

Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof

Berechnung der Quadrupol-Merocyanine, einschließlich indigoider Farbsysteme, nach einer vervollständigten LCAO-MO-Methode*

Von

D. LEUPOLD und S. DÄHNE

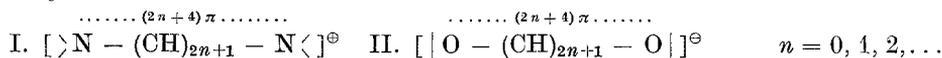
Im Rahmen einer durch die Heteroatom-Integrale nach RASCH und Resonanzintegrale zwischen nichtbenachbarten Atomen vervollständigten LCAO-MO-Methode werden zunächst langwelligste Elektronenübergänge und Moleküldiagramme für Oxonol- und Merocyanin-Ketten berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Unter dem Aspekt der Kopplung von Merocyaninen gelingt dann eine weitgehende theoretische Interpretation der Spektren des Mono-aminobenzochinons-(1,4), des 2,5-Diaminobenzochinons-(1,4) und des 1,5-Diaminonaphthochinons-(2,6), die Moleküldiagramme belegen deren Quadrupolcharakter. In gleicher Weise wird die Absorption des Indigo und weiterer indigoider Farbstoffe diskutiert und neue Ergebnisse über deren chromophore Systeme erhalten. Die charakteristischen indigoiden Eigenschaften werden aus dem Modell abgeleitet.

Au cadre d'une méthode LCAO-MO complétée, à intégrales hétéroatomiques d'après RASCH et intégrales de résonance entre atomes non-adjacents, nous avons calculé les premières transitions électroniques et les diagrammes moléculaires pour les chaînes oxonoliques et mérocyaniques et les ont comparés à l'expérience. Le «couplage» de systèmes mérocyaniques permet une interprétation satisfaisante des spectres du amino-benzoquinone (1,4), du 2,5-diamino-benzoquinone (1,4) et du 1,5-diamino-naphthoquinone (2,6); les diagrammes moléculaires démontrent le caractère quadripolaire de ces substances. Suivant le même principe l'absorption de l'indigo et d'autres colorants indigoïdes est discutée, et de nouveaux résultats sur leurs chromophores sont obtenus. Les caractéristiques indigoïdes sont dérivées du modèle.

Using the LCAO-MO-method, completed by the hetero atom integrals of RASCH and resonance integrals between not neighboured atoms, the first electron transitions and the molecular diagrams for oxonol and merocyanine chains are calculated and the results compared with the experimental material. Using the idea of coupling the merocyanines it was possible to give a theoretical interpretation of the spectra of mono-aminobenzoquinone-(1,4), 2,5-diamino-benzoquinone (1,4) and 1,5-diamino-naphthoquinone (2,6). The quadrupole nature of these molecules is shown by the molecular diagrams. In the same way the absorption of indigo and other dyes of indigo characteristic is discussed and new results are obtained concerning their chromophor system. The characteristic features of indigo dyes are given by this model.

1. Einleitung

Die Cyaninfarbstoffe I gehören zu der weitverzweigten Farbstoffklasse der Polymethine.



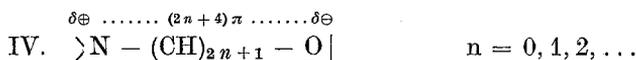
* Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, 2. - 5. 9. 64 in Berlin [23a].

Durch Ersatz beider Stickstoffatome durch Sauerstoff erhält man die sogenannten Oxonole II, deren langwelligste Elektronenanregungsbande im Vergleich zu ihren jeweiligen Isologen I um 45 nm ($n = 0$) bis 78 nm ($n = 4$) kurzwelliger liegt.

Der Ersatz nur eines Stickstoffatoms in I durch Sauerstoff führt zu den elektroneutralen Merocyaninfarbstoffen, die angenähert durch eine unpolare und eine polare Grenzstruktur beschrieben werden können, wie im einfachsten Fall in III dargestellt ist.

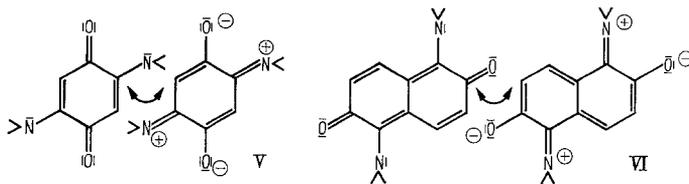


Die Ursache ihrer Farbigkeit ist auch hier das Vorhandensein eines von zwei Heteroatomen begrenzten Polymethinsystems IV mit $(2n + 4)$ π -Elektronen auf $(2n + 1)$ Methinkettenglieder



Das Absorptionsmaximum der Merocyanine liegt bei maximaler Resonanz, das heißt bei Gleichwertigkeit der beiden Grenzstrukturen in III, etwa zwischen den Absorptionsmaxima von I und II bei gleicher Kettenlänge. Die Anteiligkeit der polaren Grenzstruktur IIIb an der wahren Elektronenverteilung ist experimentell — neben einer Reihe anderer Befunde — durch das hohe Dipolmoment der Merocyanine erwiesen. Dieses Dipolmoment und seine Änderung bei der Anregung sind die wesentlichen Voraussetzungen für die Solvatochromie der Merocyanine, d. h. die Verschiebung der Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Nach einer Idee von DÄHNE und PAUL [7] sollte durch die gegenläufige Kopplung* von zwei Merocyanin-Dipolen ein neuer Verbindungstyp mit notwendigerweise quadrupolarem Charakter entstehen. An Hand spektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß solche Quadrupol-Merocyanine beispielsweise im 2,5-Diaminobenzochinon-(1,4) V und im 1,5-Diaminonaphthochinon-(2,6) VI vorliegen, letzteres entstanden durch Kopplung zweier Pentamethinmerocyanine, ersteres durch Kopplung zweier Trimethinmerocyanine [7, 8, 8a, 9].



Weitere Überlegungen führten zu der Annahme, daß auch die Indigofarbe durch Kopplung von Merocyaninen beschreibbar sein müsse, wodurch die bereits von R. KUHN [20] vorgeschlagene Quadrupol-Struktur des Indigo wieder größte Bedeutung erlangen würde [8].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die theoretische Überprüfung dieser Quadrupol-Vorstellung, d. h., die Konsequenzen der Kopplung von Merocyaninen

* Hier handelt es sich um eine Hauptvalenzkopplung im Unterschied zu den von FÖRSTER [10] beschriebenen „Elektronenspektren gekoppelter Moleküle“, wo die Kopplung durch Nebervalenzkräfte bewirkt wird.

quantenmechanisch zu erfassen und dem Beobachtungsmaterial gegenüberzustellen. Als Näherungsverfahren dient die LCAO-MO-Methode, die unter teilweiser Verwendung von Nichtnachbar-Resonanzintegralen und empirischer Festlegung der Heteroatom-Integrale bei der Berechnung der Cyaninfarbstoffe I bereits eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment lieferte [21]. Diese Methode wird hier durch Einbeziehung der inzwischen von RASCH [29, 30] angegebenen Formeln für Resonanz- und Coulombintegrale von Heteroatomen weiter vervollständigt, und Nichtnachbar-Resonanzintegrale werden generell berücksichtigt. In diesem Rahmen werden im folgenden Oxonole, Merocyanine und Quadrupol-Merocyanine, einschließlich verschiedener Indigofarbstoffe, berechnet.

1.1. Einzelheiten zur Näherungsmethode

Das Coulomb- und das Nachbar-Resonanzintegral für Kohlenstoff werden wie bei früheren Berechnungen [21] mit $\alpha_C = -11,05$ eV und $\beta_{CC'} = -3,70$ eV eingesetzt. Die Bestimmung der Integralparameter der Heteroatome erfolgt in der von RASCH angegebenen Weise, insbesondere werden also für alle Nachbar-Resonanzintegrale

$$\beta_{ij} = \delta_{ij}^+ \beta_{CC'} \quad (1)$$

die dort angegebenen δ_{ij}^+ -Werte benutzt. Diese gehen auf die Mullikan-Beziehung

$$x_{ij} = A_n \overline{I_{ij}} \left(\frac{S_{ij}}{1 + S_{ij}} \right) \quad (2)$$

und Proportionalität zwischen x_{ij} und β_{ij} zurück. Dabei bedeutet x_{ij} den Anteil der Bindung ij an der Dissoziationsenergie, S_{ij} das Überlappungsintegral. Ferner gilt

$$\overline{I_{ij}} = \frac{I_i + I_j}{2} , \quad (3)$$

wobei I_i die Ionisationsenergie des Atoms i darstellt. Die Coulombintegrale der Heteroatome werden aus den Ionisierungsenergien I_i und unter Berücksichtigung des Nachbareinflusses in Form der Durchdringungsintegrale ($j:ii$) bestimmt

$$\alpha_i = \alpha_C + \delta_i \beta_{CC'} \quad (4)$$

$$\delta_i = \frac{-I_i - \sum_i (j:ii) - \alpha_C}{\beta_{CC'}} . \quad (5)$$

Die hier verwendeten numerischen Werte weichen allerdings von den bei RASCH angegebenen Coulombintegralen ab, da als Grundlage die oben angegebenen Kohlenstoff-Integralwerte benutzt werden. Diese haben sich bei verschiedenen Berechnungen bewährt, der $\beta_{CC'}$ -Wert ist darüber hinaus praktisch identisch mit entsprechenden Angaben bei HEILBRONNER [13].

