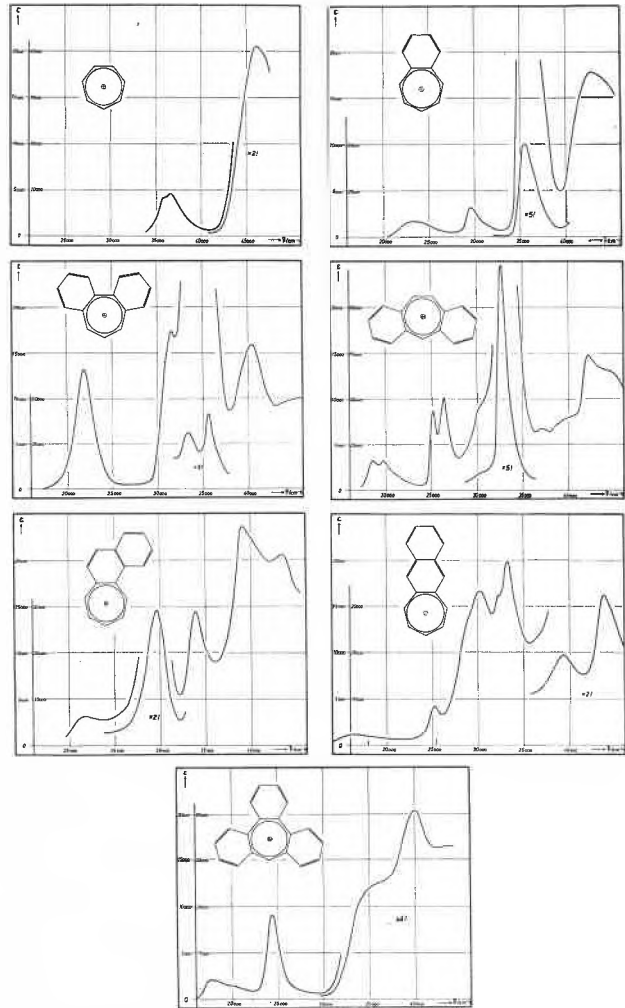


Abb. 3

1. Wie vergleicht sich das Spektrum des Benzols mit jenem des Tropylium-Kations?
2. Wie vergleichen sich die Spektren des Benzotropylium-Kations mit jenem des Naphthalins und des Azulens?
3. Warum absorbieren die Kationen II und VI so viel langwelliger als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe gleicher Elektronenzahl, d. h. Naphthalin und Anthracen?

IV. Deutung der Resultate

Zunächst sei erwähnt, daß bereits ein einparametrisches Modell, die Hückelsche Approximation der MO-Theorie^{5, 6}, die Lage der langstwelligen Bande der Kationen I bis VII gut wiedergibt (Abb. 4). Es erlaubt aber nicht die beobachteten Daten entsprechend der in der Problemstellung angetönten Systematisierung miteinander zu vergleichen.

Dazu geht man zunächst mit Vorteil unter Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung von den Hückel-MO's des α -gliedrigen Perimetertringes aus, deren Eigenwerte ϵ_j entlang einer Energieskala so gestaffelt sind, wie es in Abb. 5 angegeben wurde. Mit Ausnahme des tiefsten Eigenwertes ϵ_0 sind alle anderen ϵ_j entartet,

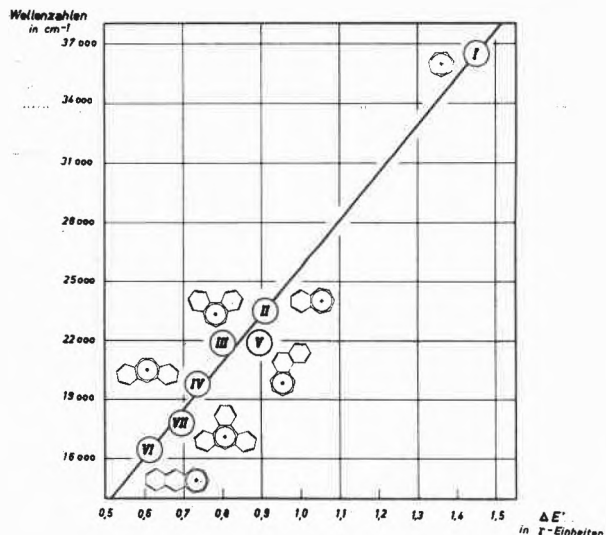


Abb. 4

so daß stets $2 + 4r$ Elektronen zu einem System mit abgeschlossener Schale führen (Hückelsche Regel). Die Gesamtenergie E_G des Systems setzt sich dann additiv aus den ϵ_j -Werten der besetzten Niveaux zusammen.

