

Über die Infrarotabsorptionsspektren von Polymethinfarbstoffen

Von M. PESTEMER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Zusammenfassung

Es wird aus dem Modell des eindimensionalen π -Elektronengases für Ketten konjugierter Doppelbindungen, im besonderen für solche mit Ladungsresonanz in Polymethinfarbstoffen abgeleitet, daß nur die Bindungen zwischen den äußersten beiden Atomen derselben Doppelbindungscharakter haben und daß die starken infrarotaktiven Valenzschwingungen im Doppelbindungsbereich zwischen 1480 und 1590 cm^{-1} diesen zugeordnet werden können.

Doppelbindungen bewirken im Schwingungsspektrum, wie wir es in der Infrarotabsorption oder im Raman-Effekt beobachten, höhere Frequenzen, welche Kraftkonstanten entsprechen, die tatsächlich etwa doppelt so groß sind als bei Einfachbindungen¹. Dadurch wird be-

wirkt, daß zwei durch Doppelbindungen verbundene Atome, wie z. B. C=O, C=N, C=C, wenn sie mit dem Rest des Moleküls durch Einfachbindungen verbunden sind, in ihrer Valenzschwingung nur wenig von diesem abhängig sind, sofern nicht durch besondere Induktions- oder Resonanzwirkung die Festigkeit der Doppelbindung beeinflusst wird. Man spricht von «inneren» Schwingungen der Doppelbindungsgruppe, die wohl konstitutiv, infolge der lockeren Koppelung, aber nicht durch die Masse vom Molekülrest her beeinflusst werden kann.

Die einfachste Einsicht in die ursächlichen Zusammenhänge erhält man auf Grund der Wellenmechanik, wenn man sich über die Valenzen der durch σ -Elektronen gebildeten Einfachbindungen, die jeweils den durch sie verbundenen Atomen zugehören, über den ganzen

¹ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman-Effekt*, Verlag J. Springer, Berlin 1931, S. 143 ff.

Bereich der miteinander konjugierten Doppelbindungen deren π -Elektronen als eindimensionales Elektronengas überlagert vorstellt. Vor allem hat H. KUHN² diese Modellvorstellung zur Erklärung und Berechnung der Elektronenzustände von Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen mit und ohne Ladungsresonanz, im besonderen auch für Polyene und Polymethinfarbstoffe, angewandt und eingehend diskutiert.

Eine Äthylengruppe z. B. wird von einer stehenden Welle der Eigenfunktion ihrer beiden π -Elektronen umschlossen, die man durch die halbe Periode einer Sinusschwingung (0 bis π) darstellen kann. Das Quadrat dieser Funktion gibt dann die Dichte der π -Elektronenwolke in Abhängigkeit vom Ort x über der Verbindungslinie der beiden C-Atome an. Diese Funktion $a \sin^2 bx$ ist für das Äthylen über den beiden positiv geladenen C-Atomrümpfen in Abb. 1 eingetragen. a und b sind dabei Faktoren, um den Flächeninhalt unter der Kurve auf die Gesamtladung der Elektronen bzw. die Periodenlänge auf die Länge der Summe der Atomdurchmesser zu reduzieren. Man sieht, wie die π -Elektronendichte zwischen den beiden Atomrümpfen ein Maximum bildet, zu dem hin diese infolge ihrer positiven Ladung zusammengezogen werden, weshalb auch der Atomabstand innerhalb der C=C-Doppelbindung mit 1,43 Å kleiner ist als der innerhalb einer C-C-Einfachbindung mit 1,54 Å. Der Gradient der π -Elektronendichte über dem Ort der Atomrümpfe ist ein Maß für die zusätzliche rücktreibende Kraft, die durch die π -Elektronenbindung auf die C-Atomrümpfe bei einer Elongation in der Bindungsrichtung ausgeübt wird, wie sie bei einer Valenzschwingung mit einer Amplitude von etwa $1/20$ des Atomabstandes zustande kommt.

