

# Theoretische Untersuchungen zum Absorptionsverhalten von Hydroxyindolen

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Österreich

Z. Naturforsch. **38a**, 566–569 (1983); eingegangen am 19. September 1982

Herrn Univ.-Prof. Dr. E. Ziegler zur Vollendung des 70. Lebensjahres gewidmet

*Theoretical Studies about the Absorption Spectra of Hydroxyindoles*

The absorption spectra of hydroxyindoles are calculated by means of the PPP and INDO/S-CI methods. The results of the PPP calculations are analyzed in terms of molecular subunits using the parsoorbital method, similarity measure and configuration analysis. These methods show that the electronic states of the hydroxyindoles are best described by fragmentation in indole + hydroxyl groups. On the basis of this fragmentation the bathochromic shift of the first absorption band of 5- and 6-hydroxyindole as compared to 4- and 7-hydroxyindole and indole itself can be explained by the contribution of the charge transfer configuration from the hydroxyl group to the locally excited indole state.

## Einleitung

Aufgrund der weiten Verbreitung von Indolderivaten in zahlreichen pharmazeutisch, biochemisch und biologisch relevanten Verbindungen (Tryptophan, Serotonin, Indolylessigsäure, Indolalkaloide) sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Indolchromophors Gegenstand zahlreicher experimenteller [1–13] wie auch theoretischer Untersuchungen [4, 6, 7, 9, 14–18]. Von besonderem Interesse sind im Hinblick auf ihre hormonelle (Serotonin) beziehungsweise psychotrope Wirkung (Psilocin) hydroxysubstituierte Indolderivate. Als besonders bemerkenswert an dieser Verbindungsklasse ist die deutliche Abhängigkeit der längstwelligsten Absorptionsbande von der Stellung der Hydroxylgruppe hervorzuheben. Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine Interpretation dieses Verhaltens mit Hilfe quantenchemischer Näherungsverfahren.

## Rechenverfahren

Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung des INDO/S-CI-Verfahrens [19, 20] wie auch des PPP-Verfahrens [21, 22]. Zur Interpretation des Absorptionsverhaltens im Sinne des „molecules in molecule“-Bildes [23] auf der Basis von Teilchromo-

phoren diente eine Untersuchung der PPP-Resultate mittels der drei nachstehenden Analysenverfahren:

1. Pars-Orbital-Methode [24];
2. Ähnlichkeitsmaßzahl [25];
3. Konfigurationsanalyse [26].

## Rechenergebnisse und Diskussion

Die mit Hilfe der beiden erwähnten semiempirischen Verfahren berechneten Anregungsenergien sind zusammen mit den experimentellen Werten in Tab. I angeführt.

Diese Daten lassen erkennen, daß nach beiden Verfahren die Anregungsenergien, vor allem für den zweiten Elektronenübergang generell etwas zu langwellig vorausgesagt werden. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist allerdings in allen Fällen durchaus zufriedenstellend, insbesondere wird sowohl vom INDO/S-CI- wie auch vom PPP-Verfahren die erwähnte Abhängigkeit der Lage der ersten Absorptionsbande von der Stellung der Hydroxylgruppe ( $\tilde{\nu}_{5\text{-OH}} < \tilde{\nu}_{6\text{-OH}} < 7\text{-OH} \approx \tilde{\nu}_{4\text{-OH}} \approx \tilde{\nu}_{\text{Indol}}$ ) exakt widergespiegelt.

Grundlage für die Interpretation dieses Verhaltens bildeten die drei folgenden Zerlegungen in molekulare Untereinheiten:

1. Z1 = Indol + OH;
2. Z2 = Phenol + Enamin;
3. Z3 = Hydroxyanilin + Ethylen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Fabian, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Österreich.

0340-4811 / 83 / 0500-0566 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Anregungsenergien (in  $\text{kcm}^{-1}$ ).