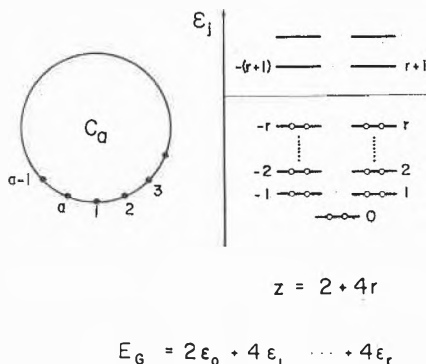


Abb. 5

In Abb. 6 sind jene vier niedrigsten, elektronisch angeregten Zustände charakterisiert, die sich dem Modell entsprechend durch Zufuhr der Anregungsenergie $E = E(\chi_i^j) - E_G$ erzeugen lassen. Diesem Bild entspräche (abgesehen von hier nicht zu diskutierenden Übergangsverboten) eine einzelne Absorptionsbande, die z. B. für Benzol ($a = 6$) oder für das Tropylium-Kation I ($a = 7$) in der Gegend von 40000 cm^{-1} zu liegen käme. Wie Abb. 7 zeigt, weisen aber beide Verbindungen in dieser Gegend mehrere Banden auf. Dieses Versagen des Modells rührt von der Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung her, welche sich nachträglich in das Modell einführen läßt¹⁶.

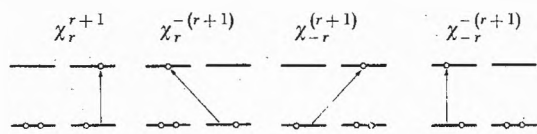


Abb. 6

¹⁶ Vgl. z. B.: R. PARISER und R. G. PARR, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 767.

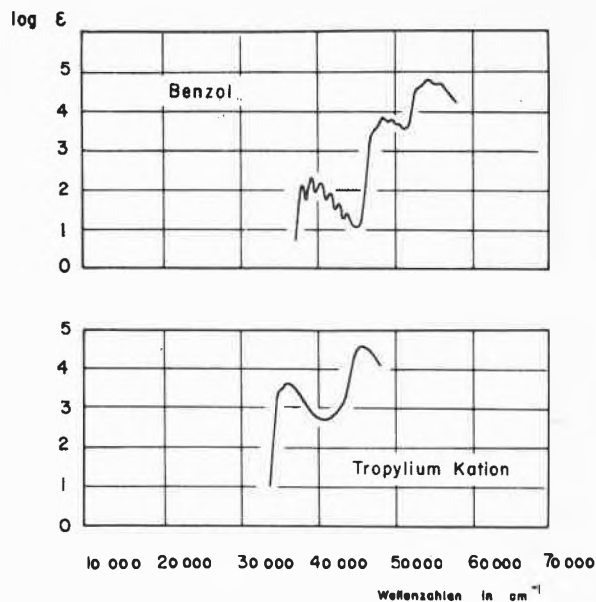


Abb. 7

Wie Abb. 8 zeigt, korrigiert diese Wechselwirkung das theoretische Resultat in dem Sinne, daß das ursprünglich vierfach entartete Niveau der angeregten Zustände des Hückelschen Modells in Übereinstimmung mit dem

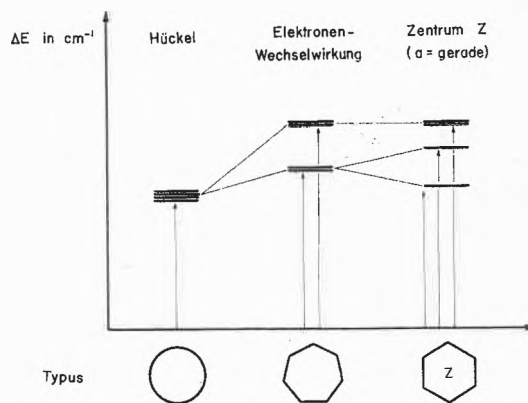


Abb. 8

Experiment für das Tropylium-Kation I (a ungerade) in zwei doppelt entartete Niveaux und für Benzol (a gerade) wegen des Vorliegens eines Symmetriezen-