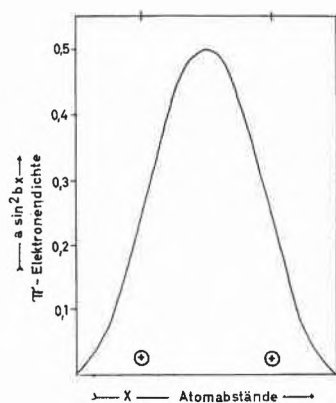


Abb. 1

Erweitern wir nun das Modell auf den einfachsten Fall von zwei konjugierten C=C-Doppelbindungen, etwa wie im Butadien $H_2C=CH-CH=CH_2$, so können nach dem Pauli-Prinzip nur zwei π -Elektronen die erste Eigenfunktion [(1) in Abb. 2] besetzen, die weiteren zwei π -Elektronen der zweiten Doppelbindung besetzen die

nächste Eigenfunktion (2) mit einem Knoten in der Mitte. Die gesamte π -Elektronendichteverteilung über dem System der konjugierten Doppelbindung ergibt sich

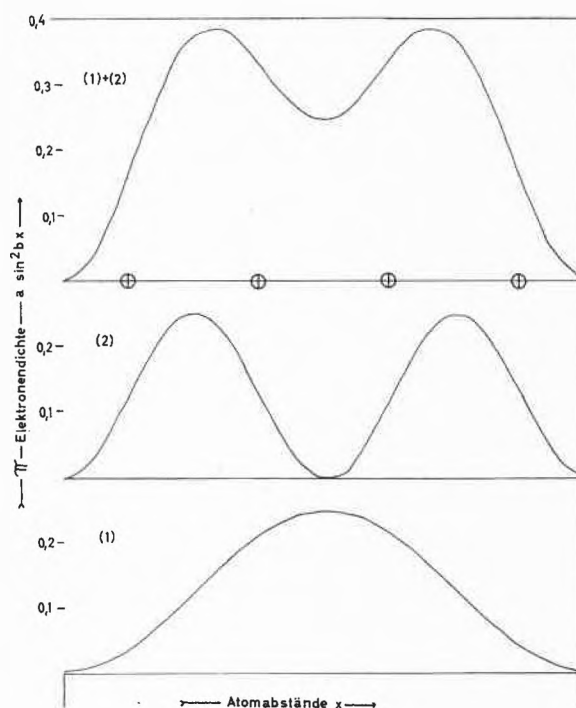


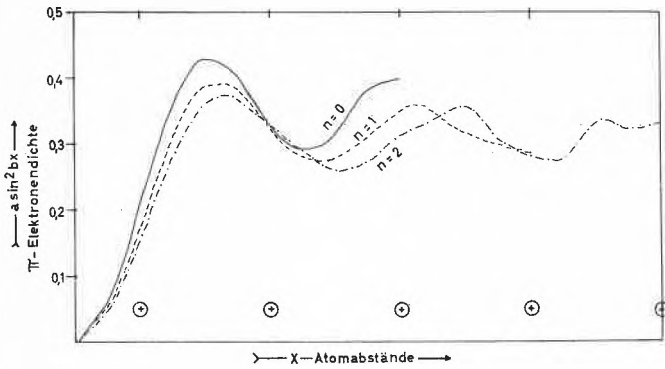
Abb. 2

dann aus der Summierung der beiden $a \sin^2 bx$ -Funktionen [Abb. 2, (1) + (2)]. Es zeigt sich, daß sich jeweils zwischen den beiden äußeren C-Atomen ein Maximum der π -Elektronendichte befindet. Die Gradienten über dem Ort der C-Atome sind aber geringer als über denen der Äthylengruppe in Abb. 1, die Bindungskräfte also kleiner. Als praktisches Beispiel zeigt Abb. 4/I die Frequenz einer C=N-Doppelbindung bei 1668 cm^{-1} . Die Frequenz dieser Bindung wird im konjugierten System C=C-C=N (Abb. 4/II) auf 1643 bzw. 1635 cm^{-1} erniedrigt. Da das N-Atom stärker elektrophil ist als das C-Atom, wird über der C=N-Bindung eine höhere Elektronendichte als über der C=C-Bindung induziert. Man wird daher (unter Vernachlässigung der geringen Kopplung zwischen den beiden Doppelbindungen) die höhere Frequenz der C=N-, die niedrigere der C=C-Bindung zuordnen dürfen.

Erweitern wir nun das Modell auf Mono-, Tri- und Pentamethinfarbstoffe mit fünf, sieben und neun Atomen innerhalb der Ladungsresonanzkette (vgl. Abb. 4) einschließlich der sie begrenzenden N-Atome, so sind für die von den Doppelbindungen und dem einsamen Elektronenpaar an einem der beiden N-Atome stammenden drei, fünf und sieben π -Elektronenpaare ebenso viele Eigenfunktionen analog Abb. 2 mit steigender Zahl von Knoten zu summieren, um die gesamte Elektronendichteverteilung über dem konjugierten System zu erhalten. Dies ist in Abb. 3 für Mono- ($n = 0$), Tri ($n = 1$)

