

Theoretische Untersuchungen zum Absorptions- und Fluoreszenzverhalten cyanosubstituierter 2-Aminopyridine

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Spektroskopie und Theoretische Organische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 10. Februar 1981. Angenommen 7. April 1981)

Theoretical Investigations on the Absorption and Fluorescence of Cyano-substituted 2-Aminopyridines

The influence of the cyano groups on the absorption and fluorescence of 2-aminopyridins is discussed on the basis of molecular subunits. An analysis of the results of *PPP* calculations by the pars orbital method, similarity measure and configurational analysis shows that the effect of the cyano-group in position 4 is due to charge transfer interaction.

(*Keywords: Cyano-substituted 2-aminopyridines; Molecular fragments; PPP-calculations*)

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde über Synthese und spektroskopische Eigenschaften von cyanosubstituierten 2-Aminopyridinen berichtet und der Einfluß der Nitrilgruppen auf die Lage der Absorptions- und Emissionsbanden im Sinne einer Donator—Akzeptor-Wechselwirkung diskutiert. Als besonders ausgeprägt erwies sich dabei der Effekt einer Nitrilgruppe in Stellung 4 des Pyridinringes, die eine bathochrome Verschiebung der längstwelligigen Absorptionsbande um etwa 50 nm gegenüber der in Stellung 4 unsubstituierten Verbindung bewirkt.

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit sich das Konzept einer Beschreibung von Molekülen durch molekulare Untereinheiten auf die Verbindungen dieser Substanzklasse übertragen läßt. Des weiteren soll versucht werden, mit Hilfe dieses Konzeptes eine Erklärung für die charakteristischen Unterschiede im Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der in Stellung 4 substituierten bzw. unsubstituierten 2-Aminopyridine zu geben. Im Hinblick auf diese Ziel-

setzung wurden entsprechende Modellrechnungen im Rahmen des PPP-Verfahrens^{2, 3} an 2,6-Diamino-3,5-dicyanopyridin (**1**) sowie 2,6-Diamino-3,4,5-tricyanopyridin (**2**) durchgeführt und die erhaltenen Resultate einer Analyse mittels der drei nachstehend angeführten Verfahren unterworfen:

- (1) Pars-Orbitalmethode⁴
- (2) Ähnlichkeitsmaßzahl⁵
- (3) Konfigurationsanalyse⁶

Rechenergebnisse

Die nach den drei erwähnten Verfahren erhaltenen Lokalisierungsindices [Signifikanzindex W nach Methode (1), s -Wert nach Methode (2) und r_M -Werte nach Methode (3)], die eine Maßzahl für die Güte einer Beschreibung des gesamten π -Systems durch molekulare Unter-einheiten darstellen, sind für einige der untersuchten Zerlegungen in Tabelle 1 zusammengestellt (bezüglich der Numerierung der einzelnen Zerlegungen vgl. Abb. 1).

Absorptionsverhalten

Auf Grund der in Tabelle 1 angeführten Werte lassen sich die folgenden Punkte erkennen:

- a) Zerlegungen mit intakter 2,6-Diaminostruktur sind durch deutlich höhere Werte der einzelnen Lokalisierungsindices charakterisiert;
- b) wie ein Vergleich der Zerlegungen III—VII zeigt, scheint die 2,6-Diamino-3,5-dicyanopyridinstruktur ein weitgehend eigenständiges π -Elektronensystem darzustellen;
- c) aus einer Betrachtung der durch die höchsten Werte der Lokalisierungsindices charakterisierten Zerlegung VII von Verbindung **2** können die Unterschiede im Absorptionsverhalten der beiden Verbindungen **1** und **2** erklärt werden.

ad a)

Die wesentlich höheren Werte der drei Lokalisierungsindices für die Zerlegungen III—VII gegenüber denjenigen von I und II weisen auf eine erheblich vollständigere Beschreibungsmöglichkeit des gesamten π -Elektronensystems durch die den Zerlegungen III—VII zugrunde liegenden Teilsysteme hin. Die geringe Signifikanz der Zerlegungen I und II zeigt sich besonders deutlich an den entsprechenden r_M -Werten, die beträchtlich unter den Werten ($\geq 0,95$ für den Grundzustand, $\geq 0,80$ für angeregte Zustände⁷) liegen, für die noch eine sinnvolle Beschreibung durch die Referenzkonfigurationen möglich ist.

