

PARISER-PARR-POPLE-BERECHNUNGEN AN THIOFLUORENON

J. Fabian und A. Mehlhorn

(Institut für Organische Chemie der TU Dresden, DDR)

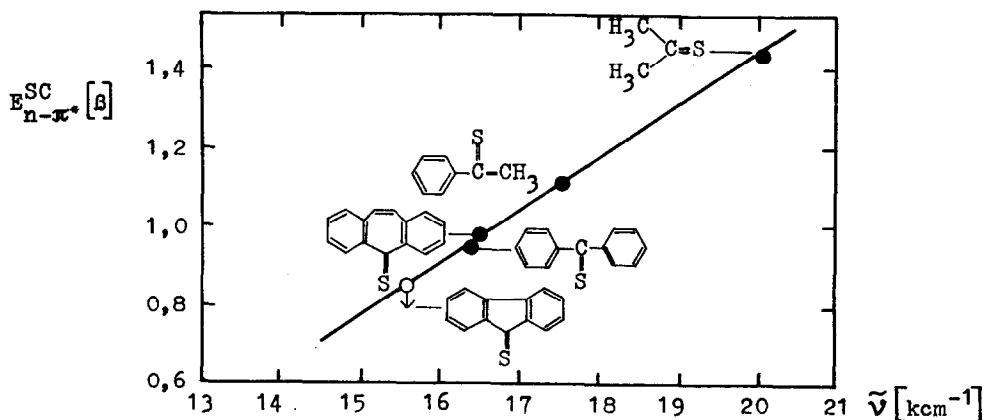
(Received 22 March 1967)

In einer früheren Untersuchung stellten wir fest (1), daß die bisherige Zuordnung der langwelligsten UV-S-Absorption des Thiofluorenons (2) nicht mit dem beobachteten Lösungsmittelleffekt übereinstimmt. Die Bande mittlerer Intensität bei $430 \text{ m}\mu$ verschiebt sich beim Wechsel vom Cyclohexan zum Äthanol oder Acetonitril zu längeren Wellenlängen und ließ damit Zweifel an der Zuordnung als $n-\pi^*$ -Übergang auftreten. Erweiterte Spektralmessungen nach längeren Wellenlängen führten zu einer neuen Absorptionsbande, die durch eine charakteristische negative Solvatochromie weitauß besser mit einem Übergang vorgenannten Typs in Einklang steht (vgl. (3)).

Überzeugende Hinweise brachten auch HMO-SC-Rechnungen nach Janssen und Sandström (4), die die Thiocarbonylbande von Thiofluorenon bei etwa $650 \text{ m}\mu$, also langwelliger als die von Thiobenzophenon, erwarten lassen (vgl. Abb. 1):

ABB. 1

HMO-SC-Berechnungen der Thiocarbonylvorbande



Durchgeführte Pariser-Parr-Pople-Berechnungen (vgl. (5)) mit Repulsionsintegralen nach Mataga (6) zeigen nunmehr eindeutig, daß die Bande bei 430 m μ auf einen schwachen $\pi - \pi^*$ -Übergang zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der ASHMO-LCI- und SCF-LCI-Rechnungen sind in Tab. 1 zusammengestellt und die Resultate der SCF-LCI-Berechnung nach Modell 2 in Abb. 2 dem Experiment gegenübergestellt. Die theoretischen Intensitäten als $\lg \epsilon$ wurden dabei nach $\lg \epsilon = \lg f + 4$ (7) genähert. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten ist befriedigend.

