

Zur Interpretation des Substituenteneinflusses auf das UV-spektroskopische Verhalten von Chinolinderivaten

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie, Universität Graz

Z. Naturforsch. **40a**, 719–725 (1985); eingeg. am 10. Mai 1985

On the interpretation of the influence of substituents on the UV spectra of quinolines

The results of PPP calculations on the seven isomeric amino- as well as nitroquinolines (chosen as models for donator and acceptor substituted derivatives) are analyzed by means of configuration analysis. Based on these analyses the characteristic dependence of the UV spectra of these compounds on the position and nature of the substituent is interpreted and verified using a simplified molecules-in-molecule calculation.

Einleitung

Das Chinolinringsystem findet sich in zahlreichen Naturstoffen (z. B. Chinin) wie auch pharmazeutisch wirksamen Präparaten [1, 2]. Für einzelne Chinolinderivate (z. B. 2- und 4-Nitrochinolin) wurden auch cancerogene Eigenschaften nachgewiesen [3–5]. Erwähnt sei schließlich die Bedeutung von Nitrochinolinen als Korrosionsinhibitoren, besonders für Titanlegierungen [6]. Wegen dieser weiten Verbreitung und unterschiedlichsten Anwendungsbereiche von Chinolinderivaten sind deren chemische und physikalische Eigenschaften Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (bzgl. eines Überblickes dazu vgl. [7]). Infolge der Bedeutung der UV-Spektroskopie für die Kontrolle pharmazeutischer Präparate [8] wurden die elektronenspektroskopischen Eigenschaften – sowohl in Absorption als auch in Emission – experimentell und theoretisch eingehend untersucht [9–23]. Trotz der zahlreichen Arbeiten zu diesem Problemkreis scheinen sich verhältnismäßig wenige mit einer systematischen Untersuchung der Absorptionseigenschaften des Chinolinchromophores zu beschäftigen [13–16, 19, 22].

In Fortsetzung früherer Arbeiten zur theoretischen Beschreibung des Einflusses von Stellung und Natur von Substituenten auf die UV-spektroskopischen Eigenschaften heterocyclischer Verbindungen [24, 25] wird in der vorliegenden Arbeit eine systematische Analyse und Interpretation des Absorp-

tionsverhaltens einfacher Chinolinderivate vorgestellt. Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen liegt dabei auf der Abhängigkeit der Lage der langwelligsten Absorptionsbande von der Natur des Substituenten, d. h. von seiner Akzeptor- oder Donatoreigenschaft, sowie von seiner Stellung. Als Modellsubstanzen für diese Analyse dienten die sieben stellungsisomeren Amino- und Nitrochinoline als Prototypen donator- bzw. akzeptorsubstituierter Chinolinderivate.

Rechenverfahren

Die quantenchemischen Berechnungen erfolgten mittels des Pariser-Parr-Pople (PPP) Verfahrens [26, 27] unter Verwendung der von Griffiths [28] vorgeschlagenen empirischen Parameter. Im Anschluß daran erfolgte eine Interpretation dieser Rechenergebnisse unter Verwendung des von Baba et al. [29] entwickelten Verfahrens der Konfigurationsanalyse, die eine Beschreibung der jeweiligen Zustände des Gesamtmoleküls durch die Zustände einzelner Teilchromophore gestattet und somit unmittelbar eine Interpretation der Absorptionseigenschaften in Termen wie Chromophor und Auxochrom ermöglicht. Im Rahmen dieser Methode werden die Wellenfunktionen Ψ der einzelnen Molekülzustände gemäß der Beziehung $\Psi = \Psi^0 \cdot M$ durch die Wellenfunktionen Ψ^0 der Zustände des Referenzsystems dargestellt. Die Quadrate der Elemente der Matrix M , bezeichnet mit m_{IJ}^2 , stellen somit eine Maßzahl für den Beitrag des J -ten Referenzzustandes zum I -ten Molekülzustand dar. Daraus folgt unmittelbar, daß die Summe $\sum_J m_{IJ}^2$ (Index r_M) ein Maß für die

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

0340-4811 / 85 / 0700-0719 \$ 01.30/0. – 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.