Für das Coulombintegral des Stickstoffs wird eine Mittelung zwischen den möglichen Hybridisierungszuständen zugrundegelegt, da genauere Vorstellungen sowohl aus experimenteller wie theoretischer Sicht hier noch nicht vorliegen. Der so ermittelte theoretische Wert liegt nahe bei dem bereits früher verwendeten Wert $\alpha_N = -14,75$ eV. Ohnehin wird hier auch für den Stickstoff mit zum Teil etwas unterschiedlichen Nachbarn ein Coulombintegral benutzt, eine Vereinfachung, die aber gegenüber den Differenzen der Coulombintegrale der verschiedenen hier verwendeten Atome deutlich zurücktritt und – abschätzbar aus den Durchdringungsintegralen – sich maximal in der ersten Dezimale nach dem Komma auswirkt.

Für das Coulombintegral des Sauerstoffs ergibt sich $\alpha_o = -17,7$ eV.

Die Resonanzintegrale nichtbenachbarter Atome werden in Proportionalität zu den entsprechenden Überlappungsintegralen bestimmt. Diese Proportionalität ist für kleine S_{ij} mit der oben angegebenen Beziehung identisch und hat sich bei der Behandlung der Isomerformen der Pentamethin-cyanine [21] und des Wursterschen Radikals [22] bewährt. Von PREUSS [27] wurde

die LCAO-MO-Methode mit gleicher Proportionalität auf die Untersuchung des Diphenyl-Anthracens einschließlich Torsion angewandt. In Tab. 1 sind die hier verwendeten Resonanzintegraltypen zwischen Nichtnachbaratomen aufgeführt.

Tabelle 1. *Nichtnachbar-Resonanzintegrale*

Molekül	Atompaar	Atomnummern	$ \beta $
Oxonol, Mono	$O \dots O$	1 - 3	0,19
Oxonol	$C \dots C$	$(1 + x) - (3 + x)$	0,57
Merocyanin, Mono	$N \dots O$	1 - 3	0,16
Merocyanin	$C \dots O$	$(N - 2) - N$	0,39
Merocyanin	$N \dots C$	1 - 3	0,39
Diaminobenzochinon	$C \dots C$	1 - 2; 4 - 5	1,80
Diaminobenzochinon	$C \dots C$	1 - 3; 4 - 6	0,50
Diaminonaphthochinon	$C \dots C$	1 - 2; 5 - 6	1,80
Diaminonaphthochinon	$C \dots C$	2 - 9; 6 - 10	0,50
Indigo	$C \dots C$	2 - 8; 2 - 9	0,69
Indigo	$C \dots C$	2' - 8'; 2' - 9' }	
Indigo, trans	$N \dots C$	1 - 3'; 1 - 10' }	0,09
Indigo, trans	$N \dots C$	1' - 3; 1' - 10 }	
Indigo, cis	$O \dots O$	10 - 10'	0,73
Indigo, cis	$N \dots N$	1 - 1'	0,09
Indigo, cis	$C \dots C$	3 - 3'	0,09

2. Oxonole und Merocyanine

Die Vorstufe zur theoretischen Behandlung der unsymmetrischen Kette der Merocyanine ist die Berechnung der entsprechenden symmetrischen Ketten der Cyanine I und Oxonole II. Wie bei den bereits vorliegenden Berechnungen der Cyanine [21] ergibt sich auch für die Oxonole eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell gefundenen Lage der langwelligsten Elektronen-Anregungsbande und den entsprechenden theoretischen Werten. Tab. 2 und Fig. 1 liefern die Werte für die Bandenmaxima, π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen für die Grund- und Anregungszustände bei Variation der Kettenlänge von $n = 0$ bis $n = 3$.

Die ersten qualitativen theoretischen Untersuchungen an einfachen Merocyaninen sind von SIMPSON [35] nach der VB-Methode durchgeführt worden. Arbeiten jüngerer Datums liegen u. a. von RASCH [31] sowie KLESSINGER und LÜTTKE [19] vor. Ersterer erhielt bei MO-Berechnungen an komplizierten Merocyaninen vom Phenolbetain-Typ keine befriedigenden Aussagen über die Lichtabsorption. Von KLESSINGER und LÜTTKE wurde die Trimethin-merocyanin-Kette IV, $n = 1$ im Rahmen der Pariser-Parr-Methode mit Konfigurationenwechselwirkung berechnet. Es ergab sich für die Wellenlänge des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ein Wert von 219 nm, der gegenüber dem experimentellen (vgl. Tab. 3) etwa 60 nm zu niedrig ist.

Bessere Näherungswerte erhält man auch hier nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode für die Lagen der langwelligsten Absorptionsmaxima. Diese und die π -Elektronendichten sowie die π -Bindungsordnungen im Grund- und Anregungszustand sind in Tab. 3 und Fig. 2 aufgeführt.

Aus den in Fig. 2 angeführten Elektronendichteverteilungen bei den Merocyaninen läßt sich der Anteil der π -Elektronen am Dipolmoment der Kette be-

rechnen. Die so erhaltenen Momente sind – unter Berücksichtigung des Anteils der σ -Elektronen [24] – gegenüber den experimentell bestimmten Werten [16] um den Faktor 3 – 5 zu groß. Dies scheint eine allgemeine LCAO-MO-Gesetzmäßigkeit zu sein [33, 15]. Zwischen den berechneten Dipolmomenten im Grund- und Anregungszustand bestehen kaum Unterschiede. Man entnimmt weiterhin den Moleküldiagrammen für den Grundzustand mit steigender Kettenlänge die

Tabelle 2. Gegenüberstellung theor. und exp. Werte für den langwelligsten Übergang der Oxonole

Kettenlänge	n=0	n=1	n=2	n=3
λ_{theor} (nm)	157	265	365	465
λ_{exp} (nm)	?			
in Dimethylformamid nach [26]	<182	267*	362,5	455

* in Wasser

1,355	1,290	1,355						
O	$\frac{0,320}{0,640}$	C	$\frac{0,320}{0,640}$	O				
1,715	0,570	1,715						
1,678	1,012	0,620	1,012	1,678				
O	$\frac{0,468}{0,510}$	C	$\frac{0,403}{0,680}$	C	$\frac{0,403}{0,680}$	C	$\frac{0,468}{0,510}$	O
1,792	0,708	1,000	0,708	1,792				
1,754	0,954	0,777	1,017	0,777	0,954	1,754		
O	$\frac{0,453}{0,456}$	C	$\frac{0,549}{0,728}$	C	$\frac{0,600}{0,602}$	C	$\frac{0,600}{0,602}$	C
					$\frac{0,549}{0,728}$	C	$\frac{0,453}{0,456}$	O
1,814	0,802	1,004	0,742	1,004	0,802	1,814		
1,790	0,944	0,864	0,989	0,793	0,989	0,864	0,944	1,790
O	$\frac{0,440}{0,434}$	C	$\frac{0,635}{0,773}$	C	$\frac{0,630}{0,582}$	C	$\frac{0,581}{0,646}$	C
					$\frac{0,581}{0,646}$	C	$\frac{0,630}{0,582}$	C
						$\frac{0,635}{0,773}$	C	$\frac{0,440}{0,434}$
1,828	0,858	1,000	0,794	1,040	0,794	1,000	0,858	1,828

Fig. 1. Berechnete π -Bindungsordnungen und π -Elektronendichten der Oxonole im $\frac{\text{Anregungszustand}}{\text{Grundzustand}}$

Tendenz zur Lokalisierung von Doppel- und Einfachbindungen. Damit verbunden nehmen die berechneten Delokalisierungsenergien* pro π -Elektron mit steigender Kettenlänge ab. Beides steht in Einklang mit der experimentell gesicherten

* Quantitative Angaben über Delokalisierungsenergien von heteroatomaren Systemen stoßen auf Unsicherheiten bei der Berechnung der lokalisierten Modelle und sind wegen des noch nicht abschätzbaren Kompressionsanteils der Delokalisierungsenergie [36] ohnehin nicht direkt mit der meßbaren Mesomerieenergie vergleichbar. Wir haben zur Berechnung der lokalisierten Modelle als Energien des untersten Niveaus bei >C=C< und <C=O Werte von -14,75 und -19,70 eV benutzt. Damit ergibt sich für die Merocyanine, angefangen beim Monomethin-merocyanin, eine Delokalisierungsenergie pro π -Elektron von 8,3; 5,85; 4,65; 3,83 eV.

geringeren Stabilität der längeren Ketten und der Konvergenz der Dipolmomente mit steigender Kettenlänge.

Für das Monomethin-merocyanin steht noch ein weiterer experimenteller Vergleichswert zur Verfügung: MORRIS und ORVILLE-THOMAS [38] haben die *C...N*-Bindungslänge zu 1,30 Å gemessen, aus dem Moleküldiagramm berechnet man unter Benutzung der Jenkinsschen Formel [18] eine Bindungslänge von 1,32 Å.