Tabelle 1. r_M -Werte, Ähnlichkeitsmaßzahlen s sowie Signifikanzindizes der in Abb. 1 dargestellten Zerlegungen (die Werte in Klammern stellen die unter Verwendung der S_1 -Geometrie erhaltenen Ergebnisse dar)

Zerlegung	I		2				
	r_M	s	r_M	s			
I	S_0	0,855 (0,840)	0,228 (0,187)	0,949 (0,946)	0,824 (0,819)	0,223 (0,216)	0,953 (0,952)
	S_1	0,554 (0,540)	0,197 (0,159)	0,909 (0,907)	0,539 (0,538)	0,196 (0,180)	0,920 (0,920)
II	S_0	0,891 (0,879)	0,302 (0,254)	0,957 (0,954)	0,868 (0,855)	0,319 (0,293)	0,962 (0,960)
	S_1	0,611 (0,614)	0,241 (0,207)	0,906 (0,902)	0,610 (0,593)	0,193 (0,165)	0,913 (0,911)
III	S_0	0,980 (0,955)	0,649 (0,428)	0,983 (0,974)	0,953 (0,931)	0,531 (0,438)	0,978 (0,973)
	S_1	0,844 (0,780)	0,431 (0,292)	0,917 (0,912)	0,779 (0,727)	0,277 (0,217)	0,922 (0,918)
IV	S_0	0,996 (0,987)	0,808 (0,613)	0,991 (0,986)	0,983 (0,973)	0,698 (0,624)	0,987 (0,984)
	S_1	0,916 (0,864)	0,505 (0,399)	0,923 (0,919)	0,854 (0,819)	0,365 (0,307)	0,929 (0,926)
V	S_0	—	—	—	0,965 (0,951)	0,579 (0,499)	0,981 (0,977)
	S_1	—	—	—	0,824 (0,787)	0,383 (0,319)	0,926 (0,923)
VI	S_0	—	—	—	0,991 (0,987)	0,762 (0,706)	0,991 (0,988)
	S_1	—	—	—	0,895 (0,874)	0,498 (0,439)	0,932 (0,931)
VII	S_0	—	—	—	0,998 (0,996)	0,914 (0,873)	0,996 (0,995)
	S_1	—	—	—	0,958 (0,936)	0,472 (0,420)	0,935 (0,933)

ad c)

Im Sinne des von *Polansky et al.*⁵ auf der Basis der Ähnlichkeitsmaßzahl vorgeschlagenen Klassifizierungsschemas gehört Verbindung **2** zur Gruppe mit extrem schwacher Kopplung im Grundzustand, im S_1 -Zustand liegt dagegen eine mäßig starke Wechselwirkung vor (Zerlegung VII). Entsprechend läßt sich der Grundzustand nahezu vollständig durch die No-bond-(NB-)Konfiguration beschreiben (95% NB, 0% CT); der S_1 -Zustand besitzt dagegen beträchtlichen Charge-transfer-(CT-)Charakter [79% lokal angeregt (LE), 16% CT].

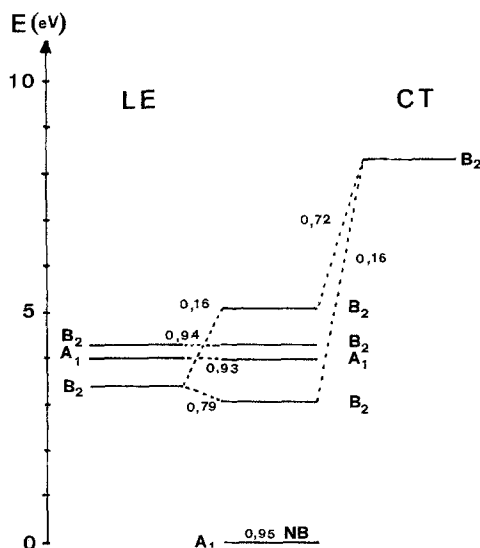


Abb. 2. Zustandskorrelationsdiagramm der Zerlegung VII von Verbindung **2** (NB no bond, LE lokal angeregt, CT charge transfer; die angegebenen Zahlen stellen die Koeffizientenquadrate m_{IJ}^2 dar)