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^a$		$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$	
			PPP	INDO/S-CI
Indol	34.8 [27]	34.8 [14]	32.4	33.8
	37.5	37.7	33.6	34.2
	46.5		49.2	43.7
4-Hydroxy-indol	35.1 [27]		32.0	33.0
	36.4		33.4	33.9
	38.2		40.2	42.9
5-Hydroxy-indol	32.9 [27]	32.6 [14]	30.5	32.3
	36.9	37.5	33.3	33.5
	46.5		41.9	42.9
6-Hydroxy-indol	33.3 [27]	33.4 [14]	31.5	32.8
	36.2	37.9	32.3	33.7
	38.2		40.4	43.4
	45.4		43.8	45.8
7-Hydroxy-indol	34.8 [27]		32.4	33.1
	36.2		32.7	33.4
	38.0			42.6
			43.0	
	45.4			46.4

<sup>a</sup> Experimentelle Werte für die Methoxyderivate.

Die dafür mit den vorstehend angeführten Analyseverfahren erhaltenen Ergebnisse (Signifikanzindex  $W$  nach 1, Ähnlichkeitsmaßzahl  $s$  nach 2 und  $r_M$ -Wert nach 3 sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Für alle untersuchten Verbindungen zeichnet sich die Zerlegung Z1 durch die jeweils höchsten Werte dieser drei Indices aus. Z1 bietet somit im Rahmen des „molecules in molecule“-Bildes die bestmögliche Beschreibung des Gesamtmoleküls. Diese Zerlegung diene daher als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen.

Tab. 3. Ergebnisse der Konfigurationsanalyse für die Zerlegung Z1.

Verbindung	Zustand	Konfigurationsanalyse <sup>a</sup>
4-Hydroxy-indol	$S_0$	0.793 NB + 0.139 CT
	$S_1$	0.701 $LE_1$ + 0.162 $LE_2$ + 0.051 CT
	$S_2$	0.145 $LE_1$ + 0.707 $LE_2$
5-Hydroxy-indol	$S_0$	0.810 NB + 0.089 CT
	$S_1$	0.683 $LE_1$ + 0.111 $LE_2$ + 0.162 CT
	$S_2$	0.132 $LE_1$ + 0.787 $LE_2$
6-Hydroxy-indol	$S_0$	0.816 NB
	$S_1$	0.779 $LE_2$ + 0.141 CT
	$S_2$	0.932 $LE_1$
7-Hydroxy-indol	$S_0$	0.815 NB + 0.117 CT
	$S_1$	0.791 $LE_2$ + 0.068 CT
	$S_2$	0.836 $LE_1$

<sup>a</sup> NB: no bond, LE: lokal angeregt, CT: charge transfer.

Unter Verwendung des Verfahrens 3 (Konfigurationsanalyse) können die einzelnen Zustände eines Moleküls im Sinne des MIM-Bildes in den Termini lokal angeregter (LE) Zustände der jeweiligen Teilsysteme wie auch charge transfer Konfigurationen (CT) zwischen den einzelnen Fragmenten beschrieben werden. Der Einfluß der Bildung des Gesamtmoleküls aus den einzelnen Untereinheiten auf die energetische Lage der verschiedenen Zustände – und damit auf das Absorptionsverhalten – läßt sich aus den Beiträgen von LE- und CT-Zuständen zum betrachteten Zustand abschätzen. Da CT-Konfigurationen zu einer energetischen Stabilisierung führen, erwartet man immer dann eine bathochrome Verschiebung einer Absorptionsbande, wenn zwar der angeregte Zustand einen nennenswerten CT-Beitrag enthält, nicht jedoch der Grundzustand [28]. In Tab. 3 sind die Ergebnisse einer derartigen Kon-

Tab. 2.  $r_M$ -Werte, Signifikanzindices  $W$  und Ähnlichkeitsmaßzahlen  $s$  für die Zerlegungen Z1 – Z3.