Tabelle 3. Gegenüberstellung theoretischer und experimenteller Werte für die langwelligste Absorption einfacher Merocyanine

Kettenlänge	<i>n</i> = 0	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3					
λ_{theor} (nm)	182	288	393	495					
$\lambda_{\text{theor}} + \text{CH}_3 - \text{Einfl.}$ (nm) nach [11]	180	282	380	476					
λ_{exp} Methylsubst. (nm) in CH_2Cl_2 nach [26]	?	283	361	421					
	1,140	1,299	1,558						
	$N \frac{0,202}{0,802}$	$C \frac{0,411}{0,528}$	O						
	1,490	0,728	1,778						
	1,421	1,078	0,760	1,029	1,723				
	$N \frac{0,500}{0,684}$	$C \frac{0,585}{0,600}$	$C \frac{0,505}{0,780}$	$C \frac{0,445}{0,452}$	O				
	1,584	0,792	1,018	0,794	1,820				
	1,529	1,036	0,792	1,033	0,836	0,985	1,782		
	$N \frac{0,553}{0,632}$	$C \frac{0,589}{0,650}$	$C \frac{0,554}{0,660}$	$C \frac{0,639}{0,568}$	$C \frac{0,568}{0,784}$	$C \frac{0,426}{0,416}$	O		
	1,626	0,824	1,034	0,792	1,012	0,868	1,836		
	1,586	0,993	0,871	1,018	0,829	0,995	0,903	0,973	1,814
	$N \frac{0,554}{0,596}$	$C \frac{0,584}{0,656}$	$C \frac{0,581}{0,618}$	$C \frac{0,626}{0,608}$	$C \frac{0,486}{0,606}$	$C \frac{0,580}{0,500}$	$C \frac{0,688}{0,796}$	$C \frac{0,415}{0,404}$	O
	1,650	0,856	1,040	0,820	1,018	0,834	1,008	0,912	1,848

Fig. 2. Berechnete π -Bindungsordnungen und π -Elektronendichten der Merocyanin-Kette im $\frac{\text{Anregungszustand}}{\text{Grundzustand}}$

Zu der Gegenüberstellung der experimentellen und theoretischen Werte für den langwelligsten Elektronenübergang ist folgendes zu bemerken (vgl. Tab. 3):

Die Berechnungen beziehen sich zunächst auf die freie Merocyanin-Kette ohne Substituenten, Meßwerte liegen nur für gelöste Merocyanine mit meistens komplizierten Substituenten vor. Darüber hinaus zeigen die Merocyanine im allgemeinen eine starke Solvatochromie, so daß also auch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels die Lage des Absorptionsmaximums beeinflußt. Nach einer neuen eingehenden Untersuchung von LIPTAY [25] wird das Ausmaß der Solvatochromie wesentlich bestimmt durch die Größe des Dipolmoments im Grundzustand und

dessen Veränderung bei der Anregung. Kürzere Merocyanin-Ketten sollten also eine geringere Lösungsmittelabhängigkeit zeigen. Desgleichen wird der Effekt der Substituenten weitgehend eliminiert, wenn man sich auf einfache Typen beschränkt bzw. deren Einfluß abschätzen kann. Dies ist für die Methylgruppen als Substituenten erfüllt [23]. Ein näherungsweise Vergleich sollte also zwischen den theoretischen und experimentellen Werten für kurzkettige Merocyanine mit Methylsubstituenten möglich sein. Man entnimmt der Tab. 3, daß die entsprechenden Werte bei $n = 1$ und $n = 2$ gut übereinstimmen.

Damit ist die Grundlage geschaffen für die Untersuchung der bei der Kopplung von zwei Merocyaninen auftretenden spektralen Veränderungen, denn im Rahmen dieser Arbeit interessieren gerade die Merocyanine mit $n = 1$ und $n = 2$. Prinzipiell sind auch die theoretischen Werte für die längeren Ketten nicht als unsicher anzusehen, nur fehlt hier die Möglichkeit der experimentellen Überprüfung, da die Lösungsmiteleinflüsse zu groß werden, um noch auf ein freies Molekül extrapolieren zu können.

3. Quadrupolmerocyanine

3.1. Das 2,5-Diaminobenzochinon-(1,4)

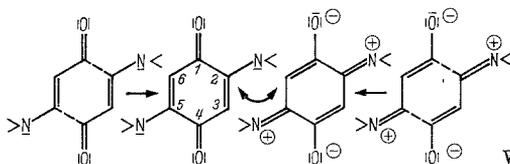
Durch gegenläufige Kopplung von zwei Trimethin-merocyaninen* über die den Heteroatomen benachbarten Kohlenstoffatome erhält man das Quadrupolmerocyanin V. Es handelt sich im einfachsten Fall um das 2,5-Diaminobenzochinon-(1,4) (Stickstoffsubstituenten = H).

Zur Abschätzung der Aufspaltung der Energieniveaus der beiden miteinander wechselwirkenden Systeme wurden zunächst die Eigenwertspektren für verschiedene Kopplungs-Resonanzintegrale $\beta_{1,2}$

$= \beta_{4,5} = -2; -2,5; -3; -3,7$ eV berechnet (Fig. 3). Es zeigt sich, daß der langwelligste Übergang zwischen den Niveaus $3'$ und $4'$ mit zunehmender Kopplung zwischen den beiden Merocyaninen bathochrom verschoben wird, und daß zugleich durch die – relativ geringe – Aufspaltung des Niveaus 3 der einzelnen Merocyanine (in $3'$ und $3''$) formal auch noch ein Übergang $3' \rightarrow 4'$ möglich ist, der in der Nähe der langwelligsten Bande liegen sollte (die Hinzuziehung der Auswahlregeln erfolgt weiter unten). Infolge der wesentlich stärkeren Aufspaltung des Merocyanin-Niveaus 4 gegenüber dem Niveau 3 ist zu erwarten, daß auch diese zweite Bande langwelliger liegt als die Hauptbande der Kopplungspartner (288 nm). Tatsächlich zeigt das gemessene Spektrum des Diaminobenzochinons zwei Banden, die langwelliger liegen als der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang eines einzelnen Trimethin-merocyanins. Beide Banden müssen Übergängen zwischen π -Elektronen-Niveaus zugeordnet werden, die kurzwellige wegen ihrer hohen Intensität, die langwellige wegen ihrer positiven Solvatochromie [8, 9], die insbesondere die Deutung als $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ausschließt [34]. Demzufolge kann dieses Spektrum – zunächst qualitativ – als Kopplungsspektrum gedeutet werden.

Dieser Befund wird noch durch folgendes gestützt: Ohne die Konzeption der gegenläufigen Kopplung von zwei Trimethin-merocyaninen muß man zur

* Bezüglich der Kopplung von zwei Monomethin-merocyaninen vergl. [9].



Berechnung des 2,5-Diaminobenzochinons-(1,4) nach der hier benutzten LCAO-MO-Methode zwischen den Atomen 1 – 2 und 4 – 5 Resonanzintegrale von $\beta =$

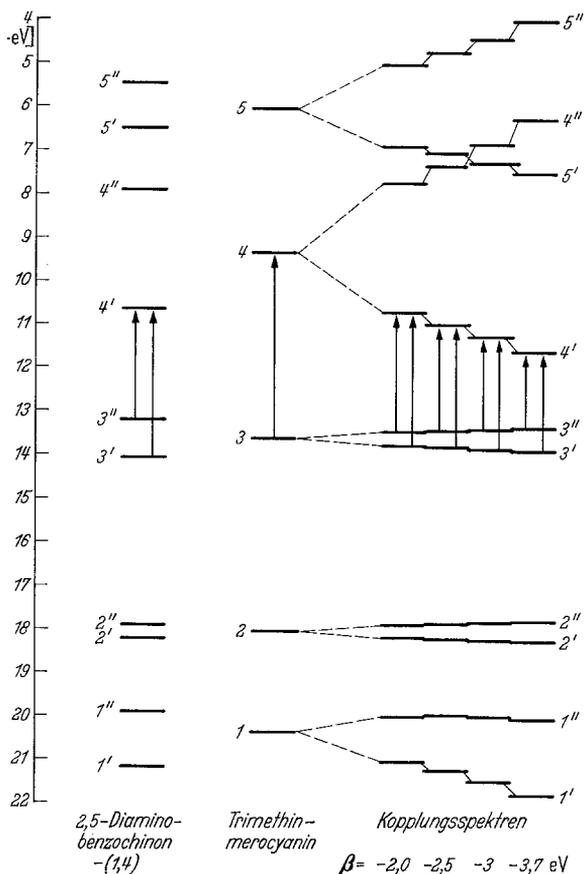


Fig. 3. Eigenwertspektrum der Trimethin-merocyanin-Kette (Mitte) des Kopplungsproduktes zweier Trimethin-merocyanin-Ketten (rechts) und des 2,5-Diaminobenzochinons-(1,4) (links)

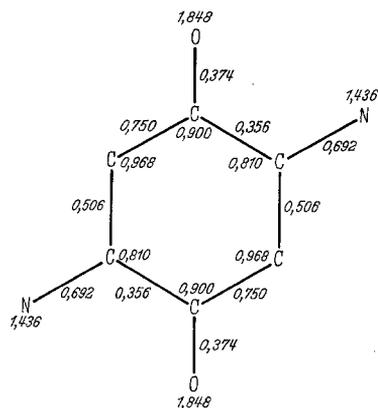


Fig. 4. Moleküldiagramm des Kopplungsproduktes zweier Trimethin-merocyanin-Ketten mit $|\beta| = 3,70$ eV

$-3,70$ eV verwenden. Man erhält damit jedoch einen Wert für den langwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der 200 nm langwelliger liegt als der experimentell gefundene. Der Weg zur Beseitigung dieser Diskrepanz wird durch das angegebene Moleküldiagramm nahegelegt (Fig. 4). Die außerordentlich niedrigen π -Bindungsordnungen der Bindungen 1 – 2 und 4 – 5 sprechen dafür, daß die Resonanz über diese Bindungen geringer ist und demzufolge die entsprechenden β -Werte zu verkleinern sind. Das heißt aber nichts anderes, als daß auch dieser Weg der Negation der durchgehenden Aromatisierung die Vorstellung von der Kopplung der zwei Trimethin-merocyanine bestätigt.