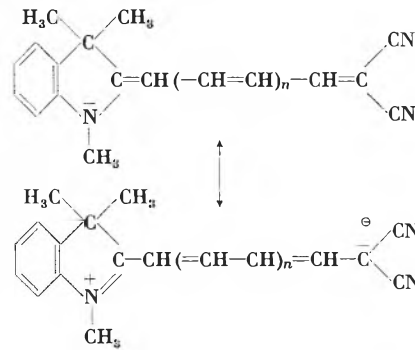
² H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 91, 34 (1951) 2371; *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* 16 (1958) 169, 17 (1959) 404.

und Penta- ($n = 2$)-methinfarbstoffe durchgeführt, wobei der Übersicht wegen nur die linke Hälfte der Funktionen dargestellt wurde. Die rechte Hälfte ist symmetrisch dazu ergänzt zu denken.



Man sieht, daß nur zwischen den beiden äußersten Atomen der Ladungsresonanzkette die π -Elektronendichte ein starkes Maximum mit steilen Flanken bildet. Das bedeutet, soweit es die Valenzbindungen betrifft, daß in einer Polymethinkette nur die beiden äußersten Atome an beiden Enden Doppelbindungscharakter haben. Wir können also in Polymethinen mit endständigen N-Atomen von C=N-Doppelbindungen sprechen, die durch die Ladungsresonanz gelockert sind. Das Modell liefert sofort die Aussage, daß in symmetrischen Polymethinfarbstoffen, deren beide Enden gleich gebaut sind, nur eine solche C=N-Valenzschwingung auftreten kann, während bei hinreichendem Unterschied der Elektro-

nendichten an beiden Enden zwei verschiedene C=N-Valenzschwingungen zu erwarten sind. Tatsächlich zeigen die in Abbildungen 4 und 5 schematisch wiedergegebenen Ausschnitte aus den Infrarotspektren der Polymethinfarbstoffe, daß bei den symmetrischen Typen III, IV, VI und XV im Doppelbindungsgebiet zwischen 1480 und 1590 cm^{-1} nur je eine starke Frequenz auftritt. Interessanterweise verhalten sich die Merocyanine V mit einer Dicyanomethingruppe an einem, mit einem Trimethylindoleninrest am anderen Ende ebenso, und zwar überraschend ähnlich wie die Bis-trimethylindoleninomethine IV (Astraphloxin und seine Vinylogen). Im Grundzustand dürfte daher die Elektronendichteverteilung in den mesomeren Systemen



ähnlich sein wie bei IV, d. h. daß die Gruppe $\text{C}^{\ominus}(\text{CN})_2$ sich ähnlich verhält wie das N-Atom im Trimethylindoleninrest.

Die unsymmetrischen Polymethinfarbstoffe VII bis XII (Abb. 5), bei denen ein Phenylindol- mit einem