Zerlegung	Zustand	4-OH-indol			5-OH-indol			6-OH-indol			7-OH-indol		
		$r_M$	$W$	$s$	$r_M$	$W$	$s$	$r_M$	$W$	$s$	$r_M$	$W$	$s$
Z1	$S_0$	0.987	0.981	0.630	0.989	0.982	0.660	0.990	0.983	0.674	0.990	0.983	0.668
	$S_1$	0.822	0.902	0.452	0.823	0.902	0.363	0.832	0.902	0.398	0.833	0.904	0.427
	$S_2$	0.819	0.903	0.425	0.840	0.904	0.500	0.837	0.903	0.514	0.849	0.905	0.474
Z2	$S_0$	0.804	0.929	0.080	0.818	0.932	0.092	0.807	0.930	0.084	0.821	0.933	0.095
	$S_1$	0.500	0.870	0.074	0.504	0.869	0.066	0.452	0.873	0.085	0.484	0.877	0.085
	$S_2$	0.471	0.874	0.078	0.488	0.878	0.090	0.535	0.871	0.069	0.529	0.872	0.079
Z3	$S_0$	0.781	0.924	0.063	0.777	0.923	0.064	0.789	0.926	0.069	0.786	0.925	0.067
	$S_1$	0.433	0.866	0.059	0.445	0.869	0.058	0.445	0.863	0.060	0.455	0.862	0.061
	$S_2$	0.463	0.863	0.054	0.469	0.864	0.064	0.467	0.870	0.057	0.458	0.872	0.065

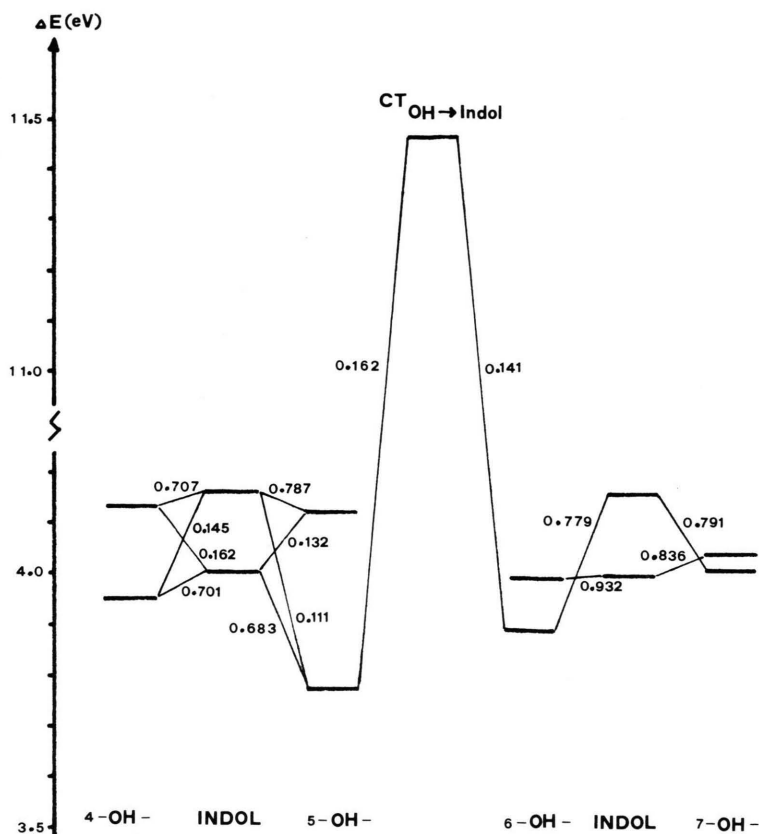


Abb. 1. Durch Konfigurationsanalyse abgeleitetes Zustandskorrelationsdiagramm für die Zerlegung Z1 der Hydroxyindole (die Zahlen neben den Linien stellen die Quadrate  $m_{ij}^2$  der Entwicklungskoeffizienten dar).

figurationsanalyse unter Zugrundelegung der Zerlegung Z1 angegeben.