Vollständigkeit der Beschreibung des I -ten Molekülzustandes durch die gewählten Referenzzustände liefert. Somit ermöglicht die Konfigurationsanalyse zusätzlich zur Interpretation des Gesamtchromophors auf der Basis einzelner Teilchromophore eine Beurteilung der Güte der Beschreibung des Gesamtsystems durch die betrachtete Zerlegung. Als Referenzzustände sind drei Haupttypen in Betracht zu ziehen: die no bond (NB) Grundkonfiguration, die zwei oder mehr nicht miteinander wechselwirkende Teilsysteme in ihren jeweiligen Grundzuständen beschreibt; lokal angeregte Zustände (LE) innerhalb eines Teilsystems und schließlich Zustände, die einen Elektronenübergang von einem Teilsystem auf ein anderes beschreiben (charge transfer Konfigurationen, CT).

Da – wie in der Einleitung erwähnt – der Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchungen die Abhängigkeit der Absorptionsbanden von Natur und Stellung der Substituenten betrifft, diente als Grundlage für die Konfigurationsanalyse eine Zerlegung in Chinolin + Substituent. Zudem hatte sich auf Grund einer Betrachtung der erwähnten r_M -Werte in früheren Arbeiten bereits herausgestellt [24], daß diese Zerlegung in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fälle die bestmögliche Beschreibung des Gesamtsystems darstellt.

Eine vorteilhafte Ergänzung zur Konfigurationsanalyse, die – wie oben beschrieben – eine nachträgliche Analyse der Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen in den Termen der Zustände einzelner Bezugsstrukturen erlaubt, stellt das „molecules-in-molecule“ (MIM) Verfahren von Longuet-Higgins und Murrell [30, 31] dar. In einer zur Konfigurationsanalyse komplementären Vorgangsweise werden bei letzterer Methode die Elektronenzustände der einzelnen Bausteine verwendet um diejenigen des Gesamtsystems daraus zusammenzusetzen. Zwei wesentliche Nachteile sind diesem Verfahren inhärent [31]: Die Auswahl der zur Beschreibung des Gesamtsystems verwendeten Konfigurationen bzw. Zustände ist weitgehend an durch die chemische Intuition vorgegebene ad hoc Annahmen gebunden. Weiters wird in numerischer Hinsicht eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentellen Werten nur bei genügend großer Konfigurationsbreite erzielt (in dieser Hinsicht ist das MIM-Verfahren der PPP-Methode also deutlich unterlegen), wodurch aber der heuristische Wert

dieses Verfahrens bei interpretativen Anwendungen verringert wird.

Bei ähnlich gelagerten Problemstellungen [25] hatte sich eine Vorgangsweise bewährt, die auf einer Kombination der beiden Verfahren Konfigurationsanalyse und MIM-Methode beruht: die Ergebnisse der ersteren Methode werden dabei verwendet um eine Auswahl für die im Rahmen des MIM-Verfahrens benötigten Elektronenzustände bzw. -konfigurationen der Teilsysteme zu treffen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, lassen sich gemäß den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse die längerwelligen Übergänge der untersuchten Verbindungen bereits durch einige wenige Zustände der Teilsysteme beschreiben (maximal vier). Im Rahmen des MIM-Verfahrens ist es daher entsprechend zu obigen Ausführungen nicht zu erwarten – und, da die Interpretation so einfach als möglich gehalten werden soll, auch gar nicht beabsichtigt – eine gute Übereinstimmung der rein numerischen Ergebnisse mit den experimentellen Daten erzielen zu können. Vielmehr dienen diese Rechnungen dazu, einen Einblick in die Änderungen der energetischen Lage der einzelnen Elektronenzustände als Folge der Verknüpfung der jeweiligen Teilsysteme zum Gesamtchromophor zu gewinnen und dadurch zu einer Quantifizierung der aus den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse ableitbaren Schlußfolgerungen zu gelangen. Grundgedanke dieser Vorgangsweise ist also, daß eine erweiterte Konfigurationswechselwirkung lediglich zu einer verbesserten Übereinstimmung der numerischen Ergebnisse führen wird, der allgemeine Trend und damit die Vergleichbarkeit mit den experimentellen Befunden bereits mit diesem stark vereinfachten Modell erfaßt werden kann.

Rechenergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die berechneten Anregungsenergien (in kcm^{-1}) der untersuchten Verbindungen den experimentellen Daten gegenübergestellt. Ebenfalls angeführt sind die berechneten Oszillatorstärken f sowie die experimentellen $\log \varepsilon$ -Werte.

Tabelle 2 faßt die Ergebnisse der Konfigurationsanalyse (angeführt sind die renormierten Werte für m_{IJ}^2 , d.h. $m_{IJ}^2 / \sum_j m_{IJ}^2$) für die erwähnte Zerlegung Chinolin + Substituent zusammen.

