

## Zur Interpretation des Absorptionsverhaltens isomerer Diamino-methoxy-pyridincarbonitrile

Walter Fabian\*

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

(Eingegangen 10. Mai 1984. Angenommen 20. Juni 1984)

### *On the Interpretation of the Absorption Characteristics of Isomeric Diamino- methoxy-pyridinecarbonitriles*

The absorption spectra of the isomeric 4,6-diamino-2-methoxy- (**1**) and 2,4-diamino-6-methoxy-3-pyridinecarbonitrile (**2**) were calculated by means of the PPP method. For the interpretation of the differences in the spectral behaviour of these two compounds the concept of a stepwise fragmentation into molecular subunits has been used. By means of the configuration analysis the most favourable fragmentations can be selected. Based on this partitioning the differences in the absorption spectra readily can be rationalized in terms of locally excited states and charge transfer configurations between the various subunits.

(Keywords: *Diamino-methoxy-pyridinecarbonitriles; UV-Spectra; PPP-Calculations; Configuration analysis*)

### Einleitung

Cyanosubstituierte Aminopyridine zeigen eine bemerkenswerte Abhängigkeit ihrer elektronenspektroskopischen Eigenschaften (Absorption und Emission) von Zahl und Stellung der Nitrilgruppen<sup>1</sup>. So wurde erst kürzlich<sup>2</sup> über Synthese und Trennung der bei der basischen Cyclisierung von dimerem Malonitril entstehenden isomeren Verbindungen 4,6-Diamino-2-methoxy- (**1**) und 2,4-Diamino-6-methoxy-3-pyridincarbonitril (**2**) berichtet. Neben dem charakteristischen Unterschied in den  $pK_s$ -Werten dieser beiden Verbindungen — der die Grundlage für ihre Trennung bildet — unterscheiden sie sich auch deutlich in ihren Absorptionsspektren (**1**:  $\tilde{\nu} = 35\,700\text{ cm}^{-1}$ ; **2**:  $\tilde{\nu} = 33\,900\text{ cm}^{-1}$ )<sup>2</sup>. Im folgenden soll

\* Herrn Prof. Dr. K. Schlögl zum 60. Geburtstag gewidmet.

versucht werden mit Hilfe quantenchemischer Modellrechnungen eine Interpretation dieses bemerkenswerten Unterschiedes zu geben. Ein im Hinblick auf die gestellte Zielsetzung geeignetes Modell stellt das häufig zur Interpretation von UV-Spektren herangezogene "molecules-in-molecule"- (MIM)-Verfahren<sup>3,4</sup> dar. Als ein wesentlicher Nachteil dieser Methode stellte sich dabei heraus, daß die Wahl der zur Beschreibung des Gesamtmoleküls verwendeten Teilstrukturen einer gewissen Willkür unterworfen und zur Hauptsache durch die chemische Intuition bestimmt ist. Wegen dieser bereits mehrfach dokumentierten<sup>5,6</sup> Nachteile des MIM-

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete (PPP) Anregungsenergien (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\log \epsilon)$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} (f)$
4,6-Diamino-2-methoxy-3-pyridincarbonitril (1)	35 700 (4,13)	33 500 (0,188)
	37 000 (4,14)	34 800 (0,542)
	44 600 (4,42)	42 200 (0,330)
2,4-Diamino-6-methoxy-3-pyridincarbonitril (2)	44 700 (0,828)	44 700 (0,828)
	33 900 (3,88)	32 600 (0,330)
4,6-Diamino-2-methoxy-5-phenylazo-3-pyridin-carbonitril (3)	44 000 (4,49)	33 600 (0,148)
	26 000 (4,34)	43 500 (0,674)
2,4-Diamino-6-methoxy-5-phenylazo-3-pyridin-carbonitril (4)	26 700 (4,52)	24 600 (0,821)
		25 600 (1,192)

Verfahrens erweist sich eine Vorgangsweise, die auf einer nachträglichen Analyse der nach dem PPP-Verfahren<sup>7,8</sup> erhaltenen Wellenfunktionen der einzelnen Zustände des Gesamtmoleküls in den Termini der Zustände der verschiedenen molekularen Untereinheiten [wie z. B. no-bond-(NB)-Grundkonfiguration, lokal angeregte (LE)-Zustände einzelner Teilsysteme oder charge-transfer-(CT)-Konfiguration zwischen diesen Teilsystemen] beruht, als günstiger (Methode der Konfigurationsanalyse<sup>9</sup>). Im folgenden soll daher der letztgenannte Weg – der sich bereits früher bei einer ähnlich gelagerten Problemstellung als erfolgreich erwiesen hatte<sup>10</sup> – eingeschlagen werden.

### Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 1 sind die nach dem PPP-Verfahren berechneten Anregungsenergien (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und Oszillatorstärken  $f$  der beiden isomeren Verbindungen 1 und 2 den experimentellen Absorptionsmaxima und  $\log \epsilon$ -Werten<sup>2</sup> gegenübergestellt. Ebenfalls angeführt sind die entspre-

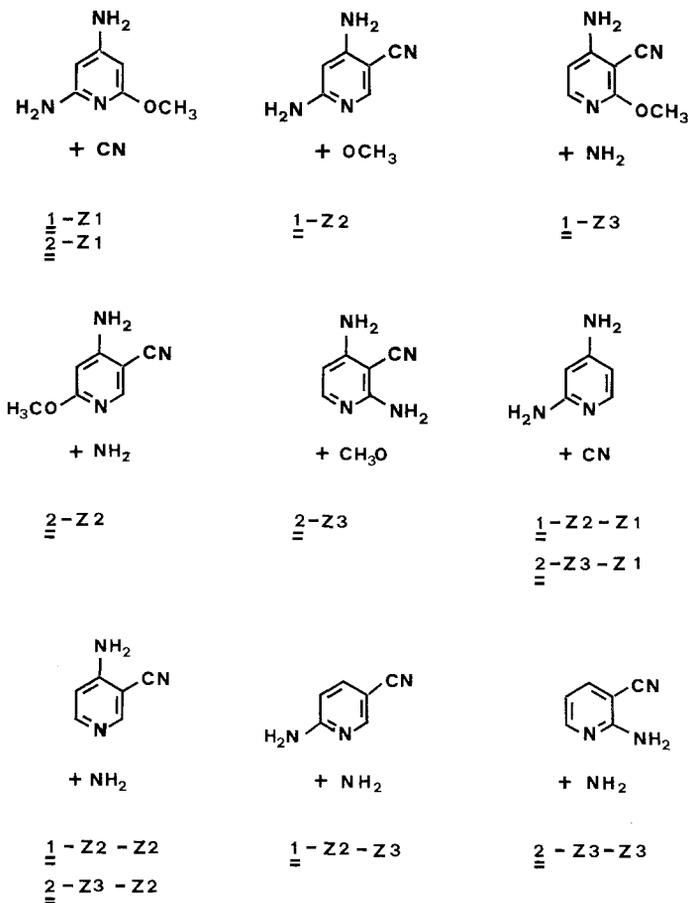


Abb. 1. Zur Interpretation des Absorptionsverhaltens herangezogene Zerlegungen in Teilchromophore

chenden Daten der durch Kupplung von **1** und **2** mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Azofarbstoffe **3** und **4**.

Wie aus den angeführten Daten ersichtlich, resultieren die berechneten Anregungsenergien etwas zu langwellig, die Unterschiede im Absorptionsverhalten der beiden Verbindungen **1** und **2** werden aber durch die Rechnung ausgezeichnet wiedergegeben. Weiters kommt auch der Einfluß der Azogruppe auf das Absorptionsverhalten deutlich zum Ausdruck. So wird – im Einklang mit den experimentellen Befunden – für den von der kürzerwellig absorbierenden Verbindung **1** abgeleiteten Azofarbstoff **3** nach dem PPP-Verfahren eine geringere Anregungsenergie, d. h. länger-

welliges Absorptionsmaximum, als für die von **2** abgeleitete Verbindung **4** errechnet.

Einige der zur Interpretation des Absorptionsverhaltens herangezogene Zerlegungen in Teilchromophore sind in Abb. 1 dargestellt.