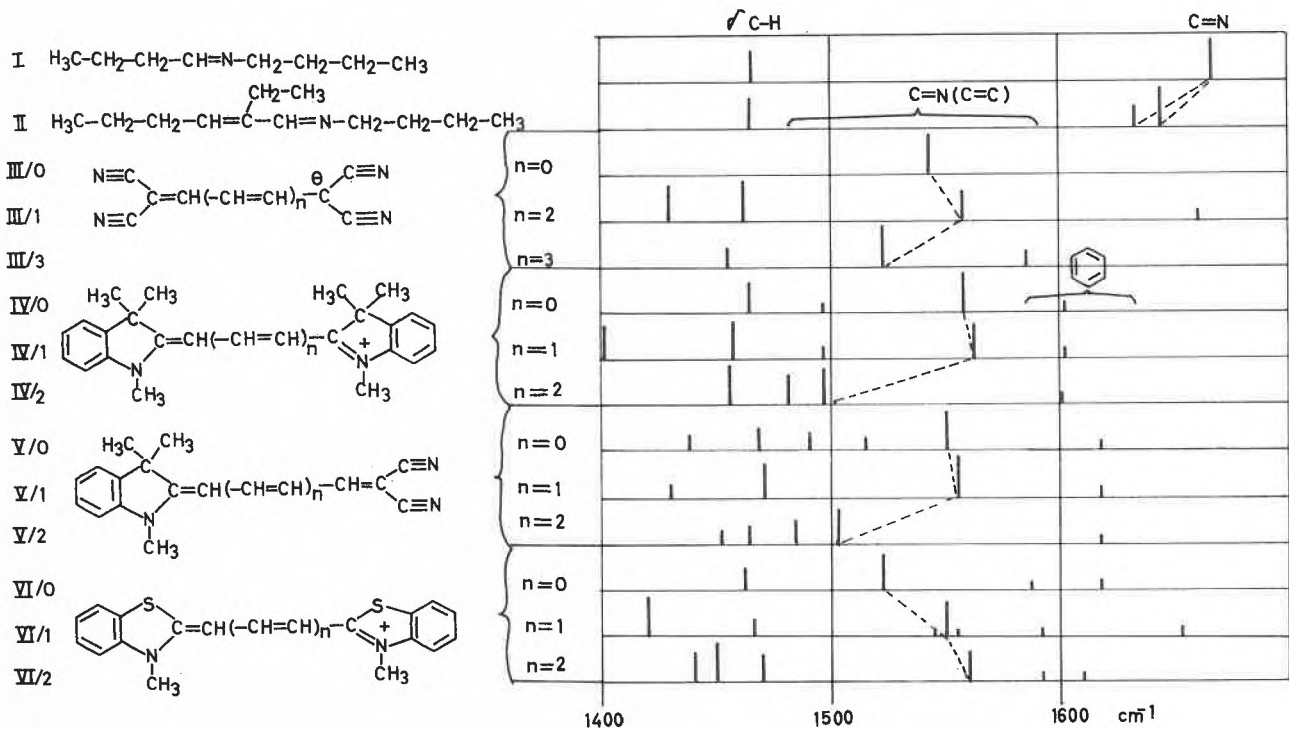


Abb. 4

Trimethylindolenylrest gekoppelt ist, zeigen dagegen deutlich zwei starke Banden im Doppelbindungsbereich. Eine davon hat eine bemerkenswerte Lagenkonstanz zwischen 1540 und 1547 cm^{-1} . Man wird sie daher der allen diesen Farbstoffen gemeinsamen -C=N- Bindung im Trimethylindolenylrest zuordnen. Sie weicht nur bei IX von dieser Lage ab, wo der Trimethylindolenylrest durch einen Benzkerne substituiert ist. Die Lage dieser Bande in den Phenyl-indol-derivaten VII bis XIII stimmt nicht genau mit der Lage der C=N- Bande

im symmetrischen Bis-trimethyl-indolenylderivat IV/1 (Astraphloxin) überein. Es macht sich also die Unsymmetrie der Ladungsverteilung an beiden Enden der konjugierten Kette bemerkbar.

Bei den Verbindungen VIII, IX und X mit einem nichtsubstituierten Phenyl-indolyl-rest ist die zweite Bande zwischen 1575 und 1580 cm^{-1} ebenfalls lagenkonstant und demgemäß deren C=N- Bindung (in der mesomeren Form mit der $+$ -Ladung am Phenylindolstickstoff) zuzuschreiben. Ihre Lage ändert sich, sobald am Indol-