Für eine quantitative Berechnung des Spektrums des Diaminobenzochinons kann man das Kopplungs-Resonanzintegral am langwelligsten Übergang eichen. Dabei ist aber zu beachten, daß außer

den Integralen $\beta_{1,2}$ und $\beta_{4,5}$ nun auch Nichtnachbar-Resonanzintegrale zwischen den beiden Merocyanin-Systemen zu berücksichtigen sind. Die entsprechenden Eigenfunktionen der obigen Rechnung mit $\beta_{\text{Koppl}} = -2,0$ eV erlauben mittels Störungsrechnung [11] die Aussage, daß wesentlich nur die Integrale $\beta_{1,3}$ und $\beta_{4,6}$ eingehen werden. Unter Beschränkung auf diese beiden Nichtnachbar-Resonanzintegrale (num. Werte s. Tab. 1) ergibt sich die beste Übereinstimmung von Experiment und Theorie für den λ -Wert des langwelligsten Übergangs bei einem Kopplungs-Resonanzintegral von $-1,8$ eV. Mit anderen Worten: Die Resonanz zwischen den

Tabelle 4. Theoretische und experimentelle Werte für die beiden langwelligsten Übergänge des 2,5-Diaminobenzochinons-(1,4)

λ_{theor}	485 nm	362 nm	- N <
λ_{exp} nach [8b]	488 nm	336 nm	- N < $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$
	509 nm	369 nm	- N < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
	504 nm	371 nm	$\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{N} \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$

beiden Merocyaninen beträgt etwa 50% der maximal möglichen. Mit diesem β -Wert berechnet man für den zweiten Übergang $\lambda_{\text{max}} = 362 \text{ nm}$, der mit den experimentellen Werten für etwas verschiedene Substituenten gut übereinstimmt, wie nachfolgende Tab. 4 zeigt.

In dem in Fig. 5 angegebenen Moleküldiagramm des Diaminobenzochinons sind auch die nach JENKINS [18] berechneten C...C-Bindungslängen eingetragen, die nochmals die Aufweitung der Bindung 1-2 bzw. 4-5 gegenüber den Benzol-Bindungslängen (1,40 Å) anzeigen sollen. Das zugehörige Niveauschema ist in Fig. 3 links eingezeichnet.

Die Übersetzung der angegebenen Elektronendichteverteilung in Defekt- und Überschußladungen läßt den Quadrupolcharakter des Moleküls erkennen. Die Zusammenstellung der einzelnen Komponenten des Quadrupolmoments erfolgt in Form eines Tensors (vgl. z. B. WEIZEL [37]). Bei Festlegung der Molekülebene als xy -Ebene, speziell der $N'N'$ -Verbindungsline als y -Achse und bei Verwendung der Einheit $10^{-26} \text{ cm}^3 \sqrt{\text{dyn}}$ ergibt sich für das Diaminobenzochinon der folgende Quadrupoltensor:

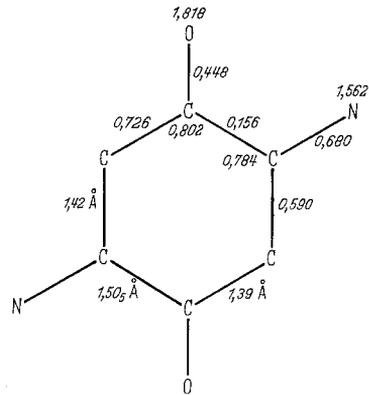


Fig. 5. Moleküldiagramm des 2,5-Diaminobenzochinons-(1,4) einschließlich berechneter C...C-Bindungslängen

$$\begin{vmatrix} -108 & -73,5 & 0 \\ -73,5 & 88 & 0 \\ 0 & 0 & 20,5 \end{vmatrix}$$

3.1a. Zur Intensität der Banden

Das Diaminobenzochinon gehört zur Symmetriegruppe C_{2h} , besitzt ein Symmetriezentrum und folglich gilt die allgemeine Elektronensprung-Auswahlregel

$$g \leftrightarrow g \quad u \leftrightarrow u \quad g \leftrightarrow u.$$

Der Bande 485 nm ($3' \rightarrow 4'$) entspricht ein A_g-A_g -Übergang, der somit verboten ist; der Bande 362 nm ($3' \rightarrow 4'$) entspricht ein erlaubter, nach $x + iy$ (Molekülebene) polarisierter A_g-B_u -Übergang. Tatsächlich unterscheiden sich die experimentellen maximalen Extinktionskoeffizienten der beiden Banden um mindestens

zwei Zehnerpotenzen [8], die langwellige — theoretisch verbotene — Bande hat nur eine Oszillatorenstärke in der Größenordnung von 0,01.

Man muß sich fragen, welche Ursachen für das Auftreten dieser Bande verantwortlich sein können. Da ein verbotener Dipolübergang als Quadrupolübergang erlaubt ist, könnte man an das Auftreten eines solchen bei den Quadrupol-Merocyaninen denken. Es läßt sich jedoch mit Hilfe der von CONDON und SHORTLEY [5] auf magn. Dipole und el. Quadrupole erweiterten Übergangswahrscheinlichkeit abschätzen, daß dies wegen der um mehrere Größenordnungen zu kleinen Intensität des theoretischen Übergangs nicht zutrifft. Vielmehr hat man zu berücksichtigen, daß obige Symmetrierauswahlregel unter Vernachlässigung der Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktionen von den Kernkoordinaten hergeleitet wurde. HERZBERG und TELLER [17] haben gezeigt, daß durch Einbeziehung dieser Abhängigkeit ein ursprünglich verbotener Übergang $a-b$ schwach erlaubt wird, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

I. In der Nähe (≤ 1 eV) eines der beiden beteiligten Terme (a) liegt ein störender Elektronenzustand a_s .

II. Der Übergang zwischen a_s und b ist nach der einfachen Auswahlregel nicht verboten.

III. Die Symmetrien von a und a_s unterscheiden sich nur durch die Symmetrie einer nicht-totalsymmetrischen Normalkoordinate.

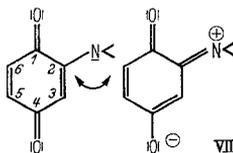
Für den Übergang $3'' \rightarrow 4'$ treffen alle drei Bedingungen zu, das Niveau $3'$ wird als störender Term wirken. Eine mögliche Erklärung für das schwache Auftreten der 485 nm-Bande kann somit in der „Mischung“ der Niveaus $3'$ und $3''$ gesehen werden.

Aus dieser Sicht ist der folgende experimentelle Befund [8] ohne weiteres zu verstehen: Wenn durch verschiedene symmetrische Substituenten die Differenz der Niveaus $3'$ und $3''$ variiert wird, ändern sich die Maximalabsorptionskoeffizienten der beiden Banden im gegenläufigen Sinn. Variation des Abstandes zwischen den Niveaus $3'$ und $3''$ bedeutet im obigen Herzberg-Tellerschen Schema eine verschieden starke Mischung der entsprechenden Eigenfunktionen, daraus resultiert die gegenläufige Veränderung der Oszillatorenstärken, im Falle der Verringerung der Differenz zwischen $3'$ und $3''$ beispielsweise Abnahme der Intensität des erlaubten Übergangs $3' \rightarrow 4'$ und Zunahme der Intensität des „verbotenen“ Übergangs $3'' \rightarrow 4'$.

Wegen dieser Herzberg-Teller-Mischung der Niveaus $3'$ und $3''$ wird hier zunächst auf eine Angabe der Moleküldiagramme für die Anregungszustände verzichtet.