Aus diesen Werten wie auch aus dem in Abb. 1 dargestellten Zustandskorrelationsdiagramm läßt sich für das Absorptionsverhalten der Hydroxyindole folgendes Bild gewinnen: im Falle von 4- und 7-Hydroxyindol trägt die CT-Konfiguration zum  $S_1$ -Zustand nahezu nicht bei, während im Gegensatz dazu der erste angeregte Zustand sowohl von 5- als auch von 6-Hydroxyindol eine deutliche Beimischung dieser Konfiguration zum lokal angeregten Indolzu-

stand enthält. Gemäß den vorangegangenen Ausführungen erwartet man daher für die beiden letztgenannten Verbindungen in vollem Einklang mit den experimentellen Ergebnissen eine bathochrome Verschiebung der ersten Absorptionsbande. Der  $S_2$ -Zustand aller untersuchter Verbindungen ist dagegen vorwiegend lokaler Natur. Dessen Lage sollte daher von der Stellung der Hydroxylgruppen weitgehend unabhängig sein. Wie die Werte von Tab. 1 zeigen, wird diese theoretische Voraussage durch das Experiment vollinhaltlich bestätigt.

- [1] E. H. Strickland u. C. Billups, *Biopolymers* **12**, 1989 (1973).
- [2] N. K. Sanyal, S. L. Srivastava u. S. R. Tripathi, *Spectrochim. Acta* **38 A**, 933 (1982).
- [3] M. Martinaud u. A. Kadir, *Chem. Phys.* **28**, 473 (1978).
- [4] N. Mataga, Y. Torihashi u. K. Ezumi, *Theor. Chim. Acta* **2**, 158 (1964).
- [5] I. Tatischeff, R. Klein, T. Zemb u. M. Duquesne, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 394 (1978).

- [6] Y. Yamamoto u. J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **45**, 1362 (1972).
- [7] P. S. Song u. W. E. Kurtin, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4892 (1969).
- [8] A. G. Szabo u. D. M. Rayner, *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 554 (1980).
- [9] I. Maki, K. Nishimoto, M. Sugiyama, H. Hiratsuka u. Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **54**, 8 (1981).
- [10] J. W. Bridges u. R. T. Williams, *Biochem. J.* **107**, 225 (1968).

- [11] N. Glasser u. H. Lami, J. Chem. Phys. **74**, 6526 (1981).
- [12] E. H. Strickland, J. Horwitz u. C. Billups, Biochemistry **9**, 4914 (1970).
- [13] E. H. Strickland, C. Billups u. E. Kay, Biochemistry **11**, 3657 (1972).
- [14] H. Lami, J. Chem. Phys. **67**, 3274 (1977).
- [15] F. Momicchioli u. A. Rastelli, J. Mol. Spectrosc. **22**, 310 (1967).
- [16] E. M. Evleth, Theor. Chim. Acta **16**, 22 (1970).
- [17] R. Osman u. H. Weinstein, Chem. Phys. Lett. **49**, 69 (1977).
- [18] A. Mehlhorn u. J. Fabian, Croat. Chim. Acta **54**, 427 (1981).
- [19] J. Del Bene u. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **48**, 1807, 4050 (1968).
- [20] G. Kühnlenz u. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **58**, 2238 (1973).
- [21] R. Pariser u. R. G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 466 (1953).
- [22] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [23] H. C. Longuet-Higgins u. J. N. Murrell, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A. **68**, 601 (1955).
- [24] F. Fratev, G. Olbrich u. O. E. Polansky, Monatsh. Chem. **110**, 505 (1979).
- [25] F. Fratev, O. E. Polansky, A. Mehlhorn u. V. Monev, J. Mol. Struct. **56**, 245, 255 (1979).
- [26] H. Baba, S. Suzuki u. T. Takemura, J. Chem. Phys. **50**, 2078 (1969).
- [27] W. L. F. Armarego, in: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky, Hrsg.), Bd. 3, S. 94, Academic Press, New York 1971.
- [28] J. Fabian, J. Signalaufzeichnungsmaterialien **7**, 67 (1979).