Tab. 1. Berechnete und experimentelle Anregungsenergien (in kcm^{-1}) sowie Oszillatorstärken f und $\log \varepsilon$ -Werte der untersuchten Verbindungen.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} (f)$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\log \varepsilon)$
2-Aminochinolin (1)	30,7 (0,226) 35,7 (0,064) 42,3 (0,677)	30,3 (3,60) [20] 35,2 (—) 42,4 (4,60)
3-Aminochinolin (2)	28,1 (0,240) 34,1 (0,033) 40,2 (0,147) 42,4 (0,875)	29,6 (3,60) [20] 34,2 (—) 41,7 (4,40)
4-Aminochinolin (3) ^a	32,8 (0,304) 33,8 (0,091) 44,8 (0,536)	33,9 (—) [14] 45,9 (—)
5-Aminochinolin (4)	27,7 (0,244) 32,1 (0,017) 41,6 (0,699)	29,8 (—) [14] 40,0 (—)
6-Aminochinolin (5)	28,2 (0,210) 33,6 (0,013) 42,2 (1,101)	28,2 (3,65) [32] 35,7 (3,64) 40,8 (4,61)
7-Aminochinolin (6)	28,7 (0,252) 33,9 (0,021) 42,0 (0,214)	28,2 (3,68) [32] 35,1 (3,70) 40,6 (4,63)
8-Aminochinolin (7)	27,0 (0,211) 31,4 (0,036) 40,4 (0,416)	29,4 (3,48) [32] 40,0 (4,44)
2-Nitrochinolin (8) ^a	32,8 (0,070) 33,7 (0,112) 42,1 (0,888)	30,1 (3,7) ^b 41,7 (4,7)
3-Nitrochinolin (9)	32,8 (0,027) 33,4 (0,140) 40,0 (0,749)	33,6 (4,14) [15] 39,7 (4,58)
4-Nitrochinolin (10) ^a	31,5 (0,219) 32,9 (0,064) 42,4 (0,275)	30,6 (3,5) ^b 45,2 (4,5)
5-Nitrochinolin (11) ^a	32,4 (0,328) 33,2 (0,057) 45,8 (0,620)	32,8 (3,80) [15] 45,5 (4,50) ^b
6-Nitrochinolin (12)	32,9 (0,013) 34,1 (0,136) 39,0 (0,674)	35,0 (3,98) [15] 38,9 (4,34)
7-Nitrochinolin (13)	32,8 (0,017) 34,2 (0,181) 40,0 (0,571)	35,0 (3,96) [15] 38,9 (4,28)
8-Nitrochinolin (14) ^a	33,0 (0,253) 33,6 (0,108) 39,7 (0,056) 45,2 (0,171)	31,7 (3,52) [15] 33,2 (3,54) 36,4 (3,74) 46,1 (4,50) ^b

^a Bei diesen Verbindungen liefern die Rechnungen vor dem dritten angeführten Wert einen oder mehrere zusätzliche Übergänge von meist sehr geringer Intensität. Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angeführt.

^b Aus den in [16] abgebildeten Spektren abgeschätzt.

Tab. 2. Ergebnisse der Konfigurationsanalyse (NB: no bond, LE: lokal angeregt, CT: charge transfer; angeführt sind nur Beiträge $\geq 0,100$).