3.2. Monoaminobenzochinon-(1,4)

Die bisherigen Ergebnisse scheinen durch das spektrale Verhalten der Monoaminobenzochinone-(1,4) vom Typ VII widerlegt zu werden. Obwohl hier formal nur ein Merocyanin-Dipol beteiligt ist, besitzen diese Verbindungen eine wenigstens ebenso langwellige Lichtabsorption wie die entsprechenden Quadrupol-Merocyanine mit auffälliger Intensitätserhöhung des langwelligen Übergangs, wie man Arbeiten von BERG et al. [1] entnehmen kann.



VII

Eine Rechnung analog der oben verwendeten zweiten Me-

thode, also indem man zunächst für alle $\beta_{CC'}$ = -3,70 eV einsetzt und in einem zweiten Rechnungsgang an den Bindungen mit stark verminderter π -Bindungsordnung (1 - 2, 1 - 6, 4 - 5) die Resonanzintegrale auf $\beta_{CC'}$ = -1,80 eV vermindert, zeigt jedoch (s. Fig. 6), daß durch eine starke Defektladung des Kohlenstoffatoms 1 auch hier ein Quadrupol ausgebildet ist. Es ist daher erklärlich, daß sich Substanzen dieses Typs im Hinblick auf ihr von RETTIG und BERG [32] untersuchtes Solvatochromie-Verhalten wie die Quadrupol-Merocyanine verhalten. Die berechneten λ_{\max} -Werte von 530 nm und 280 nm sind in guter Übereinstimmung mit den bei $\lambda_{\max 1}$ = 500 nm und $\lambda_{\max 2}$ = 285 nm liegenden experimentellen Werten [1]. Da es hier kein Symmetrieverbot für den langwelligsten Übergang gibt, sollte man für diesen schon qualitativ eine größere Intensität als beim 2,5-Diaminobenzochinon-(1,4) erwarten, was durch die oben zitierte Arbeit von BERG et al. bestätigt wird. Die Berechnung der Oszillatorenstärke der langwelligsten Bande ergibt etwa 1/3 des Wertes der kurzwelligen Bande.

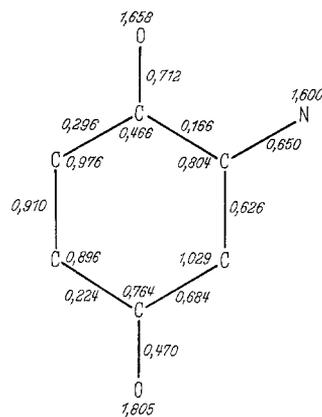
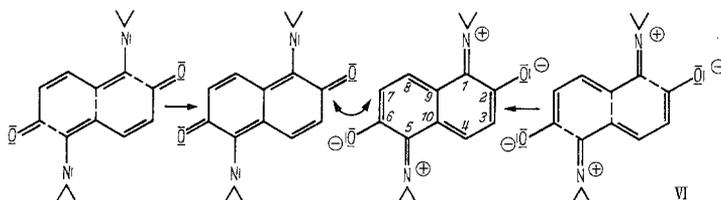


Fig. 6. Moleküldiagramm des Monoaminobenzochinons-(1,4)

3.3. 1,5-Diaminonaphthochinon-(2,6)

In analoger Weise, wie sich das Spektrum des 2,5-Diaminobenzochinons-(1,4) als Kopplungsspektrum zweier Trimethin-merocyanine deuten läßt, sollten sich die spektralen Daten des 1,5-Diaminonaphthochinons-(2,6) VI aus der Kopplung zweier di-cis-Pentamethin-merocyanine berechnen lassen:



Für die Kopplungs-Resonanzintegrale $\beta_{1,2} = \beta_{5,6} = \beta_{9,10}$ wurde der am Diaminobenzochinon geeichte obige Wert von -1,80 eV benutzt, von den Nichtnachbar-Resonanzintegralen wurde ebenfalls analog obigem $\beta_{2,9}$ und $\beta_{6,10}$ berücksichtigt. Fig. 7 zeigt in einem Ausschnitt aus der so berechneten Verteilung der Energieeigenwerte die Niveaus 4', 4'' und 5', 5'' (also die beiden höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten), zwischen denen formal die vier Übergänge 608 nm, 572 nm, 303 nm und 296 nm möglich sind. Der erste und letzte davon fallen unter das $g \leftarrow \uparrow g$ Verbot und sollten selbst im Falle einer Mischung der Niveaus 4' und 4'' (in der zuvor beschriebenen Weise) wegen der Nachbarschaft der erlaubten Übergänge 572 nm und 303 nm kaum wahrgenommen werden können. Tatsächlich zeigt das gemessene Spektrum des Diaminonaphthochinons in dem hier betrachteten Spektralbereich nur die Banden 581 nm und 321 nm; die gute Übereinstimmung mit den theoretischen λ_{\max} -Werten darf auch hier als Bestätigung der Quadrupolvorstellung von diesem Molekül angesehen werden. Der Grad

der Bindungslängen-Änderung gegenüber aromatischen Ringen kann aus dem Moleküldiagramm für den Grundzustand (Fig. 8a) entnommen werden, dieses enthält neben den π -Ladungsdichten und π -Bindungsordnungen auch wieder die aus letzteren berechneten $C \dots C$ -Bindungslängen. Dieses Moleküldiagramm bildet auch die Grundlage zur Ermittlung der Komponenten des Quadrupolmoments des Diaminonaphthochinons. Dabei wird die Molekülebene als xy -Ebene angenommen, speziell liegt die Bindung $C_9 - C_{10}$ in der y -Achse. Bei

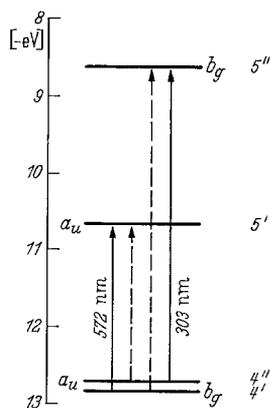


Fig. 7

Ausschnitt aus dem Eigenwertspektrum des 1,5-Diaminonaphthochinons-(2,6)

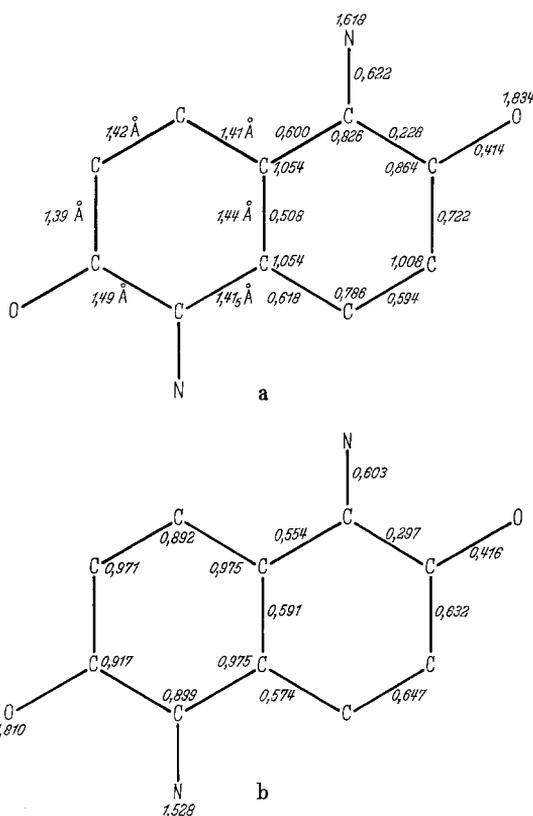


Fig. 8. Moleküldiagramme des 1,5-Diaminonaphthochinons-(2,6). a) Grundzustand, einschließlich berechneter $C \dots C$ -Bindungslängen, b) Anregungszustand des Übergangs $4' - 5'$

Verwendung der gleichen Einheiten wie oben beim Diaminobenzochinon ergibt sich der folgende Tensor:

$$\begin{vmatrix} -193 & -80 & 0 \\ -80 & 126,5 & 0 \\ 0 & 0 & 67,5 \end{vmatrix}$$

Fig. 8b zeigt das Moleküldiagramm des Anregungszustandes $(1')^2 (1'')^2 (2')^2 (2'')^2 (3')^2 (3'')^2 (4') (5')$.

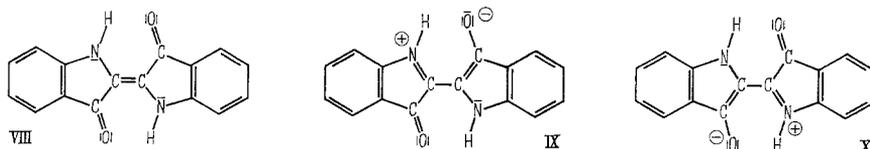
Die berechneten Elektronendichten an den Methinkohlenstoffatomen bestätigen die Deutung des Protonenresonanzspektrums von VI [7], wenn man näherungsweise eine Proportionalität zwischen π -Elektronendichten und den kernresonanzspektroskopisch zugänglichen diamagnetischen Abschirmungen der Methinprotonen zugrunde legt [6].

