

# Struktur und spektrale Eigenschaften des Pentamethinmerocyanins 5-(Dimethylamino)pentadienal in Lösung – Eine kombinierte DFT–SCI–SCRF–Studie

Giselle A. Rosquete <sup>1)</sup> und Jürgen Fabian\*

Dresden, Institut für Organische Chemie, Technische Universität

Eingegangen am 17. Mai 1999 bzw. 12. Juli 1999

Professor Siegfried Dähne zum 70. Geburtstag gewidmet

## Structure and Spectral Properties of the Pentamethine Merocyanine 5-(Dimethylamino)pentadienal in Solution – A Combined DFT–SCI–SCRF Study

**Keywords:** Density functional calculations, Solvatochromism, Solvent effect, Configuration interaction, Electronic excitation

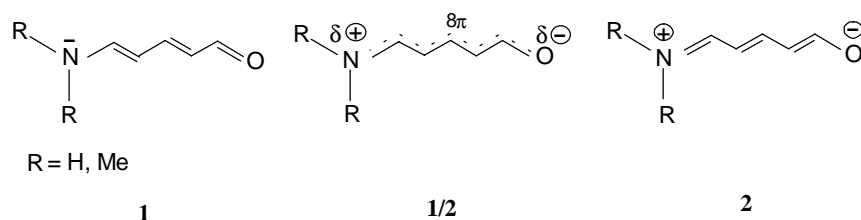
**Abstract.** In order to estimate the solvent effect on molecular structure and on NMR and UV spectral data of 5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal(1) (1, R = Me) the compound was calculated by first-principles methods. Density functional theory was employed for structural optimization with solvent effects simulated by the recently refined COSMO continuum model. According to the calculations the molecular structure of 1 (R = Me) is noticeably affected by polar solvents resulting in a reduced bond length alternation. The relaxation of the molecular geometry in polar solvents is clear-

ly reflected in the calculated <sup>13</sup>C NMR chemical shifts calculated by GIAO-DFT and in the absorption wave numbers of the intense lowest-energy electronic transition calculated by SCI. Although the optimum geometry of the solute molecule in the solvents was calculated the magnitude of the solvatochromic shift is underestimated. The calculated solvatochromic effect in water is enhanced if the specific solvent-solute interactions are considered by addition of one water molecule to 1 (R = Me) in the solvent cavity.

Als Grundchromphore zahlreicher Farbstoffe haben Merocyanine (Meropolymethine) großes Interesse gefunden [1]. Anwendungen der Merocyanine reichen von solvatochromen Farbstoffen bis zu Materialien der nicht-linearen Optik [2, 3]. Im Gegensatz zu den Cyaninen oder Oxonolen sind die Merocyanine ungeladen und haben ungleiche Endgruppen. Die einfachsten kettenförmigen Verbindungen können auch als Polyene verstanden werden, die an einem Kettenende eine Donor- und am anderen Ende eine Acceptorgruppe tragen (push-pull-substituierte Polyene). Auch weisen Merocyanine eine CC-Bindungslängenalternierung (BLA) auf und sind mehr oder weniger polar. Struktur und Ei-

genschaften der Merocyanine werden deshalb durch ein umgebendes polares Medium erheblich beeinflusst. Die Solvatochromie gehört zu den am besten untersuchten Eigenschaften dieser Verbindungsklasse [4].

Dähne und Mitarb. [5–10] gebührt der Verdienst, den Bindungszustand der Polymethine grundlegend untersucht und charakterisiert zu haben. Eine Vielzahl von Strukturdaten wurden durch Kulpe und Dähne ermittelt und geordnet [6]. Ebenso liegen zahlreiche Angaben zu Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln vor [1, 4]. Radeaglia und Dähne berichteten über die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen und beschrieben und interpretierten deren Lösungsmittelabhän-



**Schema 1** Formeln für Pentamethinmerocyanin mit lokalisierten oder delokalisierten Bindungen

<sup>1)</sup> Permanente Adresse: Laboratorio de Química Computacional y Teórica, Facultad de Química, La Habana 10400, Cuba

gigkeit [7, 8]. Die Ergebnisse sprachen dafür, daß sich die durch Bindungsalternierung charakterisierte Elektronenstruktur des Merocyanins (**1**, R = Me) in polaren Lösungsmitteln in Richtung einer polymethinischen Struktur **1/2** mit Bindungsausgleich verschiebt. In Formel **2** mit vollständiger Ladungstrennung hat sich die Bindungslängenalternierung (BLA) von **1** umgekehrt, d.h. anstelle der CC-Doppelbindungen treten CC-Einfachbindungen und umgekehrt.