Verbindung	Konfigurationsanalyse ($m_{IJ}^2 / \sum m_{IJ}^2$)
1 S_0	0,750 NB
S_1	0,655 LE ₁ + 0,213 CT ₁
S_2	0,887 LE ₂
2 S_0	0,800 NB
S_1	0,379 LE ₁ + 0,144 LE ₂ + 0,346 CT ₁
S_2	0,270 LE ₁ + 0,598 LE ₂
3 S_0	0,752 NB + 0,156 CT ₁
S_1	0,214 LE ₁ + 0,382 LE ₂ + 0,165 CT ₁
S_2	0,612 LE ₁ + 0,157 LE ₂ + 0,111 CT ₂
4 S_0	0,774 NB
S_1	0,582 LE ₂ + 0,261 CT ₁
S_2	0,749 LE ₁ + 0,173 CT ₂
5 S_0	0,796 NB
S_1	0,415 LE ₁ + 0,194 LE ₂ + 0,293 CT ₁
S_2	0,274 LE ₁ + 0,550 LE ₂
6 S_0	0,787 NB
S_1	0,411 LE ₁ + 0,199 LE ₂ + 0,277 CT ₁
S_2	0,280 LE ₁ + 0,550 LE ₂
7 S_0	0,766 NB
S_1	0,539 LE ₂ + 0,287 CT ₁
S_2	0,671 LE ₁ + 0,219 CT ₂
8 S_0	0,969 NB
S_1	0,811 LE ₁
S_2	0,805 LE ₂
9 S_0	0,954 NB
S_1	0,820 LE ₁
S_2	0,798 LE ₂
10 S_0	0,960 NB
S_1	0,589 LE ₂ + 0,363 CT ₁
S_2	0,878 LE ₁ + 0,113 CT ₂
11 S_0	0,949 NB
S_1	0,549 LE ₂ + 0,380 CT ₁
S_2	0,893 LE ₁
12 S_0	0,953 NB
S_1	0,835 LE ₁ + 0,119 CT ₁
S_2	0,721 LE ₂ + 0,122 CT ₁
13 S_0	0,957 NB
S_1	0,810 LE ₁ + 0,143 CT ₁
S_2	0,757 LE ₂
14 S_0	0,952 NB
S_1	0,273 LE ₁ + 0,495 LE ₂ + 0,188 CT ₁
S_2	0,668 LE ₁ + 0,223 LE ₂

Vor der eingehenden Diskussion und Interpretation der Absorptionseigenschaften der untersuchten Verbindungen scheinen einige allgemeine Bemerkungen angebracht (bzgl. einer eingehenderen Behandlung der folgenden Ausführungen vgl. z.B. [31]). Wird – wie im vorliegenden Fall – ein Chromophor lediglich durch die Einführung von Substituenten modifiziert, so wird die Lage einer Absorptionsbande im wesentlichen durch die Wechselwirkung der charge transfer Konfiguration (Chromophor → Substituent bei Akzeptor- oder Substituent → Chromophor bei Donatorsubstitution) mit den lokal angeregten Zuständen des Grundchromophors sowie der no bond Grundkonfiguration beeinflusst. Überwiegt die erstere Wechselwirkung, so erfährt der angeregte Zustand eine stärkere Stabilisierung als der Grundzustand; überwiegt dagegen letztere, so liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Im ersten Fall erwartet man also eine langwellige Verschiebung der entsprechenden Absorptionsbande (auxochromer Effekt), im zweiten Fall eine als Inversion der Auxochrome [33] bekannte hypsochrome Verschiebung. Unter diesem Gesichtspunkt werden im folgenden die Absorptionseigenschaften der stellungsisomeren Amino- und Nitrochinoline diskutiert. Wie im Abschnitt Rechenverfahren ausführlich erläutert, dienen zur quantitativen Erfassung der energetischen Änderungen infolge Wechselwirkung der einzelnen Zustände (insbesondere – wegen der eben geschilderten Bedeutung – der charge transfer Konfiguration) der beiden Teilsysteme Chinolin und Substituent, Rechnungen, die auf der MIM-Methode basieren.

a) Aminochinoline

Das allgemeine Erscheinungsbild der Absorptionsspektren dieser Klasse von isomeren Verbindungen kann durch die folgenden Merkmale beschrieben werden: im kurzwelligen Bereich ($\tilde{\nu} > 40000 \text{ cm}^{-1}$) besitzen alle isomeren Aminochinoline eine verhältnismäßig intensive Absorptionsbande ($\log \varepsilon \geq 4,3$), die auf der Basis der Analogie zwischen Aminochinolin und -naphthalin dem B_1 -Übergang zugeordnet werden kann [22]. Im längerwelligen Bereich ($\tilde{\nu} < 36000 \text{ cm}^{-1}$) treten zwischen den einzelnen Isomeren charakteristische Unterschiede auf: die in Position 2, 3, 6 oder 7 substituierten Chinoline (Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6**) zeigen in diesem Bereich zwei deutlich

voneinander getrennte Absorptionsbanden (in [22] den L-Übergängen zugeordnet). Im Gegensatz dazu findet man im Falle der in Stellung 4, 5 oder 8 substituierten Chinoline (Verbindungen **3**, **4** und **7**) lediglich eine einzige Absorptionsbande.