Die Oszillatorenstärke eines Übergangs läßt sich theoretisch in bekannter Weise aus den Eigenfunktionen der beiden miteinander kombinierenden Niveaus berechnen (vgl. z. B. [33]). Für den 572 nm-Übergang des Diaminonaphthochinons

erhält man so $f = 1,06$, aus dem gemessenen Spektrum folgt dagegen $f \approx 0,25$. Die Abweichung des theoretischen Wertes liegt wieder im Rahmen des Faktors 3 – 5, wie er für Momentberechnungen nach der LCAO-MO-Methode charakteristisch zu sein scheint. Allerdings gibt es bemerkenswerte Ausnahmen, beispielsweise bei den Cyaninen [22] und – weiter unten behandelt – beim Indigo, so daß auch andere Deutungen für zu hohe theoretische Momente zu berücksichtigen sind. Im vorliegenden Fall des 1,5-Diaminonaphthochinons-(2,6) ist eine Mischung der Niveaus $4'$ und $4''$ denkbar, die eine Verminderung des gemessenen f -Wertes der langwelligsten Bande gegenüber dem des reinen $4' \rightarrow 5'$ -Übergangs bewirken könnte.

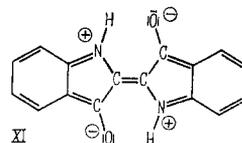
4. Indigo

Die Elektronenstruktur des Indigo wird heute im allgemeinen mittels der Grenzstrukturen VIII – X wiedergegeben [36].



Der bereits von R. KUHN formulierten quadrupolaren Grenzstruktur XI schenkte man vor allem deswegen keine weitere Beachtung, weil darin die ankondensierten Benzolringe in einer orthochinoiden Struktur vorliegen, was mit den experimentellen Befunden nicht im Einklang stand.

Von DÄHNE et al. war jedoch darauf hingewiesen worden [8, 9], daß in den ankondensierten Benzolringen trotz der scheinbar orthochinoiden Struktur ungestörte, also aromatische π -Elektronensextetts existieren können. Demzufolge war es sinnvoll, auch die Farbe des Indigo und ihm verwandter Verbindungen unter dem Gesichtspunkt der Quadrupol-Merocyanine erneut zu diskutieren.

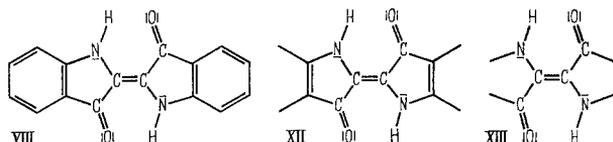


Ein geeignetes quantenmechanisches Näherungsverfahren muß vor allem folgende experimentellen Eigenschaften und Besonderheiten der indigoide Farbsysteme deuten bzw. ableiten können:

1. die bezüglich der räumlichen Ausdehnung erstaunlich langwellige Absorption;
2. die röntgenographisch ermittelten Werte für die Bindungslängen;
3. die Hypsochromie der langwelligen Absorptionsbande bei Verlängerung der zentralen $C \dots C$ -Bindung um eine Vinylgruppe;
4. die Fähigkeit zu cis-trans-Isomerie;
5. die kurzwelligere Absorption des indigoverwandten Epindolindion.

Kürzlich sind von KLESSINGER und LÜTTKE [19] erste Versuche einer quantenmechanischen Deutung des Indigo-Chromophors unternommen worden. Sie betrachten im Rahmen der einfachsten qualitativen LCAO-Methode, ausgehend vom vollständigen Indigomolekül, schrittweise Verkleinerungen, welche schließlich zu einem Indigo-Grundchromophor führen sollen. Bei jeder Verkleinerung wird darauf geachtet, daß der indigoide Charakter (von KLESSINGER und LÜTTKE ausgedrückt durch die langwellige Absorption und gewisse Relationen zwischen

dem Indigo und seinem Oxydations- und Reduktionsprodukt) im wesentlichen erhalten bleibt. In diesem Sinne erweist sich die Verkleinerung nach folgendem Schema bis XIII durchführbar:



XIII wird folglich als Indigo-Grundgerüst, als farbgebendes System des Indigo, angegeben. Anschließend haben KLESSINGER und LÜTTKE für dieses System nach der Pariser-Parr-Näherung den langwelligsten Übergang berechnet zu 342 nm (exp. Wert für Indigo in Alkohol 606 nm) und den großen Unterschied zur Indigofarbe auf mangelhafte rechnerische Beherrschung des Einflusses der Aminogruppe zurückgeführt.

Aus diesem Grundchromophor XIII wird von ihnen abgeleitet, daß die Benzolringe für die Eigenschaften des Indigo von untergeordneter Bedeutung sind — was experimentell am analogen Thioindigo gesichert ist — und daraus folgend orthochinoide Grenzstrukturen nicht wesentlich beteiligt sein können. Die Autoren wenden sich gegen die bestehende Auffassung, den Indigo den Merocyaninen zuzurechnen, da letztere bei vergleichbarer Kettenlänge wesentlich kurzwelliger absorbieren, und da die vinyloge Verbindung des Indigos, im Gegensatz zum Verhalten der Merocyanine bei Kettenverlängerung, hypsochrom absorbiert.

Der Frage nach dem Chromophor des Indigo kommt auch bei der hier beabsichtigten Diskussion der Quadrupolvorstellung eine zentrale Bedeutung zu, denn wenn sich die von KLESSINGER und LÜTTKE angegebene Atomgruppierung XIII als farbgebendes System bestätigen läßt, ist die Quadrupolvorstellung für Indigo gegenstandslos — zumindest vom Standpunkt der Mesomerielehre —, denn für System XIII ist keine quadrupolare Grenzstruktur formulierbar.

Da eine Verbindung vom Typ XIII bisher noch nicht als Substanz bekannt ist, sind Aussagen über deren Lichtabsorption nur theoretisch zu erhalten.

Wie bereits bemerkt, liefert die *PP*-Rechnung für den langwelligsten Übergang 342 nm und damit keine befriedigende Annäherung an die Farbe des Indigo. Damit ist aber die Atomgruppierung XIII noch nicht als gleichermaßen unzutreffend anzusehen, denn die *PP*-Rechnung ergab bereits für das Trimethinmerocyanin eine größere Diskrepanz zum experimentellen Wert und gestattet auch nur eine recht grobe Berechnung der Lichtabsorption der Cyaninfarbstoffe [12, 21].

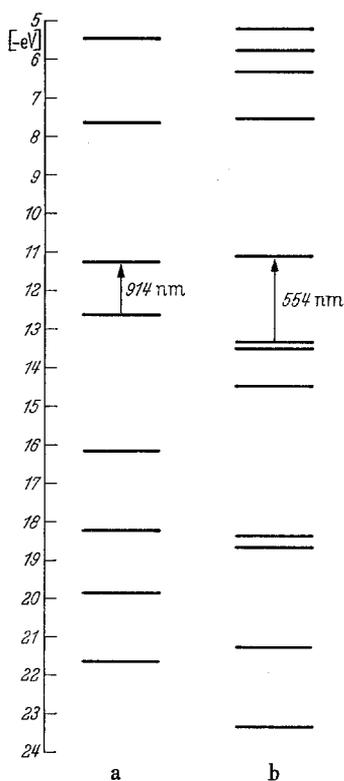


Fig. 9. Eigenwertspektren
a) des H-Chromophors von
KLESSINGER und LÜTTKE
b) des Indigo-Chromophors

Die befriedigenden Ergebnisse, die die vervollständigte LCAO-MO-Methode bei der Behandlung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxonole, Merocyanine und Quadrupol-Merocyanine und auch der Cyanine [21] und Wursterschen Radikale [22] lieferte, und zwar ohne die Parameter jeweils an die neue Substanzklasse anpassen zu müssen, berechtigt zu der Annahme, auch für die Atomgruppierung XIII zuverlässige Aussagen über die Lichtabsorption zu erhalten. Zur Aufstellung der Säkular determinante werden keine neuen Integrale benötigt, alle verwendeten Nichtnachbar-Resonanzintegrale erscheinen bereits bei der Behandlung der Merocyanine. Fig. 9 zeigt als Resultat der Rechnung die Eigenwerte des „H-Chromophors“ XIII. Als entscheidendes Ergebnis entnimmt man der Figur den Wert 914 nm für den langwelligsten Übergang, der nächste – verbotene – Übergang liegt bei 250 nm, der nächste erlaubte noch kurzwelliger. Das spricht gegen die Vorstellung, daß XIII das chromophore System des Indigo darstellt.*

In den einfachen MO-Berechnungen von KLESSINGER und LÜTTKE hatte sich zwischen den Systemen XIII und XII kein wesentlicher Unterschied ergeben. Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei Verwendung der vervollständigten LCAO-MO-Methode: Hier hat der Ringschluß zum Fünfring einen außerordentlichen Einfluß auf die spektroskopischen Daten (s. Fig. 9): Die langwellige Bande liegt jetzt bei 554 nm, also nahezu übereinstimmend mit den experimentellen Werten des Indigos, die bei 546 nm als Dampf bzw. 605 nm in Chloroform-Lösung liegen.