Bis in jüngste Zeit haben sich theoretische Untersuchungen an Merocyaninen auf Ergebnisse von Berechnungen berufen, die mit parametrischen Methoden erhalten wurden. Das gilt auch für die Diskussion der Solvatochromie der einfachen Kettenmerocyanine [10, 11]. In einer frühen und grundlegenden Arbeit haben Nolte und Dähne die positive Solvatochromie des Pentamethinmerocyanins **1** mit einem Kontinuumsmodell (*microstructural model of solvatochromism*) untersucht [10]. Um Auskunft über den polymethinischen Bindungszustand zu erhalten, berechneten sie auch die Änderung der Struktur von **1** im Lösungsmittel. Bei Modellrechnungen in CNDO/2-Allvalenzelektronennäherung wurde die Elektronenverteilung bei vorgegebener Molekülgeometrie erhalten und die  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregungsenergien mit einer verfeinerten Variante des PPP-Verfahren abgeschätzt. Um den Rechenaufwand zu vermindern, wurde **1** mit einer Aminogruppe anstelle der Dimethylaminogruppe berechnet. Ein Lösungsmittelparameter wurde eingeführt, um die lösungsmittelinduzierte Symmetrisierung der Elektronenstruktur von **1** nach **1/2** zu bewerten und Moleküleigenschaften wie Absorptionswellenlänge und chemische Verschiebung in ihrer Lösungsmittelabhängigkeit zu verstehen. In neueren Berechnungen im statischen elektrischen Feld mit der INDO/1-Methode wurde auch der Wechsel der Elektronenstruktur von Formel **1** nach Formel **2** für ein länger-kettiges Merocyanin simuliert [12]. Die Frage der Veränderung der BLA einfacher und komplexer Merocyanine hat in jüngerer Zeit bei der Untersuchung von nichtlinearen optischen Eigenschaften besonderes theoretisches Interesse gefunden [13, 14]. Die mit Kontinuumsmodellen gefundene partielle Bindungsalternierung von **1** (R = Me) ist durch Berechnungen mit einer QM/MM (*quantum mechanics/molecular mechanics*)-Hybrid-Methode bestätigt worden [11]. Dabei wurde die halbempirische AM1-Methode zur Berechnung des solvatisierten Moleküls **1** (R = Me) herangezogen, während die Solvensmoleküle der Solvathülle im empirischen Kraftfeld statistisch behandelt wurden (Monte-Carlo-Methode).

Heute ist es möglich, zur Untersuchung von Strukturproblemen und von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Methoden der ersten Prinzipien einzusetzen. Solche Untersuchungen werden zwar einfache qualitative Modellebenen zum konzeptionellen Verstehen nicht er-

setzen, können aber zu einer realistischen Bewertung der Modelle und zur willkürfreien Vorhersage der Strukturänderung beitragen. Erste *ab initio* quantenchemische Untersuchungen unter Verwendung von Kontinuumsmodellen haben von der eingeschränkten HF (RHF, *restricted Hartree-Fock*)-Methode Gebrauch gemacht [12, 19]. Die Elektronenkorrelation wird in dieser Methode vernachlässigt. Es zeigte sich, daß ein partieller Ausgleich der meropolymethinischen Bindungslängenalternierung eintritt, dessen Ausmaß aber nicht einheitlich bewertet wurde.

In dieser Studie wird die optimale Molekülstruktur ohne und mit Lösungsmittel mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT, *density functional theory*) berechnet. Diese Methode berücksichtigt partiell die Elektronenkorrelation. Sie liefert bessere Ergebnisse als die RHF-Methode und ist rechnerisch weniger aufwendig als die Methoden der post-RHF *ab initio* Quantenchemie, wie beispielsweise die MP2-Methode. In dieser Untersuchung wurde der Einfluß des Lösungsmittels auf die Molekülstruktur und auf die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen im Grundzustand und auf die erste intensive Elektronenanregung im UV-Bereich aus dem Grundzustand berechnet. Hierzu wird die Molekülstruktur von **1** (R = Me) im selbstkonsistenten Reaktionsfeld des Lösungsmittels (SCRF, *self-consistent reaction field*) optimiert. Die DFT-SCRF-optimierten Geometrien wurden dann zur Berechnung der spektralen Moleküleigenschaften verwendet. Da die Relaxation des Moleküls in den Berechnungen entweder vernachlässigt oder berücksichtigt werden kann, läßt sich prüfen, inwieweit **1** (R = Me) im polaren Medium einen stärkeren Polymethincharakter annimmt und welche Bedeutung eine Strukturänderung auf die Moleküleigenschaften hat. Zur Berechnung der Elektronenübergänge wird die vollständige Konfigurationswechselwirkung aller einfach-angeregter Konfigurationen (SCI, *single excitation configuration interaction*) auf *ab initio* Niveau herangezogen, die auch im Reaktionsfeld des Lösungsmittels anwendbar ist. Über die Anwendung einer ähnlichen kombinierten SCI-SCRF-Methode ist kürzlich mit der Untersuchung zweier mehrfach substituierter Ethene berichtet worden [15].

### Zu den theoretischen Modellen

Alle theoretischen Untersuchungen bauen auf der Molekülgeometrie des Grundzustands auf, die mit der Hohenberg-Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B3LYP-Austausch-Korrelations-Funktional erhalten wurden [16, 17]. Die Güte dieses Modells zur Geometrieberechnung von Verbindungen mit Elementen der ersten langen Periode des Periodensystems der Elemente und dessen Überlegenheit gegenüber der