In scheinbarem Widerspruch zu diesen experimentellen Befunden werden von den PPP-Rechnungen für alle sieben isomeren Aminochinoline zwei Elektronenübergänge im langwelligen Bereich vorhergesagt. Messungen des magnetischen Circular-dichroismus (MCD) dieser Verbindungen zeigen aber deutlich, daß die langwellige Absorptionsbande der Isomeren **3**, **4** und **7** zwei Elektronenübergängen zuzuordnen ist [22]. Aus den in [22] abgebildeten MCD-Spektren lassen sich für die Maxima dieser beiden Übergänge, die wie erwähnt im UV-Spektrum zu einer einzigen Bande verschmelzen, in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen (vgl. Tab. 1) folgende Werte (in kcm^{-1}) abschätzen: **3**: 31,0 und 35,0; **4**: 29,0 und 30,8; **7**: 28,7 und 30,3. Ausgehend von den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse (vgl. Tab. 2) lassen sich diese bemerkenswerten experimentellen Befunde zur Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens donatorsubstituierter Chinoline von der Stellung des Substituenten auf einfache Weise erklären:

1) Der erste angeregte Zustand der in Stellung 2, 3, 6 oder 7 substituierten Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** läßt sich nahezu vollständig durch den ersten lokal angeregten Chinolinzustand (LE_1 in Tab. 2) mit einer beträchtlichen Beimischung der ersten charge transfer Konfiguration Substituent → Chinolin (CT_1 in Tab. 2) beschreiben. Im Gegensatz dazu tragen CT -Konfigurationen bei dieser Gruppe von Verbindungen zum zweiten lokal angeregten Chinolinzustand (LE_2) nicht bei; deren zweite Absorptionsbande entspricht daher weitgehend dem zweiten Elektronenübergang des unsubstituierten Grundkörpers. Für das Absorptionsverhalten dieser Verbindungen bedeutet dieses Ergebnis der Konfigurationsanalyse eine deutliche Stabilisierung des ersten angeregten Zustandes infolge der Wechselwirkung mit der CT -Konfiguration und somit eine entsprechende bathochrome Verschiebung der ersten Absorptionsbande. Die Lage der zweiten Absorptionsbande sollte dagegen weitgehend unbeeinflusst bleiben (die bei einigen dieser Verbindungen gefundene geringe Beimischung des LE_2 -Zustandes zum S_1 - bzw. des LE_1 -Zustandes zum S_2 -Zustand (vgl. Tab. 2) hat – wie die weiter unten beschriebe-

nen MIM-Rechnungen zeigen – keinen Einfluß auf die Energien des ersten oder zweiten angeregten Zustandes dieser Verbindungen). Als unmittelbare Konsequenz dieser Betrachtungen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß bei den genannten Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6** die beiden ersten Elektronenübergänge zu deutlich voneinander getrennten Absorptionsbanden führen sollten – eine Voraussage, die durch die experimentellen Befunde vollkommen bestätigt werden.

2) Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den in Stellung 4, 5 oder 8 substituierten Derivate **3**, **4** und **7**: bei dieser Gruppe von Verbindungen mischt der erste lokal angeregte Chinolinzustand mit der zweiten – energetisch um ca. 1,5 eV höher liegenden – charge transfer Konfiguration (CT₂ in Tab. 2), so daß dieser Zustand eine deutlich geringere bathochrome Verschiebung erfährt als im Falle der vorher diskutierten Verbindungen. Die CT₁-Konfiguration mischt dagegen in nennenswertem Ausmaß mit dem LE₂-Zustand. Wegen der geringeren Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen erwartet man also eine starke Stabilisierung des letzteren (die Rechenergebnisse deuten sogar darauf hin, daß dieser unterhalb des LE₁-Zustandes zu liegen kommt (vgl. Tab. 2) und somit zum S₁-Zustand der Verbindungen **3**, **4** und **7** wird). Obwohl möglicherweise die Stabilisierung des LE₂-Zustandes durch die CT-Konfiguration etwas überschätzt wird [34], erwartet man bei dieser Verbindungsgruppe eine sehr geringe Energiedifferenz zwischen S₁- und S₂-Zustand. Wie erläutert, beobachtet man im Absorptionsspektrum in voller Übereinstimmung mit dieser theoretischen Erwartung im langwelligen Bereich tatsächlich lediglich eine einzige, aus der Überlagerung zweier Elektronenübergänge resultierende Absorptionsbande [22]. Eine gewisse Sonderstellung kommt 4-Aminochinolin (**3**) zu: bei dieser Verbindung wird durch die Wechselwirkung mit der CT₁-Konfiguration nicht alleine der LE₂-Zustand sondern auch die no bond Grundkonfiguration stabilisiert. Hinzu kommt noch, daß das Matrixelement der LE₂/CT₁-Wechselwirkung deutlich geringer ist als bei den Verbindungen **4** und **7**. Beide Effekte zusammen sollten zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande verglichen mit den übrigen Aminochinolin führen. In voller Übereinstimmung mit dieser theoretischen Voraussage weist 4-Aminochinolin das kürzestwellige Absorptionsmaximum auf (vgl. Tabelle 1).