Die Beurteilung der einzelnen Zerlegungen erfolgte mittels des durch Konfigurationsanalyse erhaltenen Indices  $r_M$ , der eine Maßzahl für die Vollständigkeit der Beschreibung der Wellenfunktionen des Gesamtmoleküls durch die Wellenfunktionen der einzelnen Teilsysteme darstellt. In Tabelle 2 sind die entsprechenden  $r_M$ -Werte der einzelnen Zerlegungen für Grund- und ersten angeregten Zustand zusammengestellt.

Tabelle 2.  $r_M$ -Werte für die in Abb. 1 dargestellten Zerlegungen in Grund- ( $S_0$ ) und erstem angeregten ( $S_1$ )-Zustand

Zerlegung	$S_0$	$r_M$	$S_1$	Zerlegung	$S_0$	$r_M$	$S_1$
1-Z 1	0,985		0,824	2-Z 1	0,982		0,812
1-Z 2	0,994		0,878	2-Z 2	0,973		0,757
1-Z 3	0,979		0,780	2-Z 3	0,995		0,889
1-Z 2-Z 1	0,989		0,848	2-Z 3-Z 1	0,984		0,825
1-Z 2-Z 2	0,978		0,780	2-Z 3-Z 2	0,972		0,765
1-Z 2-Z 3	0,974		0,756	2-Z 3-Z 3	0,972		0,765

Nach obigen Resultaten lassen sich sowohl **1** als auch **2** am besten als methoxysubstituierte Diaminopyridincarbonitrile (Zerlegung 1-Z 2 bzw. 2-Z 3) auffassen. Entsprechend dem Konzept einer schrittweisen Zerlegung in kleinere Teilsysteme<sup>11</sup> dienen daher 1-Z 2 und 2-Z 3 als Ausgangspunkt für eine weitere Reduktion in molekulare Untereinheiten. Einige dieser Zerlegungen sind ebenfalls in Abb. 1 dargestellt und die entsprechenden  $r_M$ -Werte in Tabelle 2 angeführt. Gemäß diesen Daten resultiert sowohl für 1-Z 2 als auch für 2-Z 3 als bestmögliche Beschreibung die Zerlegung in 2,4-Diaminopyridin + Nitrilgruppe (1-Z 2-Z 1 bzw. 2-Z 3-Z 1). 2,4-Diaminopyridin kann daher als gemeinsamer Grundkörper sowohl von **1** als auch von **2** aufgefaßt werden. Der durch die  $r_M$ -Werte von Tabelle 2 nahegelegte schrittweise Aufbau von **1** und **2** in der Reihenfolge 1-Z 2-Z 1  $\rightarrow$  1-Z 2  $\rightarrow$  **1** bzw. 2-Z 3-Z 1  $\rightarrow$  2-Z 3  $\rightarrow$  **2** diene in der Folge zur Interpretation des Absorptionsverhaltens der beiden isomeren Verbindungen **1** und **2**. Tabelle 3 zeigt die damit erhaltenen Ergebnisse der Konfigurationsanalyse.

Entsprechend den oben angegebenen Werten führt die Verknüpfung von 2,4-Diaminopyridin mit der Nitrilgruppe zu 4,6-Diamino-3-pyridin-carbonitril (Übergang 1-Z 2-Z 1  $\rightarrow$  1-Z 2) zu einer Beimischung der ersten charge-transfer-Konfiguration (Nitrilgruppe: Akzeptor; Pyridin-

Tabelle 3. Ergebnisse der Konfigurationsanalyse

Zerlegung		NB	$LE_1$	$m_{11}^2$	CT <sub>1</sub>	CT <sub>2</sub>	CT <sub>3</sub>
1-Z2-Z1	S <sub>0</sub>	0,812	—	—	0,101	—	—
	S <sub>1</sub>	—	0,367	—	0,086	0,150	—
1-Z2	S <sub>0</sub>	0,851	—	—	0,062	0,054	—
	S <sub>1</sub>	—	0,864	—	—	—	—
2-Z3-Z1	S <sub>0</sub>	0,774	—	—	—	0,131	—
	S <sub>1</sub>	—	0,410	—	0,250	—	—
2-Z3	S <sub>0</sub>	0,863	—	—	0,058	—	0,053
	S <sub>1</sub>	—	0,839	—	—	—	—