einfachsten post-Hartree–Fock-Methode ist überzeugend belegt worden [18]. Der in dieser Studie verwendete DZ-Valenz-Basisatz 6-31+G(d,p) sichert eine ausreichende Flexibilität der Basisfunktionen bei der Berechnung der Molekül- und Elektronenstruktur. Die berechneten Übergangsenergien hängen von der Geometrie des Moleküls im Lösungsmittel ab. Der Lösungsmittelfekt wurde in einer als COSMO (*conductor-like solvation model*) bekannte Näherung berechnet, bei der das Solvens-Reaktionsfeld (SCRF) auf quantenmechanischer Grundlage mit Hilfe scheinbarer Reaktionsladungen definiert ist, die auf der Hohlraumoberfläche verteilt sind. Die Grenzbedingung für einen Ausgleich des elektrostatischen Potentials auf der Oberfläche wird als Wechselwirkung des Moleküls mit einem Metall beschrieben. Wie die elektrostatischen Modelle erlaubt COSMO die Berechnung der spektralen Anregung der Moleküle im Solvens-Reaktionsfeld. Die Geometrie des im Lösungsmittel relaxierten Moleküls wurde dann in SCI-Einzelpunktsrechnungen (*single point calculations*) zur Berechnung der elektronischen Anregung im Lösungsmittelkäfig verwendet. Die berechneten Übergangsenergien sind die der vertikalen Elektronenanregung. Für die Untersuchungen wurden die Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff ( $\epsilon = 2.23$ ), Dimethylsulfoxid (DMSO) ( $\epsilon = 46.45$ ) und Wasser ( $\epsilon = 78.30$ ) ausgewählt.

Die als GIAO (*gauche including atomic orbitals*) bekannte Methode zur Berechnung der chemischen Verschiebung ist eine Alternative zur bewährten IGLO (*individual gauge for localized orbitals*)-Methode [21]. GIAO-Berechnungen sind mit gutem Erfolg im Rahmen des DFT-Formalismus durchgeführt worden. Bei den Berechnungen wurde der in der Literatur empfohlene erweiterte Gaussian-Basisatz 6-311+G(2d,p) verwendet [22]. Die chemischen Verschiebung in den verschiedenen Lösungsmitteln sollte von der DFT-SCRF-Geometrie abhängig sein.

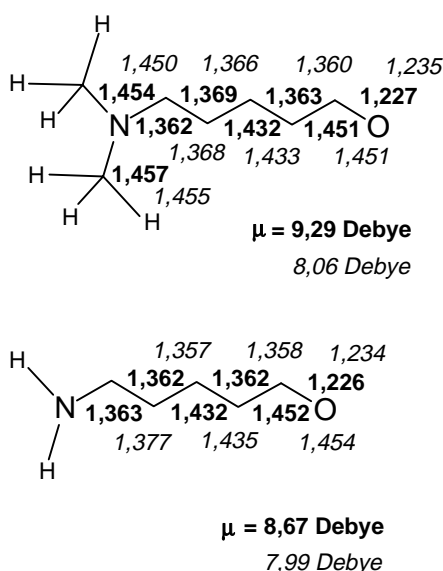
Das einfachste Modell zur Berechnung der elektronischen Anregung besteht in einer Linearkombination aller einfach-angeregten Konfigurationen, die sich aus den Molekülorbitalen der Hartree–Fock-Berechnung ergeben (SCI) [23]. Im Gegensatz zu Lit. [17] wurde bei den SCI–SCRF-Berechnungen die eingeschränkte HF (RHF)-Methode verwendet, welche spin-saubere Singulettzustände liefert. Es ist bekannt, daß die SCI-Methode zu große Übergangsenergien (zu kleine Absorptionswellenlängen) und zu große Oszillatorenstärken liefert. Für diese Berechnungen ist ein relativ kleiner Basisatz ausreichend (in dieser Studie wiederum 6-31+G(d,p)).

Zur Charakterisierung der Ladungs- und Bindungsverhältnisse in Grund- und Anregungszuständen wurde die Weinholdsche NBO (*natural bond orbital*)-Analyse und die darauf aufbauende “Natürliche Resonanztheorie” (NRT, *natural resonance theory*) herangezogen

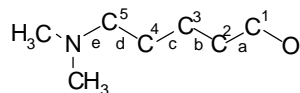
[21]. Die NBO-Analyse ist auch für Anregungszustände anwendbar. Bei erweiterten Basissätzen ist die NBO-Populationsanalyse der Mullikenschen Analyse vorzuziehen. Die NBO- und SCRF-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 94 durchgeführt [25]. Dazu wurden die Programme NBO 4.0 [26] und COSMO [27] in GAUSSIAN 94 implementiert. Zum Vergleich wurde die elektronische Anregungsenergie auch mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (*time-dependent density functional theory*) [28, 29] berechnet.

### Molekül- und Elektronenstruktur

Die mit DFT/6-31+G(d,p) berechneten Bindungslängen von **1** (R = Me), und zum Vergleich auch die von **1** (R = H), wurden in Abb.1 zusammengestellt. Die Ergebnisse von *ab initio* Berechnungen (MP2) sind mit kursiver Schrift angegeben. Die DFT-Geometrien entsprechen weitgehend den MP2-Geometrien. Wie in früheren Berechnungen mit halbempirischen Methoden wird eine charakteristische CC-Bindungslängenalternierung gefunden (Abb.1, Tab.1). Im Gegensatz zu **1** (R = H) liegen die Hauptatome von **1** (R = Me) nur annähernd in einer Ebene, und das Stickstoffatom ist leicht aus der Ebene gerückt. Der Aminostickstoff in **1** (R = Me) ist schwach pyramidalisiert. Die Methylgruppen von **1** nehmen keine streng gestaffelte Anordnung ein. Die Aminogruppe im 5-Aminopentadienal (**1**, R = H) ist dagegen planar. Die Frequenzanalyse der Merocyanine



**Abb. 1** Ausgewählte Bindungslängen von 5-(Dimethylamino)pentadienal (**1**, R = Me) und 5-Aminopentadienal (**1**, R = H) und Dipolmomente im Grundzustand, die mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) oder mit der *ab initio* MP2-Störungstheorie berechnet wurden (in kursiv)

**Tab. 1** CN- und CC-Bindungslängen der Kette und CC-Bindungslängenalternierung (BLA) von **1** (R = Me) in Å in DFT-SCRF-Optimumsgeometrien.