Wie weiter oben ausgeführt, dienten in der Folge die Ergebnisse der Konfigurationsanalyse als Grundlage vereinfachter „molecules-in-molecule“-Rechnungen. Ausgehend von den in Tab. 2 angeführten Resultaten erfolgte im Rahmen dieses Modells die näherungsweise Beschreibung der einzelnen angeregten Zustände der Aminochinoline durch eine Wellenfunktion der allgemeinen Form (vgl. Tab. 2)

$$\Psi(S_i) = \sum_j c_{ji} \Psi(\text{LE}_j) + c_{ki} \Psi(\text{CT}_k);$$

$$j = 1, 2; \quad k = 1 \text{ oder } 2.$$

Nach den PPP-Rechnungen setzt sich der erste lokal angeregte Zustand LE₁ aus der HOMO–NLUMO (~ 33%) und der NHOMO–LUMO Konfiguration (~ 62%) zusammen. Zu dessen Beschreibung wurde daher eine Kombination dieser beiden Konfigurationen verwendet. Da der zweite lokal angeregte Zustand durch die HOMO–LUMO Anregung dominiert ist (~ 87%), wurde LE₂ durch diese Konfiguration angenähert. Das Matrixelement für die LE_i/CT_j-Wechselwirkung wurde gemäß der Beziehung $-c_{ri} c_{sj} \beta_{rs}$ [31] berechnet (c_{ri} und c_{sj} stellen dabei die Koeffizienten der Verknüpfungspositionen in den Ausgangsniveaus der LE- bzw. CT-Konfigurationen dar; β_{rs} ist das zugehörige Resonanzintegral). Die Ergebnisse dieser Rechnungen, d. h. die Änderung der energetischen Lage von LE₁ und LE₂ infolge Wechselwirkung mit den CT-Konfigurationen, für die beiden ersten angeregten Zustände der Aminochinoline sind am Beispiel der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **7** in Abb. 1 schematisch dargestellt (das für die Verbindung **2** gezeigte Dia-

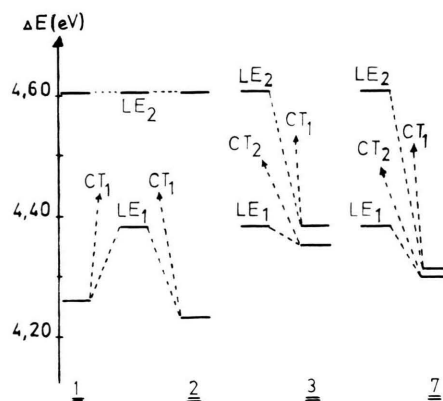


Abb. 1. Grafische Darstellung der Ergebnisse der vereinfachten MIM-Rechnungen für die beiden ersten angeregten Zustände der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **7**.

gramm läßt sich sinngemäß auf **5** und **6**, dasjenige von **7** und **4** übertragen).

Anhand dieser Abbildung läßt sich die oben gegebene Argumentation (d.h. starke bathochrome Verschiebung des LE_1 -Zustandes und nahezu unbeeinflusste Lage von LE_2 der Verbindungen **1**, **2**, **5** und **6**; wesentlich größere langwellige Verschiebung von LE_2 verglichen mit LE_1 im Falle von **3**, **4** und **7**) bezüglich des Einflusses von CT-Konfigurationen auf die energetische Lage der lokal angeregten Chinolinzustände in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten – und damit der Effekt auf das Erscheinungsbild des Absorptionsspektrums – in quantitativer Hinsicht klar erkennen. Insbesondere kommt auch die vorher erwähnte gewisse Sonderstellung von 4-Aminochinolin (**3**) wie auch die geringere bathochrome Verschiebung der ersten Absorptionsbande von **1** im Vergleich zu **2**, **5** oder **6**, die eine direkte Folge des geringeren Beitrages der CT_1 -Konfiguration zum LE_1 -Zustand dieser Verbindung ist (vgl. Tab. 2), deutlich zum Ausdruck. Letztere Aussage wird durch die experimentellen Ergebnisse (Tab. 1) ebenfalls vollkommen bestätigt.