ring: Donator) zu der no-bond-(NB)-Grundkonfiguration, während sich der S<sub>1</sub>-Zustand als eine Mischung des ersten lokal angeregten Zustandes des Pyridinringes und der ersten bzw. insbesondere der zweiten CT-Konfiguration darstellt. Wird dagegen die Nitrilgruppe in Position 3 von 2,4-Diaminopyridin zu 2,4-Diamino-3-pyridincarbonitril eingeführt (Übergang 2-Z3-Z1 → 2-Z3), so erfolgt eine Beimischung der zweiten — energetisch höher liegenden — CT-Konfiguration zur no-bond-Grundkonfiguration, während zum ersten angeregten Zustand vorwiegend die erste charge-transfer-Konfiguration, deren Gewicht überdies deutlich größer ist als im vorhergegangenen Fall, beiträgt. Einführung der Methoxygruppe in Stellung 2 (Übergang 1-Z2 → 1) bzw. Stellung 6 (Übergang 2-Z3 → 2) führt in beiden Fällen im wesentlichen lediglich zu geringfügigen Beimischungen von CT-Konfigurationen zum Grundzustand; der erste angeregte Zustand bleibt im Gegensatz dazu nahezu unbeeinflusst. Da die Beimischung von charge-transfer-Konfigurationen zu einer Stabilisierung des betreffenden Zustandes führen sollte, läßt sich anhand der obigen Ergebnisse das unterschiedliche Absorptionsverhalten der beiden isomeren Verbindungen folgendermaßen rationalisieren:

i) Einführung der Nitrilgruppe sollte mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung der ersten Absorptionsbande verbunden sein. Überdies erwartet man für den Übergang 2-Z3-Z1 → 2-Z3 den größeren Effekt.

ii) Substitution mit der Methoxygruppe sollte zu einer Blauverschiebung, die für den Übergang 1-Z2 → 1 etwas stärker ausgeprägt ist, führen.

Beide Effekte zusammen sollten daher insgesamt zu einer deutlich längerwelligen Absorption der Verbindung 2 — wie auch tatsächlich experimentell gefunden wird — führen.

Zur Unterstützung dieser mehr qualitativen Argumentation und zur quantitativen Erfassung des Einflusses der einzelnen CT-Konfigurationen

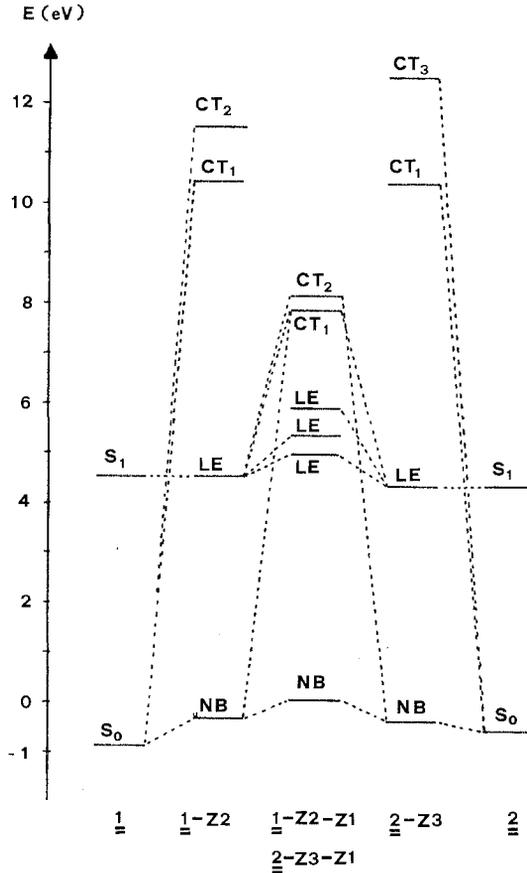


Abb. 2. Wechselwirkungsdiagramm für die zur Beschreibung des Gesamtmoleküls verwendeten Konfigurationen der einzelnen molekularen Untereinheiten