	COSMO/DFT					AM1/MC <sup>a)</sup>				
	a	b	c	d	BLA	a	b	c	d	BLA
ohne LM	1,451	1,363	1,432	1,369	0,075	1,461	1,347	1,436	1,363	0,094
CCl <sub>4</sub>	1,443	1,367	1,425	1,373	0,064	1,462	1,349	1,438	1,365	0,093
DMSO	1,433	1,374	1,417	1,380	0,048	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O	1,427	1,379	1,413	1,385	0,038	1,438	1,363	1,421	1,381	0,058
H <sub>2</sub> O (SM)	1,418	1,383	1,409	1,388	0,028	–	–	–	–	–

<sup>a)</sup> QM/MM Hybridmethode mit Berechnung der Lösungsmittelhülle nach der Monte Carlo Methode [11]

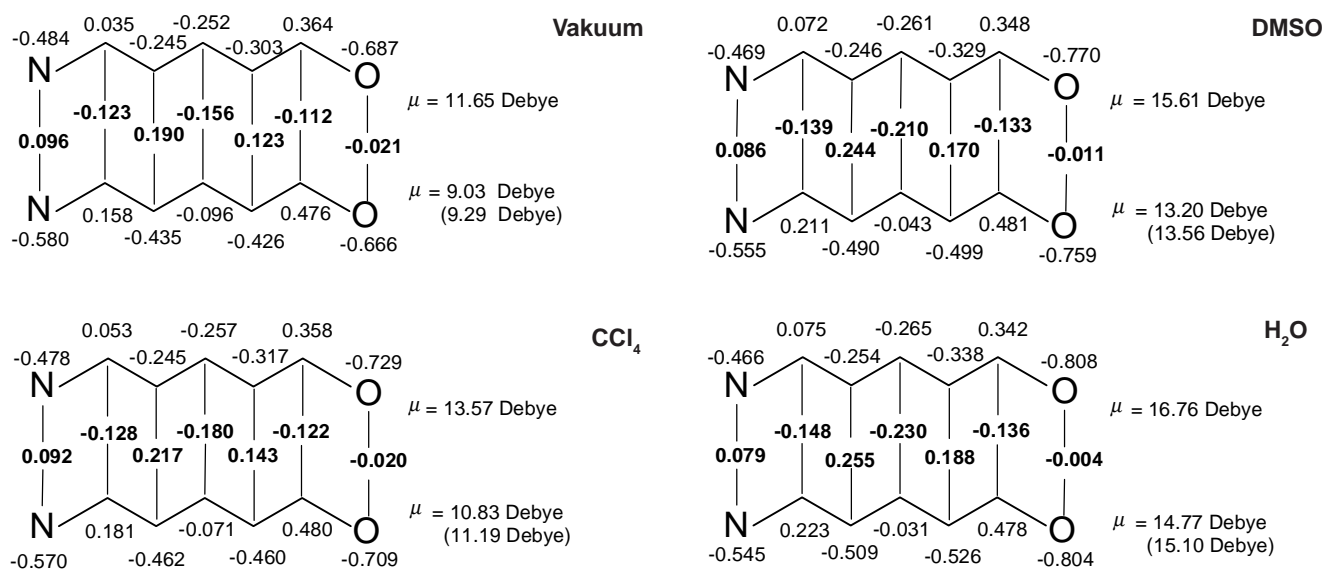
bestätigt, daß die gefundenen Molekülstrukturen stationäre Punkte der Energiefläche sind. Nach weiteren möglichen Konformeren von **1** (R = Me) wurde nicht gesucht. Die prinzipiell gleichen Konformere wie in den vorgenannten Berechnungen werden auch mit halbempirischen NDDO-Modellen (MNDO, AM1 und PM3) erhalten.

Definiert man die Bindungslängenalternierung (BLA) der Merocyanine als Mittel der Differenzen zwischen den CC-Bindungslängen von Einfachbindungs- und Doppelbindungscharakter, dann ergibt sich für **1** (R = Me) nach der DFT-Berechnung ein BLA-Wert von 0,075 und nach der MP2-Berechnung von 0,079. Die BLA für *trans*-Butadien liegt in gleicher DFT-Näherung bei 0,115, also bei einem wesentlich größeren Wert. Ein Vergleich zeigt, daß Methylsubstitution am Stickstoff in **1** (R = Me) die BLA gegenüber der unsubstituierten Verbindung (**1**, R = H) nur wenig ändert. Bei Berechnungen in parametrisierten Allvalenzelektronennäherungen wird eine relativ große Bindungslängenalternierung erhalten, die für **1** (R = Me) mit etwa 0,1 fast polyenisch ist (MNDO: 0,112; AM1 0,097 und PM3: 0,115). Die Gasphasenmolekülgeometrie von **1** liegt zur kritischen Prüfung der geometrischen Parameter der verschiedenen Modellrechnungen leider nicht vor. Für 5-Morpholinopentadienal, einer mit **1** verwandten Verbindung, wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt [30]. Der aus den experimentellen Bindungslängen berechnete BLA-Wert von 0,063 ist relativ klein. Er wird sicher auch durch die Wirkung der Kristallkräfte auf die Molekülstruktur verändert.