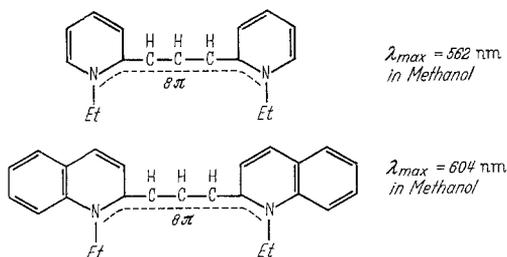
Wir müssen daher das System XII als Grundchromophor des Indigo ansehen.

Für die Zuverlässigkeit der Näherungsmethode spricht auch die gute Übereinstimmung in den Werten für die nächsthöhere Absorptionsbande $\lambda_{\text{theor}} = 368 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{exp}} = 340 \text{ nm}$.

Die Benzolringe sind für die Indigofarbe von geringem Einfluß. So wird beim Thioindigo durch Abspaltung der beiden Benzolringe lediglich eine hypsochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionsbande um 40 nm bewirkt [19]**. Demzufolge sollten die theoretisch ermittelten Bindungsordnungen und die daraus folgenden Bindungslängen für die Atomanordnung XII mit den aus der Röntgenstrukturanalyse bekannten Bindungslängen des vollständigen Indigo-Moleküls VIII [14] vergleichbar sein; auch dies ist in befriedigender Weise erfüllt, wie man

* Wegen des Fehlens einer quadrupolaren Grenzstruktur sind die Berechnungen speziell für das System XIII möglicherweise zu verfeinern durch Modifizierung der Resonanzintegrale, analog dem Vorgehen bei den Polyenen.

** Analogien zu diesem geringen Einfluß der Ringe finden sich u. a. bei den Carbocyaninfarbstoffen.



Dagegen wird die para-Bande aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Reihe der Acene bei linearer Annelierung von zwei Benzolringen jeweils 150 nm nach Rot verschoben [4].

Fig. 10 entnimmt. Größere Abweichungen bestehen nur bei der $C \dots O$ -Bindungsordnung. Offenbar ist das Resonanzintegral $\beta_{C,O}$, wie es sich aus der oben angegebenen Methode zur Bestimmung von β_{ij} ergibt, zu klein. Somit kann man an-

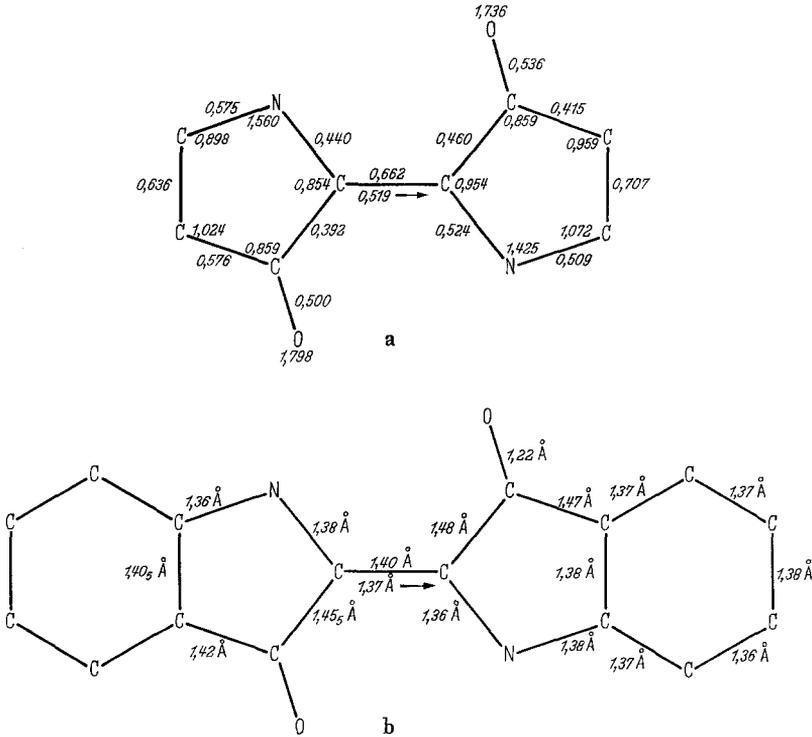
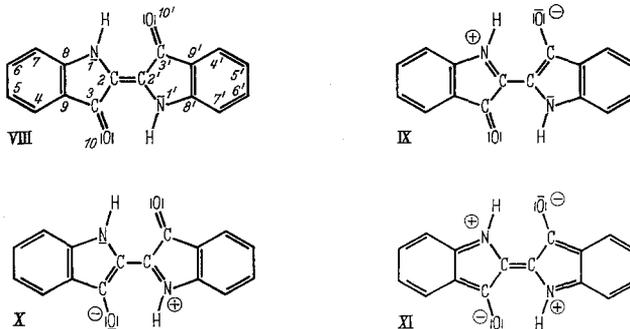


Fig. 10. Indigo-Chromophor. a) Moleküldiagramme für Grundzustand (linke Hälfte) und ersten Anregungszustand (rechte Hälfte), b) Bindungslängen im Grundzustand, berechnet (linke Hälfte) und gemessen von GRIBOWA (rechte Hälfte)

nehmen, daß die $C \dots O$ -Bindungsordnungen auch bei allen anderen hier behandelten Verbindungen in Wirklichkeit etwas größer sind.

Die Umsetzung des Moleküldiagramms in die dem Chemiker geläufige Formelschreibweise läßt die Beteiligung folgender Grenzstrukturen an dem mesomeren Gesamtzustand zu:

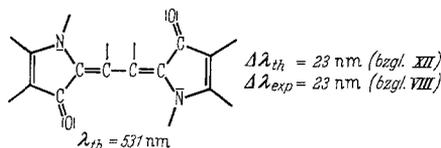


Dadurch wird die wesentliche Bedeutung der Merocyaninstrukturen für Indigo hervorgehoben. Insbesondere bedeuten Grenzstruktur VIII und XI die gegenläufige Kopplung von zwei Trimethin-merocyaninen in den beiden möglichen Grenzstrukturen über eine $>C=C<$ -Brücke. Damit ist auch der Indigo als ein Quadrupol-Merocyanin aufzufassen und die charakteristische Farbe im wesentlichen aus dieser Kopplung zu erklären. Außerdem ist für die langwellige Absorption des Indigo offenbar bestimmend, daß hier im Unterschied zu den vorher behandelten Quadrupol-Merocyaninen keine ins Gewicht fallende Resonanzverminderung auftritt. Auch die hohe thermische Stabilität [etwa im Vergleich zu dem ähnlich langwellig absorbierenden 1,5-Diaminonaphthochinon-(2,6)] dürfte sich daraus erklären.

Aus der angegebenen Elektronendichteverteilung im Grundzustand läßt sich das Quadrupolmoment des Indigo berechnen. Die Molekülebene wird als xy -Ebene angesetzt, speziell die Richtung der zentralen $C \dots C$ -Bindung als x -Achse. Zum Vergleich ist rechts der Tensor eines in den Positionen 1,1', 10, 10' fixierten Einheitsquadrupols (also der Grenzstruktur XI entsprechend) angegeben, ebenfalls in den Einheiten $10^{-26} \text{cm}^3 \sqrt{\text{dyn}}$.

57,5	-67,5	0	64	-106	0
-67,5	-77	0	-106	-91	0
0	0	19,5	0	0	26

Die für den Indigo als charakteristisch erkannte Kopplung von Merocyaninen läßt nicht notwendig eine Analogie zwischen Indigo- und Merocyaninverhalten, etwa bezüglich einer Kettenverlängerung, erwarten. So liefert die Rechnung den zunächst merkwürdigen Effekt der Hypsochromie des Indigos bei Verlängerung der zentralen $C \dots C$ -Bindung um eine Vinylgruppe in der richtigen Größenordnung:

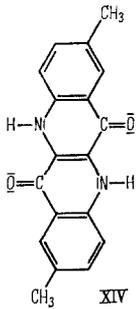


Auch zur Beschreibung der weiteren, oben angegebenen Eigenschaften indigoider Systeme erweist sich die hier verwendete vervollständigte LCAO-MO-Methode als gut geeignet, wie im folgenden näher gezeigt wird.

Durch Drehung um die zentrale $C \dots C$ -Bindung ist bei den Indigofarbstoffen eine cis-trans-Isomerie möglich, die lediglich durch eine eventuelle Stabilisierung der trans-Form durch Wasserstoff-Brückenbindungen verhindert wird bzw. durch eine zu geringe Aktivierungsenergie der cis-trans-Rücklagerung nicht beobachtbar ist. BRODE, PEARSON und WYMAN [2] haben beim N,N' -Diacetyl-indigo durch Lichteinstrahlung in die langwellige Absorptionsbande eine trans-cis-Umlagerung nachgewiesen. Die bei 545 nm liegende Absorptionsbande der trans-Form wird zugunsten einer Bande der cis-Form bei 430 nm abgebaut. Ähnlich kurzwellig liegende Isomerbanden sind von PUMMERER und MARONDEL [28] auch am N,N' -Dimethyl-indigo und N,N' -Diäthyl-indigo aufgefunden worden.