b) Nitrochinoline

Ausgehend von den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse lassen sich die sieben stellungsisomeren Nitrochinoline ebenfalls in zwei Gruppen einteilen. In Analogie zu den vorher diskutierten Aminochinolininen umfaßt die erste Gruppe die in Position 2, 3, 6 und 7 substituierten Derivate **8**, **9**, **12** und **13**, zur zweiten Gruppe gehören 4-, 5- und 8-Nitrochinolin (**10**, **11** und **14**). Trotz dieser formalen Entsprechung ergeben sich bei den Derivaten der ersten Gruppe sehr charakteristische Unterschiede zu den Aminochinolininen:

1) Der Beitrag von charge transfer Konfigurationen zum ersten angeregten Zustand ist deutlich geringer (**12**, **13**) als im Falle der Aminochinoline bzw. gänzlich vernachlässigbar (**8**, **9**; siehe Tab. 2).

2) Die PPP-Rechnungen ergeben für den ersten Elektronenübergang dieser Verbindungen eine wesentlich geringere Intensität als für den zweiten Übergang, während für die entsprechenden Aminochinoline genau die umgekehrte Intensitätsverteilung erhalten wird (vgl. die in Tab. 1 angeführten Oszillatorstärken).

In Übereinstimmung mit den Aminochinolininen ergibt sich dagegen für den zweiten angeregten Zu-

stand der Nitroderivate auf Grund der Konfigurationsanalyse ein nahezu ausschließlich lokaler Charakter. Lediglich für 6-Nitrochinolin wird eine geringfügige Beimischung der CT_1 -Konfiguration zum LE_2 -Zustand gefunden (vgl. Tabelle 2).

Im Gegensatz dazu weisen die Nitroderivate der zweiten Gruppe (**10**, **11** und **14**) eine wesentlich größere Ähnlichkeit zu den entsprechenden Aminoverbindungen **3**, **4** und **7** auf. Wie bei diesen läßt sich der S_1 -Zustand vorwiegend durch den zweiten lokal angeregten Chinolinzustand mit einer deutlichen Beimischung der CT_1 -Konfiguration beschreiben. Der S_2 -Zustand leitet sich dagegen weitgehend vom ersten lokal angeregten Chinolinzustand ab.

Ausgehend von diesen theoretischen Ergebnissen können hinsichtlich des Erscheinungsbildes der Absorptionsspektren im Falle von Nitrosubstitution folgende Voraussagen getroffen werden:

1) Substitution in den Positionen 2, 3, 6 oder 7 (Gruppe 1) sollte nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß sowohl auf den ersten als auch auf den zweiten lokal angeregten Chinolinzustand besitzen. Im Falle des unsubstituierten Chinolins sind die beiden zugehörigen Absorptionsbanden zwar noch verhältnismäßig deutlich voneinander getrennt, eine strenge Abgrenzung ist aber wegen der recht komplizierten Schwingungsstruktur nur schwer möglich. Da die PPP-Rechnungen mit Ausnahme von 2-Nitrochinolin für die Derivate dieser Gruppe einen wesentlich größeren Intensitätsunterschied zwischen diesen beiden Banden ergeben als für Chinolin selbst ($f(S_1) = 0.062$, $f(S_2) = 0.175$), liegt die Vermutung nahe, daß im Falle dieser Verbindungen der längstwellige Übergang vom zweiten, wesentlich intensiveren, überdeckt sein wird. Tatsächlich zeigen die Verbindungen dieser Gruppe eine verhältnismäßig kurzwellige Absorption (besonders ausgeprägt bei **12** und **13**, siehe Tabelle 1). Die experimentellen Spektren [16] lassen aber deutlich eine langwellige Schulter, die dem ersten Elektronenübergang zugeordnet werden kann, erkennen.

2) Auf die Nitroderivate der zweiten Gruppe (Verbindungen **10**, **11** und **14**) lassen sich die bei den entsprechenden Aminoverbindungen **3**, **4** und **7** angeführten Argumente sinngemäß übertragen. Wie bei letzteren sollten die beiden ersten Elektronenübergänge von **10**, **11** und **14** ebenfalls zu einer einzigen Bande verschmelzen. Die experimentellen Befunde scheinen diese theoretische Voraussage

vollständig zu bestätigen. Angemerkt sei, daß im Falle von **14** eine schwache Aufspaltung angedeutet ist [15, 16].