### Relaxation des Moleküls im Lösungsmittel

Das für das ungestörte Molekül berechnete Konformer bleibt zwar bei Optimierung im Lösungsmittel erhalten, jedoch deutet sich für die Stickstoffgruppe eine Einbnung an, die zur Reduzierung der BLA beiträgt. Die Doppelbindungen sind in polaren Lösungsmitteln länger und die Einfachbindungen kürzer als im freien Mo-

lekül (Tab.1). Die Änderung der CC-Bindungslängen ohne und mit Lösungsmittel (Wasser) liegt im Mittel bei  $\pm 0.019\text{Å}$ . Die in polaren Lösungsmitteln wie DMSO und Wasser vorliegende Struktur hat sich gegenüber der ungestörten Struktur deutlich in Richtung Bindungsausgleich (**1/2**) verändert. Die stärkere Delokalisierung des konjugierten Bindungssystems gibt sich zudem im Dipolmoment und in der Ladungsverteilung zu erkennen. Für das isolierte Molekül der Verbindung **1** (R = Me) wurde das Dipolmoment bei 9 Debye (DFT) bzw. bei 8 Debye (MP2) berechnet. Experimentell wurde für **1** (R = Me) in Benzol ein Dipolmoment von 7,67 Debye gemessen [31]. Wie aus den Daten in Abb. 2 hervorgeht, steigt das Dipolmoment beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln um mehrere Debye an. Auch nimmt das Dipolmoment beim Übergang von Grund- zum energieärmsten  $\pi\pi^*$ -Anregungszustand in allen Lösungsmitteln zu (vgl. Abb.2). Zum Vergleich wurden den Dipolmomenten der in SCI-Näherung berechneten Anregungszustände die RHF-Grundzustands-Dipolmomente gegenübergestellt. Die nach DFT berechneten Dipolmomente wurden in Klammer angegeben. Die RHF- und DFT-Dipolmomente unterscheiden sich nur wenig. Mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff < DMSO < Wasser) fallen die Atomladungen am Stickstoff, während der negativen Ladungen am Sauerstoff ansteigen (vgl. Abb. 2). Zugleich wird die Ladungsalternierung entlang der Polymethinkette erhöht. Andererseits vermindert sich die Bindungsalternierung mit wachsender Polarität des Lösungsmittels (vgl. Tab.1). In Dähne's Charakteristik der Polymethinstruktur bedeutet das eine Zunahme des Polymethincharakters. Analysiert man die berechnete Dichtematrix des Grundzustands mit Hilfe von NRT nach den relevanten Lewisstrukturen zur Grundzustandsbeschreibung, so ergibt sich ein Anteil der neutralen Struktur vom Typ **1** (R = Me) zu 47%. Der Rest besteht aus zahlreichen Lewis-Strukturen mit Ladungstrennung. In Lösungsmitteln wie Wasser oder Acetonitril vermindert sich der Anteil der ungeladenen Resonanzstruktur von 47% auf etwa 40% zugunsten der



**Abb. 2** Änderung der Ladungsverteilung und des Dipolmoments bei der spektralen Anregung ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) mit und ohne Lösungsmittel ("Vakuum") nach RHF-SCRF (Grundzustand, jeweils untere Werte) bzw. SCI-SCRF (Anregungszustand, jeweils obere Werte). Zum Vergleich wurden die DFT-Grundzustands-Dipolmomente in Klammern angegeben. Die angegebenen Atomladungen im Grund- und im energieärmsten  $\pi\pi^*$ -Anregungszustand wurden durch NBO-Analysen erhalten.

**Tab. 2** Mit DFT-SCRF-Optimumsgeometrien in verschiedenen Lösungsmitteln nach GIAO-DFT berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen von **1** (R = Me) in ppm (zur Numerierung siehe Formel in Tab.1).

	Theorie					Experiment <sup>a)</sup>				
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
$\delta(^{13}\text{C})$										
ohne LM	195,9	129,7	158,1	105,4	153,7	–	–	–	–	–
CCl <sub>4</sub>	196,6	128,5	158,9	104,5	153,4	190,7	119,7	156,2	97,3	152,9
DMSO	197,6	127,1	160,3	103,4	153,6	191,1	118,6	157,7	97,3	154,6
H <sub>2</sub> O	198,9	126,9	161,2	103,8	153,9	192,3	115,3	163,4	99,5	158,7
$\delta(^1\text{H})$										
ohne LM	9,27	5,38	6,32	4,84	6,04	9,37	5,81	7,17	5,24	6,85

<sup>a)</sup>  $\delta(^{13}\text{C})$  in [8a], Korrektur der Zuordnung nach Lit [8b,c];  $\delta(^1\text{H})$  in CDCl<sub>3</sub> [7]

polarer Strukturen. Das oft benutzte Bild von einer Änderung der Elektronenstruktur durch eine Veränderung der Gewichte der anteiligen Resonanzstrukturen ist also prinzipiell gerechtfertigt. Weder die Änderung der Molekülgeometrie noch der Elektronenverteilung in polaren Lösungsmitteln sind aber groß genug, von einer Ausbildung des ideal polymethinischen Zustands im Sinne von **1/2** zu sprechen.