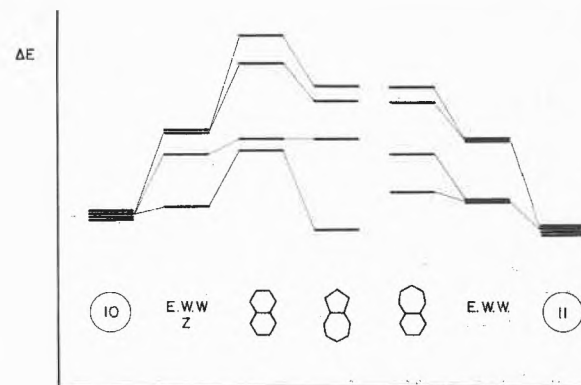


Abb. 9

trums Z in zwei einfache und ein entartetes Niveau aufgespalten werden¹⁷.

Analoges gilt für die überbrückten Systeme (Abb. 9), wo die zunächst ohne Elektronenwechselwirkung gerechneten Perimetermodelle für diese korrigiert werden,

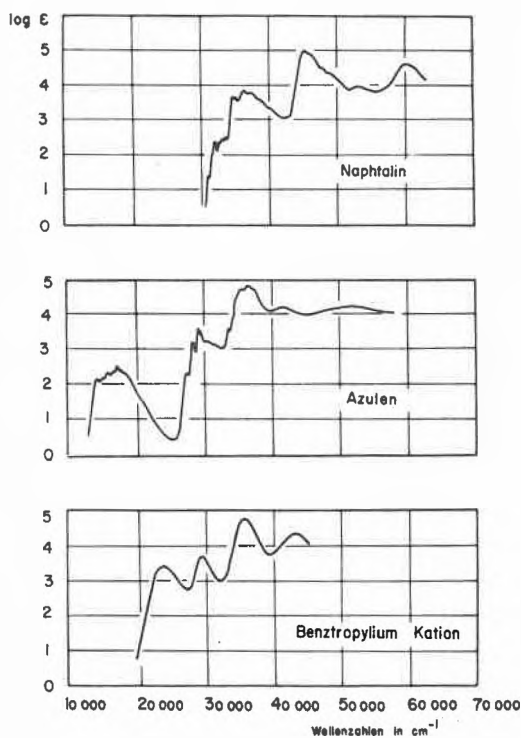


Abb. 10

¹⁷ J. N. MURRELL und H. C. LONGUET-HIGGINS, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 2347.

worauf Einflüsse, die von den Ring überbrückenden Bindungen herrühren, auf dem Weg über eine Störungsrechnung berücksichtigt werden. Wie ein Vergleich der Abbildungen 9 und 10 zeigt, reproduzieren die Resultate der Berechnungen – das gewählte Modell stützend – die beobachteten Daten in befriedigender Weise.

Schließlich erlaubt dieses Modell die in Abb. 11 skizzierte relative Zuordnung derjenigen Banden, die in der Acenreihe und der Reihe der linearen benzologen Tropylium-Kationen beobachtet werden können. Dieser

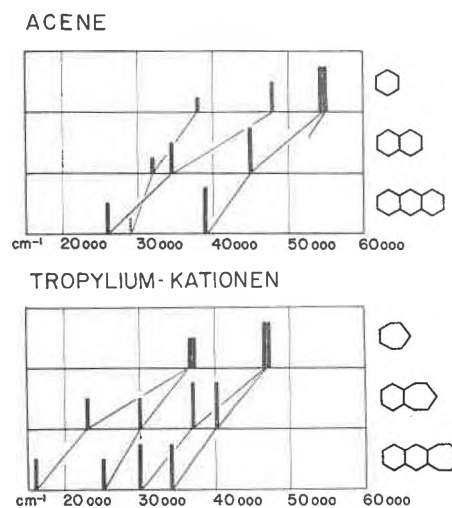


Abb. 11

Zusammenhang liefert dann auch eine Erklärung für die vergleichsweise langwellige Lage der ersten Bande der Tropylium-Kationen. Darauf soll aber in anderem Zusammenhang näher eingegangen werden².