auf die energetische Lage von Grund- bzw. angeregten Zustand dienten auf dem MIM-Verfahren basierende Rechnungen. Die dazu erforderliche Auswahl der zur Beschreibung des Gesamtsystems verwendeten Konfigurationen der einzelnen Molekülteile erfolgte gemäß den in Tabelle 3 angeführten Ergebnissen der Konfigurationsanalyse. Grund- bzw. erster angeregter Zustand werden in diesem einfachen Modell also mittels Wellenfunktionen der folgenden Form beschrieben:

$$\Psi(S_0) = a_0 \Phi(\text{NB}) + \sum_i c_{0i} \Phi(\text{CT}_i)$$

$$\Psi(S_1) = a_1 \Phi(\text{LE}_1) + \sum_i c_{1i} \Phi(\text{CT}_i)$$

Die dabei auftretenden Matrixelemente berechnet man mit Hilfe der in<sup>3,4</sup> angegebenen Formeln. Da durchwegs nichtalternierende Teilsysteme auftreten, wurden gemäß<sup>4</sup> entsprechende Ladungskorrekturen angebracht. Diagonalisierung der Matrizen  $\langle \Psi(S_0) | H | \Psi(S_0) \rangle$  und  $\langle \Psi(S_1) | H | \Psi(S_1) \rangle$  liefert dann die Energieänderung der beiden Zustände  $S_0$  und  $S_1$  als Folge der Wechselwirkung der einzelnen Teilsysteme. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Abb. 2 schematisch dargestellt (es sind jeweils nur die tiefsten Eigenwerte eingezeichnet).

Anhand dieser Abbildung läßt sich nun der quantitative Einfluß der einzelnen zur Beschreibung verwendeten Konfigurationen deutlich erkennen: Einführung der Nitrilgruppen bewirkt im Falle von 2,4-Diamino-3-pyridincarbonitril (**2-Z3**) eine größere Stabilisierung des ersten lokal angeregten Zustandes, d. h. längerwellige Absorption, als im Falle des dazu isomeren 4,6-Diamino-3-pyridincarbonitril (**1-Z2**). Die Methoxygruppe führt bei beiden Verbindungen zu einer Absenkung des Grundzustandes, die bei Verbindung **1** stärker zum Tragen kommt als bei **2**. Der sich bereits im ersten Aufbauschritt (**1-Z2-Z1**  $\rightarrow$  **1-Z2** bzw. **2-Z3-Z1**  $\rightarrow$  **2-Z3**) abzeichnende Unterschied im Absorptionsverhalten wird dadurch nur noch verstärkt. Die quantitative Behandlung der Energieänderung infolge Wechselwirkung einzelner Konfigurationen bestätigt somit die im vorangegangenen abgeleiteten Schlußfolgerungen vollinhaltlich. Auf der Basis der geschilderten schrittweisen Zerlegung in kleinere Teilchromophore ist daher eine einfache Interpretation und Rationalisierung des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens der beiden isomeren Verbindungen **1** und **2** möglich.

### Literatur

- <sup>1</sup> Koitz G., Fabian W., Schmidt H. W., Junek H., Monatsh. Chem. **112**, 973 (1981).
- <sup>2</sup> Junek H., Uray G., Kotzent A., Monatsh. Chem. **114**, 973 (1983).
- <sup>3</sup> Longuet-Higgins H. C., Murrell J. N., Proc. Phys. Soc. A **68**, 601 (1955).
- <sup>4</sup> Giovanelli K. H., Hohlneicher G., Straub P. A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 857 (1971).
- <sup>5</sup> Fabian J., Scholz M., Theor. Chim. Acta **59**, 117 (1981).
- <sup>6</sup> Heilbronner E., Weber J.-P., Michl J., Zahradnik R., Theor. Chim. Acta **6**, 141 (1966).
- <sup>7</sup> Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys. **21**, 466 (1953).
- <sup>8</sup> Pople J. A., Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- <sup>9</sup> Baba H., Suzuki S., Takemura T., J. Chem. Phys. **50**, 2078 (1969).
- <sup>10</sup> Fabian W., Monatsh. Chem. **112**, 1271 (1981).
- <sup>11</sup> Fabian W., J. Mol. Struct. **90**, 249 (1982).