An Hand des in Abb. 2 für die Zerlegung VII dargestellten Zustandskorrelationsdiagrammes läßt sich erkennen, daß sowohl der erste lokal angeregte Zustand als auch die CT-Konfiguration gleiche Symmetrie besitzen (B_2 in C_{2v}). Zwischen diesen beiden Zuständen ist daher eine Wechselwirkung, die zu einer Energieerniedrigung des ersten angeregten Zustandes führt, möglich. Der A_1 -Grundzustand bleibt dagegen durch die CT-Konfiguration unbeeinflusst. Als Folge davon resultiert eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande. Zu einem analogen Ergebnis gelangt man bei der Betrachtung der Korrelation von Molekülorbitalen: Während sich das HOMO

von **2** (a_2 -Symmetrie) nahezu vollständig auf das HOMO von **1** (a_2) abbilden läßt ($b_{ij}^2 \approx 1,000$), enthält das LUMO von **2** (b_1) einen beträchtlichen Anteil ($b_{ij}^2 = 0,226$) des antibindenden Molekülorbitals der C_4 -Nitrilgruppe (b_1). Berücksichtigt man den Einfluß der CT-Konfiguration mittels des Wechselwirkungsgliedes⁸ $c_{su}c_{lv}\beta_{\mu\nu}$, so ergibt sich für **2** ein berechnetes Absorptionsmaximum von 390 nm, das in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert¹ von 387 nm steht.

Fluoreszenzverhalten

Zur Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens wurden die im vorangehenden beschriebenen Analysen unter Zugrundelegung der nach dem *Frates*chen Verfahren⁹ berechneten Geometrie des Fluoreszenzzustandes durchgeführt. Die damit erhaltenen Resultate sind ebenfalls in Tabelle 1 (Werte in Klammer) angeführt. In qualitativer Hinsicht ergibt sich dabei ein analoges Bild wie bei der Verwendung der S_0 -Geometrie, in quantitativer Hinsicht sind die einzelnen Lokalisierungsindices durchwegs etwas niedriger. Diese Tatsache kann als Hinweis auf eine stärkere Elektronendelokalisierung im angeregten Zustand und damit besondere Fluoreszenzfähigkeit¹⁰ gewertet werden.

Diskussion

Wie die vorangegangenen Analysen zeigen, stellt das 2,6-Diamino-3,5-dicyanopyridinsystem einen weitgehend eigenständigen Chromophor dar; eine Beschreibung durch merocyaninartige Untereinheiten (vgl. Zerlegung I und II) im Sinne des *Dähmes*chen Kopplungsprinzips^{11, 12} erscheint dagegen wenig sinnvoll. Die charakteristischen Unterschiede im elektronenspektroskopischen Verhalten (Absorption und Emission) zwischen den in Stellung 4 unsubstituierten bzw. durch eine Nitrilgruppe substituierten Derivaten lassen sich zur Gänze auf die Wechselwirkung der CT-Konfiguration mit dem lokal angeregten Zustand zurückführen.

Die Durchführung der Berechnungen erfolgte am Rechenzentrum Graz auf einer UNIVAC 1100/81.

Literatur

- ¹ Koitz G., Fabian W., Schmidt H. W., Junek H., Mh. Chem. **112**, 973 (1981)
- ² Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys. **21**, 466 (1953).
- ³ Pople J. A., Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- ⁴ Fratev F., Olbrich G., Polansky O. E., Mh. Chem. **110**, 505 (1979).

- ⁵ *Fratev F., Polansky O. E., Mehlhorn A., Monev V.*, J. Mol. Struct. **56**, 245, 255 (1979).
- ⁶ *Baba H., Suzuki S., Takemura T.*, J. Chem. Phys. **50**, 2078 (1969).
- ⁷ *Fabian J., Zimmer A.*, J. Prakt. Chem. **321**, 449 (1979).
- ⁸ *Fabian J.*, J. Signalaufzeichnungsmaterialien **6**, 307 (1978).
- ⁹ *Fratev F.*, J. Mol. Struct. **30**, 217 (1976).
- ¹⁰ *Fratev F., Monev V., Polansky O. E., Stojanov S., Tyutyulkov N.*, Z. Naturforsch. **32 a**, 178 (1977).
- ¹¹ *Dähne S., Leupold D.*, Angew. Chem. **78**, 1029 (1966).
- ¹² *Dähne S., Kulpe S.*, Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math. Naturwiss. Tech. **N 8** (1977).