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß eine Interpretation quantenchemischer Rechnungen mittels der Methode der Konfigurationsanalyse eine theoretische Begründung und sogar Voraussage spektraler Änderungen infolge einer strukturellen Modifikation, z.B. Variation von Natur und Stellung eines Substituenten, eines Grundchromophors

ermöglicht. Da selbst bei scheinbar einfachen Fällen, wie es die untersuchten Verbindungen darstellen, ein recht verwickelter Einfluß auf das Absorptionsverhalten auftreten kann, kommt der Wert eines derartigen Analysenverfahrens besonders deutlich zum Ausdruck. Vor allem in Kombination mit der MIM-Methode kann man davon eine wichtige und wertvolle Unterstützung des Farbstoffchemikers erwarten.

- [1] N. Campbell, in: S. Coffey (Hrsg.), *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Bd. IV F, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 231.
- [2] P. Singh u. S. P. Gupta, *Indian J. Med. Res.* **69**, 804 (1979).
- [3] M. Tachibara, S. Sawaki u. Y. Kawazoe, *Chem. Pharm. Bull.* **15**, 1112 (1967).
- [4] T. Kuribara, H. Ichimura, T. Igaki u. A. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.* **19**, 37 (1971).
- [5] A. Ohta, T. Kuribara, H. Ichimura u. T. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull.* **27**, 2627 (1979).
- [6] O. L. Riggs jr., K. L. Morrison u. D. A. Brunsell, *Corrosion* **35**, 356 (1979).
- [7] G. Jones, *Chem. Heterocycl. Comp.* **32**, 1 (1977).
- [8] J. Kracmar u. J. Kracmarova, *Pharmazie* **29**, 510 (1974); *ibid.* **34**, 27 (1979).
- [9] Yu. B. Vysotskii u. A. V. Sokolenko, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **32**, 695 (1980).
- [10] I. V. Zuika, Z. P. Bruvers u. A. Ya. Yurgis, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1976**, 1524.
- [11] R. F. Chen, *Anal. Biochem.* **19**, 374 (1976).
- [12] N. Tyutyulkov, F. Fratev u. D. Petkov, *Theor. Chim. Acta* **8**, 236 (1967).
- [13] Yu. B. Vysotskii, *Opt. Spektrosk.* **44**, 1025 (1978).
- [14] L. I. Savranskii, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1972**, 520.
- [15] M. J. S. Dewar u. P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2521.
- [16] J. Filippi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 259.
- [17] M. Goldman u. E. L. Wehry, *Anal. Chem.* **42**, 1178 (1970).
- [18] S. F. Mason, J. Philp u. B. E. Smith, *J. Chem. Soc., Sect. A* **1968**, 3051.
- [19] D. D. Taryashinova, N. N. Chipanina, E. I. Brodskaya, M. A. Andriyankov, G. G. Skvortsova u. Yu. L. Frolov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1977**, 1662.
- [20] Y. Tanizaki, M. Kobayashi u. T. Hoshi, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 2351 (1972).
- [21] S. G. Schulman, K. Abate, P. J. Kovi, A. C. Capomacchia u. D. Jackman, *Anal. Chim. Acta* **65**, 59 (1973).
- [22] M. A. Souto u. J. Michl, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 6853 (1978).
- [23] H. Baba u. I. Yamazaki, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 118 (1972).
- [24] W. Fabian, *Z. Naturforsch.* **38 a**, 566, 1365 (1983).
- [25] W. Fabian, *Monatsh. Chem.* **112**, 1271 (1981); *ibid.* **115**, 1421 (1984).
- [26] R. Pariser u. R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- [27] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- [28] J. Griffiths, *Dyes Pigm.* **3**, 211 (1982).
- [29] H. Baba, S. Suzuki u. T. Takemura, *J. Chem. Phys.* **50**, 2078 (1969).
- [30] H. C. Longuet-Higgins u. J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc. London A* **68**, 601 (1955).
- [31] J. Fabian, *J. Signalaufzeichnungsmaterialien* **6**, 307 (1978); *ibid.* **7**, 67 (1979).
- [32] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Aufl. CRC Press 1977–78.
- [33] R. Wizinger, *Chimia* **15**, 89 (1961).
- [34] C. J. Seliskar, O. S. Khalil u. S. P. McGlynn, in: E. C. Lim (Hrsg.), *Excited States*, Bd. I, Academic Press, New York, 1974, S. 231.