Zur theoretischen Erfassung des Absorptionsmaximums der cis-Form sind die speziellen Nichtnachbar-Resonanzintegrale der trans-Form $\beta_{1,3'}$, $\beta_{1',3}$, $\beta_{1,10'}$ und

$\beta_{1',10}$ aufzuheben und stattdessen die cis-Integrale $\beta_{10,10'}$, $\beta_{3,3'}$ und $\beta_{1,1'}$ einzusetzen. Anstelle einer Neuberechnung der veränderten Säkular determinante kann man eine Störungsrechnung durchführen. Auf diese Weise ergibt sich ein theoretischer Wert von 493 nm für die langwelligste Absorption der cis-Form. Die Richtung der Verschiebung wird somit richtig erfaßt und auch die Größe der Verschiebung erscheint befriedigend, wenn man bedenkt, daß Substituenten und Benzolringe vernachlässigt wurden.



Weiterhin bewährt sich die angewendete theoretische Methode bei der Berechnung der Oszillatorenstärke für den langwelligsten Übergang des Indigo-Chromophors, was um so bemerkenswerter erscheint, als vier Heteroatome in die Rechnung eingehen. Der aus den am Übergang beteiligten Eigenvektoren berechnete theoretische Wert ist $f = 0,26$; der experimentelle Wert für Indigo beträgt etwa $f = 0,15$.

Im Zusammenhang mit der Lichtabsorption des Indigo ist auch das spektrale Verhalten des Epindolindion zu diskutieren, für dessen Dimethyl-Derivat (XIV, unpolare Grenzstruktur) von KLESSINGER und LÜTTKE [19] ein Absorptionsmaximum bei 463 nm in Pyridin angegeben wird. Die trotz der Ähnlichkeit mit Indigo wesentlich kurzwelligere Absorption des Epindolindion führen die Autoren auf die Fixierung der beiden Carbonylgruppen in *s-trans*-Stellung bezüglich der zentralen C...C-Bindung zurück. Beim Indigo liegen die beiden Carbonylgruppen in *s-cis*-Konstellation vor. Unter dem Gesichtspunkt der hier behandel-

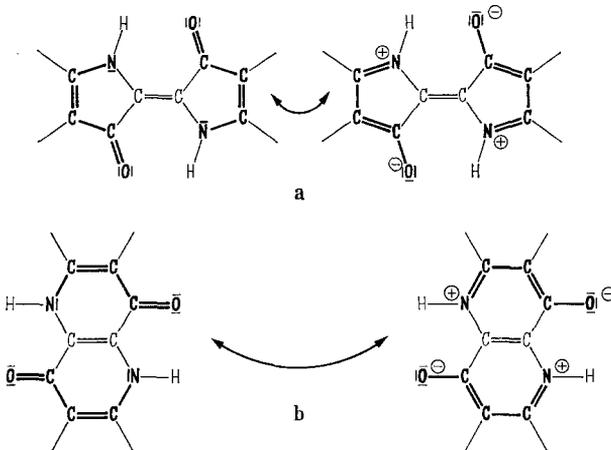


Fig. 11. Kopplungsarten bei a) Indigo b) Epindolindion

ten Kopplung von Mero-cyaninen wird eine andere Erklärung für diese kurzwellige Absorption nahegelegt: Wie beim Indigo liegt auch beim Epindolindion eine Kopplung von zwei cis-Trimethin-merocyaninen in den beiden möglichen Grenzstrukturen über eine $>C=C<$ -Brücke vor, jedoch ist die Form der Kopplung hier eine andere (s. Fig. 11, die beiden Arndt-Eistert-Grenzstrukturen IX, X

des Indigo und die analogen für das Epindolindion sind hier nicht aufgeführt).

Die Berechnung des verkürzten Epindolindion-Systems, also ohne Benzolringe, nach der vervollständigten LCAO-MO-Methode liefert für den langwelligsten Übergang $\lambda_{\max} = 313$ nm. Die Differenz von 150 nm zum experimentellen Wert für das Epindolindion dürfte in erster Linie den Benzolringen zuzuschreiben sein, wie durch Analogie zur Verschiebung der *p*-Bande in der Reihe der Acene nahegelegt wird. Diese Verschiebung beträgt dort gerade 150 nm.

Die aufgezeigten zahlreichen Parallelen und Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Befunden und Ergebnissen im Rahmen der vervollständigten

LCAO-MO-Methode sprechen einmal für die Konzeption der Kopplung von Merocyaninen und belegen zum anderen, daß das benutzte quantenmechanische Näherungsverfahren zur Entscheidung der Frage nach dem chromophoren System des Indigo geeignet ist. Es erscheint lohnenswert, die gewonnenen Ergebnisse unter Einbeziehung der Benzolringe und Differenzierung der Resonanzintegrale bei Verzweigungsstellen sowie der Coulombintegrale durch Nachbarschafts- und Hybridisierungseinflüsse zu verfeinern. Darüber hinaus wird die Quadrupolvorstellung von uns an anderen Molekülen studiert werden.

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen wurden an einem ZRA-1-Automaten im Rechenzentrum des VEB Bergmann-Borsig, Berlin-Wilhelmsruh, ermittelt.

Literatur

- [1] BERG, H., K.-H. KÖNIG, D. TRESSELT e H. WAGNER: *Contr. teor. e sperim. di polarografia* Vol 5 (1960).
- [2] BRODE, W. R., E. G. PEARSON, and G. M. WYMAN: *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1034 (1954).
- [3] BROOKER, L. G. S., G. H. KAYES, R. H. SPRAGUE, R. H. VAN DYKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT, F. L. WHITE, H. W. CRESSMAN, and S. G. DENT Jr.: *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5332 (1951).
- [4] CLAR, E.: *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1952.
- [5] CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge: University Press 1935.
- [6] DÄHNE, S., u. J. RANFT: *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **224**, 65 (1963).
- [7] —, u. H. PAUL: *Chem. Ber.* **97**, 1625 (1964).
- [8] — — II. Internationales Farbensymposium Schloß Elmau/Mittenwald 24. – 27. 4. 1964.
- [8a] —, J. RANFT u. H. PAUL: *Tetrahedron Letters* **45**, 3355 (1964).
- [8b] —, H. PAUL u. D. LEUPOLD: *Z. Naturforschung*, Teil b (Im Druck).
- [9] —, D. LEUPOLD, H. PAUL und J. RANFT: *Mber. Dt. Akad. Wiss. (Im Druck)*.
- [10] FÖRSTER, T.: *Pure and appl. Chem.* **4**, 121 (1962).
- [11] FUKUI, K., Ch. NAGATA, T. YONEZAWA, H. KATO, and K. MOROKUMA: *J. chem. Physics* **31**, 287 (1959).
- [12] GLYNN, S., and W. S. SIMPSON: *J. chem. Physics* **28** 297 (1958).
- [13] GÖTZ, H., u. E. HELLBRONNER: *Helv. Chim. Acta* **44**, 1365 (1961).
- [14] GRIBOWA, E. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **102**, 279 (1955).
- [15] HELLBRONNER, E.: II. Internationales Farbensymposium Elmau 1964.
- [16] HELY-HUTCHINSON, M., and L. E. SUTTON: *J. chem. Soc. (London)* 4382 (1958).
- [17] HERZBERG, G., u. E. TELLER: *Z. physikal. Chem. Abt. B* **21**, 410 (1933).
- [18] JENKINS, H. O.: *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3168 (1955).
- [19] KLESSINGER, M., and W. LÜTTKE: *Tetrahedron* **19** Suppl. 2, 315 (1963).
- [20] KUHN, R.: *Naturwissenschaften* **20**, 618 (1932).
- [21] LEUPOLD, D.: *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **223**, 404 (1963).
- [22] —, u. S. DÄHNE: Unveröffentlicht; vergl. auch *Z. Naturforschg.* **18A**, 881 (1963).
- [23] — — In Vorbereitung.
- [23a] — — Mber. Dt. Akad. Wiss., Im Druck
- [24] LIPPERT, E.: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 962 (1957).
- [25] LIPPAY, W.: II. Internationales Farbensymposium Elmau 1964.
- [26] MALHOTRA, S. S., and M. C. WHITING: *J. chem. Soc. (London)* 3812 (1960).
- [27] PREUSS, H.: *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 51 (1963).
- [28] PUMMERER, R., u. G. MARONDEL: *Liebigs. Ann. Chem.* **602**, 228 (1957).
- [29] RASCH, G.: *Z. Chem.* **2**, 347 (1962).
- [30] — *Z. Chem.* **2**, 382 (1962).
- [31] — *Z. Chem.* **2**, 5 (1962).
- [32] RETTIG, H. P., u. H. BERG: *Z. physik. Chem.* **222**, 193 (1963).
- [33] SANDORFY, C.: *Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie*, Weinheim: Verlag Chemie 1961.

- [34] SIDMAN, J. W.: Chem. Rev. **58**, 689 (1958).
- [35] STIMPSON, W. T. S.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 5359 (1951).
- [36] STAAB, H. A.: Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim: Verlag Chemie 1962
- [37] WEIZEL, W.: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Berlin-Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1955.
- [38] MORRIS, F. E., and W. J. ORVILLE-THOMAS: J. Mol. Spectr. **6**, 572 (1961).

(Eingegangen am 24. August 1964)