### Lösungsmittelleffekt auf die $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von **1** wurden in GIAO-DFT-Näherung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. In der Literatur wurden für die berechneten  $^1\text{H}$ -NMR- und

$^{13}\text{C}$ -NMR chemischen Verschiebungen Standardabweichungen von etwa 0,3 bzw. 9 ppm angegeben. Nach Tab. 2 werden die  $\delta(^1\text{H})$ -Verschiebungen zu klein und die  $\delta(^{13}\text{C})$ -Verschiebungen zu groß berechnet. In dieser Untersuchung sind die Änderungen der chemischen Verschiebungen von größerem Interesse als die Absolutwerte. Da die lösungsmittelabhängige Änderung für  $\delta(^{13}\text{C})$  stärker ist als für  $\delta(^1\text{H})$ , sind in Tab. 2 nur die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen in den verschiedenen Lösungsmitteln angegeben. Da die Zuordnung der chemischen Verschiebungen später korrigiert wurden [8b,c], unterscheiden sich die experimentellen Werte von den Angaben in Lit. [7]. Die chemischen Verschiebungen der Stellungen 3 und 5 wurden vertauscht. Die berechneten chemischen Verschiebungen stehen nach der Vertauschung auch besser mit dem Experiment im Einklang. Obwohl der nach GIAO-DFT berechnete

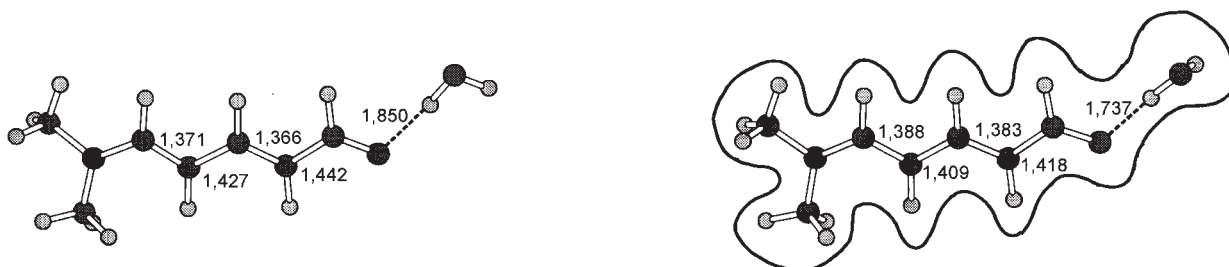
Lösungsmittelleffekt auf die chemischen Verschiebungen nur die lösungsmittelabhängigen SCRF-Optimumsgeometrien berücksichtigt, wird die Änderung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Verschiebungen in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels qualitativ richtig wiedergegeben. Nur der für die Methingruppe 4 berechnete Lösungsmittelleffekt der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Verschiebung verhält sich anders als im Experiment. Auch bei einer früheren Analyse der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung als Funktion eines Lösungsmittelpolaritätsparameters nahm diese Methingruppe eine Sonderstellung ein [8a].

### Solvatochromie-Effekte

Bei früheren Untersuchungen wurde offenbar davon ausgegangen, daß die erste Absorptionsbande von **1** (R = Me) ausschließlich einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist. Nach den hier durchgeführten nichtempirische Berechnungen ist das nicht der Fall. Der schwache  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang von **1** (R = Me) wird nach SCI bei  $39\,600\text{ cm}^{-1}$  und der intensive  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei  $40\,600\text{ cm}^{-1}$  berechnet. Beide Übergänge liegen also im gleichen Spektralbereich. Dabei gilt allerdings bei der nicht-planaren Struktur von **1** (R = Me) die Klassifizierung nach in  $\pi \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$  nicht streng. Gegenüber dem Maximum der experimentell gemessenen längst-

welligen Bande von  $33\,200\text{ cm}^{-1}$  in *n*-Hexan [9] ist die berechnete Übergangsenergie wie erwartet viel zu groß.

Um die Natur und Lage der Übergänge zu prüfen, wurde die Berechnung der spektralen Anregung von **1** (R = Me) mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des Funktionals und Basissatzes B3LYP/6-31+G(d) wiederholt. Die Berechnung lieferte für die energieärmsten spektralen Übergänge prinzipiell die gleiche Sequenz wie SCI. Mit  $28\,500\text{ cm}^{-1}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ) und  $33\,300\text{ cm}^{-1}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) liegen hier die berechneten Übergangsenergien im experimentellen Absorptionsbereich. Aufgrund der großen Intensitätsunterschiede der beiden Übergänge ist es aber gerechtfertigt, die Solvatochromie im wesentlichen auf die intensive Absorption des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zurückzuführen, wie es in früheren Auswertung experimenteller Ergebnisse auch geschehen ist. Im Lösungsmittel wird infolge der Blauverschiebung des  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges und der gegenläufigen Rotverschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges der letztgenannte intensive Übergang zum energieärmsten. Die Ergebnisse der mit dem Kontinuumsmodell durchgeführten SCI-Berechnungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Obwohl die Bindungslängenalternierung im verwendeten Lösungsmittelmodell stark reduziert ist, fällt die berechnete positive Solvatochromie erheblich kleiner aus als im Experiment. Mit anderen Worten, die SCI-Methode liefert nicht nur zu große Anregungsener-