TABELLE 1

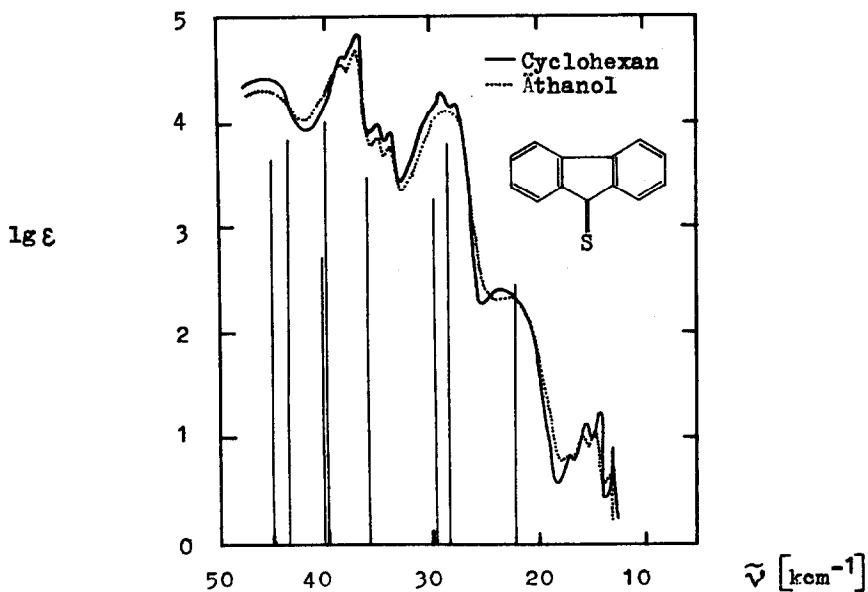
Parameter ^{a)}	Übergangsenergien [km $^{-1}$] (\lg der Oszillatorenstärke)				π -Dipolmoment [D]
	Polarisationsrichtung ^{b)}	ASHMO-LCI ^{c)}	SCF-LCI ^{c)}		
Modell 1: $B_{CS} = 0,9B_{CC}$	⊥	23,92 (-1,43)	23,94	(-1,33)	2,14
		31,06 (-0,27)	30,65	(-0,30)	
	⊥	31,67 (-1,12)	31,21	(-0,97)	
		37,83 (-0,41)	37,66	(-0,38)	
	⊥	40,98 (0,03)	40,29	(0,06)	
		42,25 (-1,37)	42,20	(-1,60)	
	⊥	44,56 (-0,06)	45,18	(-0,20)	
		45,75 (-0,22)	46,01	(-0,29)	
Modell 2: $B_{CS} = 0,7B_{CC}$	⊥	22,57 (-1,67)	21,97	(-1,54)	2,55
		28,82 (-0,14)	28,57	(-0,20)	
	⊥	31,02 (-1,01)	29,76	(-0,79)	
		35,84 (-0,79)	35,97	(-0,54)	
	⊥	40,52 (-0,86)	40,01	(0,00)	
		40,74 (-0,60)	40,44	(-1,27)	
	⊥	42,22 (0,21)	43,44	(-0,14)	
		45,10 (-0,32)	45,15	(-0,36)	

a) $B_{CC} = -2,318\text{ eV}$; $U_C = 11,42\text{ eV}$; $U_S = 12,86\text{ eV}$; $\gamma_{CC} = 10,84\text{ eV}$; $\gamma_{SS} = 9,92\text{ eV}$

b) bezogen auf die Symmetrieachse

c) 17 Konfigurationen

ABB. 2
Absorptionsspektren von Thiofluorenon



Weniger gut ist die Übereinstimmung der π -Dipolmomente (experimentelles Moment in Benzol: 2,87 D, daraus errechnetes π -Moment: 1,28 D (8)). Es ist denkbar, daß das σ -Moment des Thiofluorenons falsch angesetzt wurde, aber auch, daß das verwendete Modell das π -Moment noch nicht richtig erfaßt. Für das letztere Argument spricht die Beobachtung, daß das Dipolmoment des Azulens nach dem gleichen Ansatz um etwa 2 D zu hoch gefunden wird (9).
Das Thiofluorenon wurde nach Angaben von Brosowski (10) hergestellt und nach (11) gereinigt.

LITERATUR

1. J. Fabian, Dissertation TU Dresden 1965.
2. H. Gebauer, Dissertation TH München 1960.
3. J. N. Sidman, Chem. Reviews 58, 689 (1958).
4. M. J. Janssen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 1066 (1960).
M. J. Janssen und J. Sandström, Tetrahedron [London] 20, 2339 (1964).
5. R. G. Parr, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin N. Y. 1964.
6. N. Mataga und K. Nishimoto, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] 13, 140 (1957).
7. J. Koutecky, P. Hochman und J. Michl, J. chem. Physics 40, 2439 (1964).
8. A. Mehlhorn, Dissertation TU Dresden 1967.
vgl. auch J. E. Bloor, Canad. J. Chem. 43, 3026 (1965).
9. A. Mehlhorn und J. Fabian, unveröffentlicht.
10. K.-H. Brosowski, Privatmitteilung.
11. E. Campaigne und W. B. Heid, Jr., J. Amer. chem. Soc. 68, 769 (1946).