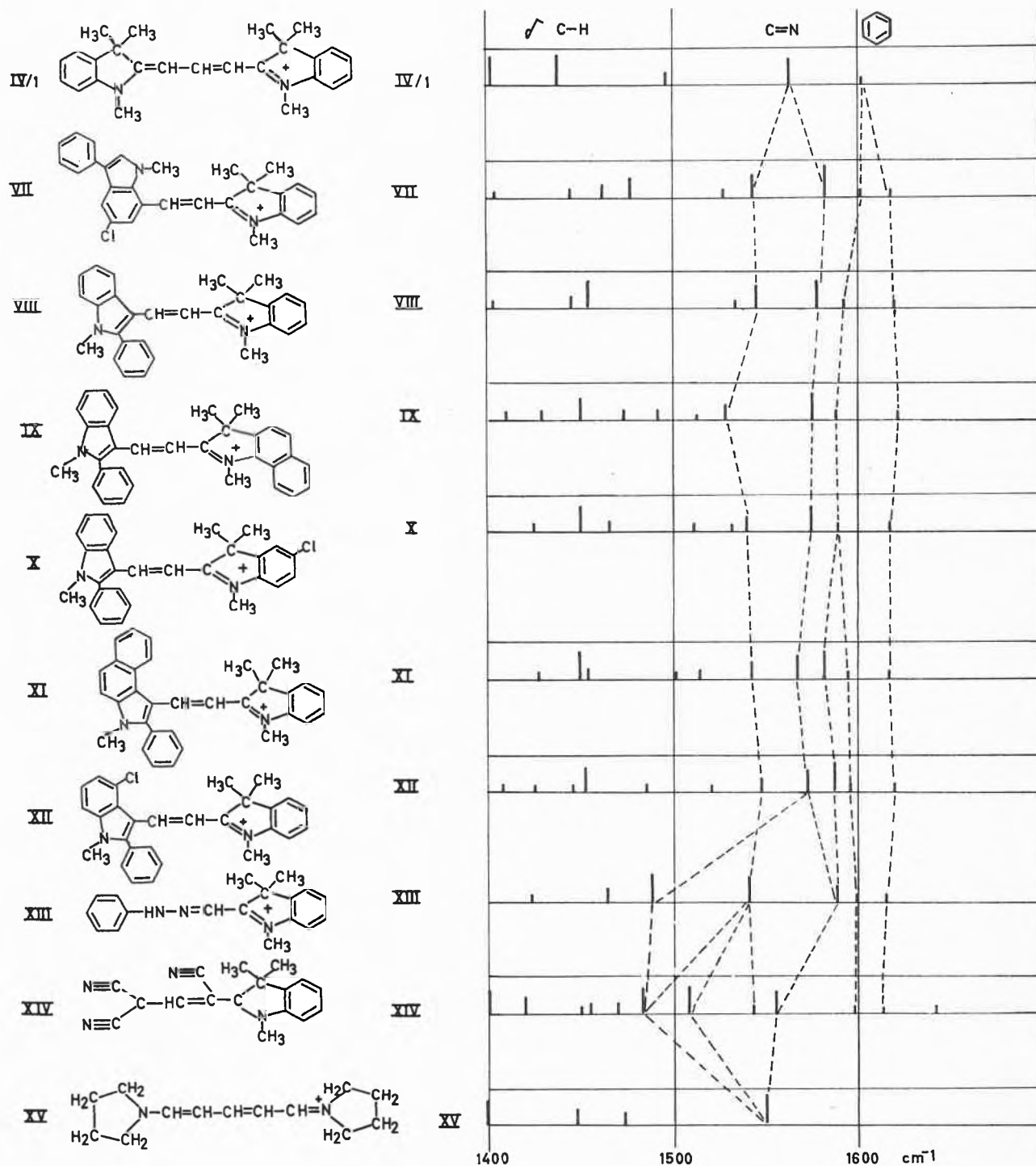


Abb. 5

rest substituiert wird (z. B. der Benzring in XI und das Cl in 4-Stellung bei XII). Es tritt dann bei 1580 bis 1590 cm^{-1} noch eine dritte starke Bande auf, die wahrscheinlich einer durch Substitution verstärkten Benzolbande zuzuordnen ist.

Man würde das Modell des eindimensionalen Elektronengases, das nur eine allererste Näherung darstellen kann, überfordern, wenn man daraus die Abhängigkeit der Doppelbindungsfrequenzen von der Länge der Polymethinkette oder von der Substitution an den Enden derselben ableiten wollte. Dazu bedarf es einer erheblichen Verfeinerung, ähnlich wie dies von H. KUHN und Mitarbeitern bereits für die Erklärung der Elektronenanregungsspektren durchgeführt wurde. Deshalb sind auch die Zuordnungen, wie sie in Abb. 5 durch die gestrichelten Verbindungslinien angedeutet sind, nur als vorläufige zu bewerten. Hingewiesen sei nur auf das abweichende Verhalten von XIII, wo an einem Kettenende auch das zweite Atom ein N-Atom ist und eine starke Bande bei recht niedriger Wellenzahl (1488 cm^{-1}) auftritt, und auf das Erscheinen von vier Frequenzen im Doppelbindungsgebiet beim Merocyanin XIV, wo das

mittlere C-Atom der Polymethinkette durch eine CN-Gruppe negativ induziert wird, dort also eine höhere Elektronendichte zu erwarten ist.

Schließlich sei vermerkt, daß die Aufspaltung der starken Frequenzen im Doppelbindungsgebiet als Nachweis für die Unsymmetrie bzw. Verzweigung von Cyaninfarbstoffen ein nützliches analytisches Merkmal zum Nachweis derselben darstellt.

Experimentelles

Die Infrarotspektren wurden an KBr-Preßlingen (0,5 mg der Substanz auf 300 mg KBr) mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrographen M 21, ausgerüstet mit einem Calciumfluoridprisma, aufgenommen.

Die Cyanomethine III sind uns in freundlicher Weise von Herrn Professor STRELL (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München) zur Verfügung gestellt worden. Für eine Reihe weiterer Substanzen danke ich Herrn Prof. Dr. M. COENEN, Technische Hochschule Dresden, Herrn Dr. R. RAUE, Farbenabteilung III der Farbenfabriken Bayer AG, und Herrn Dr. O. RIESTER, Agfa, Leverkusen. Mein Dank gebührt weiterhin Fräulein Dr. D. LAUERER für ihre Mitarbeit und vor allem der Direktion der Farbenfabriken Bayer AG, insbesondere Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. OTTO BAYER für die Förderung dieser Arbeiten.