**Abb. 3** Geometrie-optimierte Strukturen eines Supermoleküls bestehend aus **1** (R = Me) und einem Wassermolekül berechnet ohne (obere Formel) und mit  $\text{H}_2\text{O}$  (untere Formel) im Lösungsmittelkäfig (DFT-SCRF-Methode)

**Tab. 3** Mit der SCI-Methode berechnete Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  und Oszillatorenstärken  $f$  der energieärmsten intensiven Elektronenübergänge von **1** (R = Me) und Rotverschiebung  $\Delta\tilde{\nu}$  gegenüber  $\text{CCl}_4$  in  $\text{cm}^{-1}$  mit DFT-SCRF-Optimumsgeometrien.

$\tilde{\nu}$	COSMO/DFT ohne Geometrieoptimierung im Lösungsmittel		COSMO/DFT mit DFT-SCRF Optimierungs- geometrien			Experiment <sup>a)</sup>			
	$\Delta\tilde{\nu}$	$f$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$f$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$f$	
$\text{CCl}_4$	40172	–	1,48	39706	–	1,50	28944	–	0,72
DMSO	39667	505	1,49	38757	949 <sup>b)</sup>	1,53	27174	1770	0,80
$\text{H}_2\text{O}$	39435	737	1,49	38218	1488	1,53	26144	2800	0,97
$\text{H}_2\text{O}$ <sup>c)</sup>	–	–	–	37766	1940	1,58			

<sup>a)</sup> aus [9]. <sup>b)</sup> Bei Berechnung des Lösungsmittelleffekts unter alleiniger Berücksichtigung der optimalen Geometrie (SCRF-COSMO-DFT-Optimumsgeometrie) ergibt sich beim Übergang von  $\text{CCl}_4$  zu DMSO eine Rotverschiebung von nur  $508\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>c)</sup> In dieser Modell-Berechnung wurde ein molekularer Komplex zwischen **1** (R = Me) und einem Wassermolekül in die Wasser-Solvathülle eingeschlossen (vgl. Abb. 3) und die Geometrie optimiert.

ergien, sondern auch zu kleine lösungsmittelinduzierte spektrale Verschiebungen. Eine Rotverschiebung wird auch erhalten, wenn bei SCI-Berechnungen die Geometrien vorher nicht optimiert oder wenn bei SCI-Berechnungen die SCRF-DFT-optimierten Geometrien ohne Reaktionsfeld berechnet wurden. Aber diese Rotverschiebung ist im letztgenannten Fall nur etwa halb so groß wie bei SCI-Berechnung im Reaktionsfeld. Eine gegenüber dem Experiment auffallend kleine Verschiebung wurde für Wasser gefunden. Wasser ist zu einer spezifischen Wechselwirkung mit dem Pentamethinmerocyanin **1** (R = Me) durch Wasserstoffbrückenbindung am Sauerstoff befähigt (Abb. 3). Durch Einschluß eines Wassermoleküls in den Lösungsmittelkäfig wurde der spezifischen Wechselwirkung partiell Rechnung getragen. Dieses Modell führt, wie in Tab. 3 gezeigt wird, zu einer Rotverschiebung von etwa  $1900\text{ cm}^{-1}$  relativ zu Tetrachlorkohlenstoff gegenüber  $2800\text{ cm}^{-1}$  im Experiment. Das eingangs erwähnte hybride QM/MM-Supermolekül-Modell von Gao und Alhambra lieferte eine Rotverschiebung von etwa  $2200\text{ cm}^{-1}$  [12].

### Zusammenfassung

Die nun leichter handhabbaren quantenchemischen Methoden der ersten Prinzipien, zu denen die auf der Schrödinger-Gleichung aufbauenden *ab initio* Methoden wie die Methoden oder Dichtefunktionaltheorie gehören, erlauben heute, organische Verbindungen willkürfrei zu berechnen. Bei der Berechnung der Struktur ohne und mit Lösungsmittelhülle wurde die Dichtefunktionaltheorie verwendet. Ausgehend von DFT-Optimumsgeometrien wurden Solvatochromie mit der SCI-Methode berechnet, d.h. mit einer Konfigurationswechselwirkung einfach-angeregter Konfigurationen. Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen frühere qualitative Abschätzungen nach halbempirischen Modellberechnungen, nach denen eine positive Solvatochromie beim Wechsel von nicht-polaren zu polaren Lösungsmitteln sowohl durch eine Stabilisierung des Dipoles im  $\pi\pi^*$ -angeregten Zustand als durch eine Verminderung der Bindungslängenalternierung bedingt ist. Der Nachweis wird durch Berechnungen im selbstkonsistenten Reaktionsfeld des Lösungsmittel unter Einschluß der Geometrieoptimierung möglich. Die Strukturänderung des Pentamethinmerocyanins **1** (R = Me) im polaren Lösungsmittel ist zwar stärker als sie früher nach halbempirischen Berechnungen erwartet wurde, bleibt aber weit von der Struktur eines idealen Pentamethins entfernt. Der Effekt ist groß genug, die charakteristische Abhängigkeit der chemischen Verschiebung mit der Polarität des Lösungsmittels zu zeigen. Der starke Lösungsmittelleffekt des Wassers wird im Lösungsmittelkontinuum nicht erfaßt, kann aber durch ein Hybridmodell zwischen Kontinuumsmodell und Supermolekül-näherung besser

abgeschätzt werden. Dabei wurde neben dem Chromophor ein Wassermolekül in optimaler Lage in den Lösungsmittelkäfig eingeschlossen. Die als positive Solvatochromie bekannte Rotverschiebung beim Wechsel von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln wird zu klein berechnet. Die Berechnung der spektralen Anregung mußte sich auf die konventionelle *ab initio* Methode der Konfigurationswechselwirkung einfach-angeregter Konfigurationen beschränken, bei der im Vergleich zum dem Experiment zu große spektrale Anregungsenergien erhalten werden. Erste Berechnungen mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie führten zwar zu besseren Anregungsenergien, der solvatochrome Effekt wird aber mit dem gleichen Solvens-Reaktionsfeld ebenfalls zu klein berechnet.

Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. M. Cossi (Napoli) hat uns freundlicherweise bei der Wahl und Anwendung der Lösungsmittelmodelle beraten. Herrn Prof. R. Radeaglia (Berlin) sind wir für die kritische Durchsicht des Manuskripts und wichtige Hinweise besonders verbunden.

### Literatur

- [1] J. Fabian, H. Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, Theoretical Treatment und Empirical Rules, Springer Verlag, Berlin 1980; N. N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, Polymethine Dyes, Structure and Properties, Ochridski University Press, Sofia 1991, dort ältere Literatur
- [2] H. Zollinger, Color Chemistry, VCH, Weinheim 1991; p. 392ff
- [3] J. Abe, Y. Shirai, J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 4705; F. Pan, M. S. Wong, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Günter, J. Am. Chem. Soc. **1996**, *118*, 6315
- [4] C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1990; C. Reichardt, Chem. Rev. **1996**, *94*, 2319
- [5] G. Bach, S. Dähne in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol. IVB, Chapt. 15, Heterocyclic Compounds, 2. Suppl. 2nd Edition, (Ed. M. Sainsbury), Elsevier, Amsterdam 1997; S. Dähne, Chimia **1991**, *45*, 288; dort ältere Literatur
- [6] S. Dähne, S. Kulpe, Structural Principles of Unsaturated Compounds, Abh. Akad. Wissenschaften DDR, Abt. Math. Naturw. Techn., Akademie-Verlag, Berlin 1977
- [7] R. Radeaglia, S. Dähne, J. Mol. Structure **1970**, *5*, 399
- [8] a) R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte, S. Dähne, Org. Magn. Resonance **1972**, *4*, 571; b) R. Radeaglia, J. Prakt. Chem. **1973**, *315*, 1121; c) die korrigierte Zuordnung wird auch durch 2D-heterokorrelierte NMR-Spektroskopie gestützt: R. Radeaglia, Privatmitteilung 1999
- [9] S. Dähne, F. Schob, K.-D. Nolte, Z. Chem. **1973**, *13*, 471
- [10] K.-D. Nolte, S. Dähne, Adv. Mol. Relax. Interact. Proc. **1977**, *10*, 299
- [11] J. Gao, C. Alhambra, J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 2962
- [12] I. D. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, J. Phys. Chem. **1996**, *100*, 9714
- [13] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, C. B. Gorman, S.

- Gilmour, S. L. Biddle, G. Bourhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2524; F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703; S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, *265*, 632
- [14] D. Lu, G. Chen, J. W. Perry, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10679
- [15] M. A. Smith, P. G. Jasien, *J. Mol. Structure (THEOCHEM)* **1998**, *429*, 131
- [16] C.-H. Hun, D. P. Chong in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Ed. P. v. Ragué Schleyer), Vol. 1, J. Wiley, New York 1998, p. 664 f.; dort ältere Literatur
- [17] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974, dort ältere Literatur
- [18] B. Ma, J.-H. Lii, H. F. Schaefer III, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8763
- [19] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8834
- [20] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404
- [21] J. Gauss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1001; D. B. Chesnut in *Reviews of Computational Chemistry* (Eds. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Vol. 8, VCH Publishers Inc., New York 1996, p. 245 f.; dort ältere Literatur
- [22] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497
- [23] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135; J. F. Stanton, J. Gauss, N. Ishikawa, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4160
- [24] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593; E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 610; E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628
- [25] Gaussian 94, Revision B. 2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA 1995
- [26] Programmpaket NBO 4.0, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. A. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison 1996
- [27] Modifizierte Links L502 und L710 in GAUSSIAN 94 mit IOP(5/40 = 2100,5/49 = -n) für SCRF = COSMO, mit n zur Spezifizierung des Lösungsmittels, M. Cossi, Privatmitteilung 1998. Verwendung von UAHF-Radien
- [28] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218
- [29] Gaussian 98, Revision A.5, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 1998
- [30] S. Kulpe, B. Schulz, *Kristall und Technik*, **1976**, *11*, 707, zitiert nach Lit. [6]
- [31] M. H. Hutchinson, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4382

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. J. Fabian  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Dresden  
Mommssenstr. 13  
D-01062 Dresden  
FAX : Internat. Code (0) 351 463 7030  
e-mail: fabian@coch01.chm.tu-dresden.de