

2.6 Eigenschaften der synthetisierten Chinodimethane

2.6.1 Zusammenfassende Charakterisierung

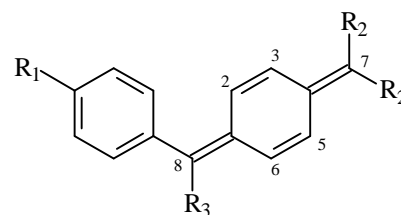
In Tabelle 3 sind die für die hergestellten *para*-Chinodimethane signifikanten physikalischen Daten im $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektrum wiedergegeben (Analysendaten der Additionsprodukte **74**, **77**, **123** und **139** können der Tabelle 11 im Kapitel 2.1 des Anhangs entnommen werden).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gelten die vier miteinander koppelnden 1H-Dublett von Dubletts als diagnostisch für die Protonen 2-H/3-H/5-H/6-H der chinoiden Substruktur. Bemerkenswert im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist der große Unterschied zwischen den Resonanzen für die zentralen Kohlenstoffatome C-8 und den äußeren Dicyanomethylen-Kohlenstoffen C-7 von bis zu 101.12 ppm beim azakronenether-substituierten Chinodimethan **118**, der deutlich vom ausgeprägten dipolaren Charakter der π -Systeme zeugt. Die Differenz $\Delta\delta$ (C7-C8) steht hierbei im linearen Zusammenhang mit der Frequenz der Nitril-Streckschwingung im IR-Spektrum (Diagramm 1)^[52]. Diese Korrelation zeigt deutlich, daß in Abhängigkeit vom Substituenten die negative Ladung von **100** ($R_1 = \text{F}$) über **198** ($R_1 = \text{OMe}$) nach **118** ($R_1 = 1\text{-Aza-18-krone-6}$) zunehmend am Dicyanomethylen-Kohlenstoff lokalisiert ist.

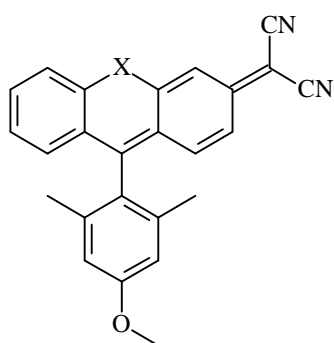
Verbindung	Typ	$^1\text{H-NMR}$					$^{13}\text{C-NMR}$				IR -CN
		2-H	3-H	5-H	6-H	3'-H/5'-H	C-7	C-8	$\Delta\delta(\text{C7-C8})$	-CN	
198	I	ü	ü	6.99	6.79		69.29	164.09	94.80	115.22	2207
75	I	7.86	7.33	6.84	6.47		71.14	162.31	91.17	114.56/114.60	2209
78	I	7.58	7.21	7.04	6.81	6.95	69.91	162.61	92.70	114.91/115.00	2209
100	I	7.52	ü	ü	6.83	6.96	72.24	160.32	88.08	114.34/114.40	2212
102	I	7.43	7.23	7.09	6.86	6.98					
117	I	7.60	ü	7.02	6.77	6.95	67.11	163.64	96.53	115.60/115.73	2204
118	I	7.62	ü	7.00	6.74	6.95	63.88	165.00	101.12	116.38/116.54	2198
137	I	7.55	7.21	7.08	6.87	6.68	71.73	161.94	90.21	114.48/114.54	2211
131	II					6.69	71.38	159.45	88.07	114.61/114.77	2209
134	II					6.79	64.82	160.41	95.59	115.91/116.08	2204
135	II					6.79	63.46	160.04	96.58	115.99/116.25	2202
92	I	7.24	6.77	6.64	6.33	6.91		159.63			
103	I	7.17	6.77	6.65	6.33	6.91		147.88			
94	III	7.81	7.68	7.49	6.56	6.95		159.62			
109	III	7.12	6.76	6.31	5.92	6.88		158.93			
		7.40	6.88	6.57	6.06	6.98		158.97			

Tabelle 3: Charakteristische Analysendaten für Chinodimethane im NMR-Spektrum (δ [ppm]) und IR-Spektrum ($\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$).

	R_1	R_2	R_3
198:	OMe	CN	8-chlornaphtyl
75:	OMe	CN	9-anthryl
78:	OMe	CN	mesityl
100:	F	CN	mesityl
102:	(CN) ₂ Me	CN	mesityl
117:	1-morpholino	CN	mesityl
118:	1-Aza-18-krone-6	CN	mesityl
137:	H	CN	4-methoxy- 2,6-dimethylphenyl
92:	OMe	bis(4-nitrophenyl)	mesityl
103:	F	bis(4-nitrophenyl)	mesityl



I

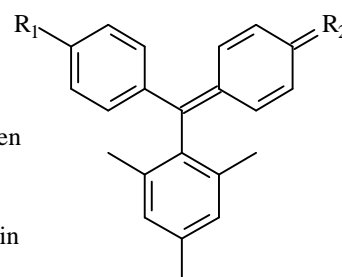


II

131: X = C₂H₄

134: X = O

135: X = S

94: R₁ = OMeR₂ = fluoren-9-yliden109: R₁ = FR₂ = 8-iminochinolin

III

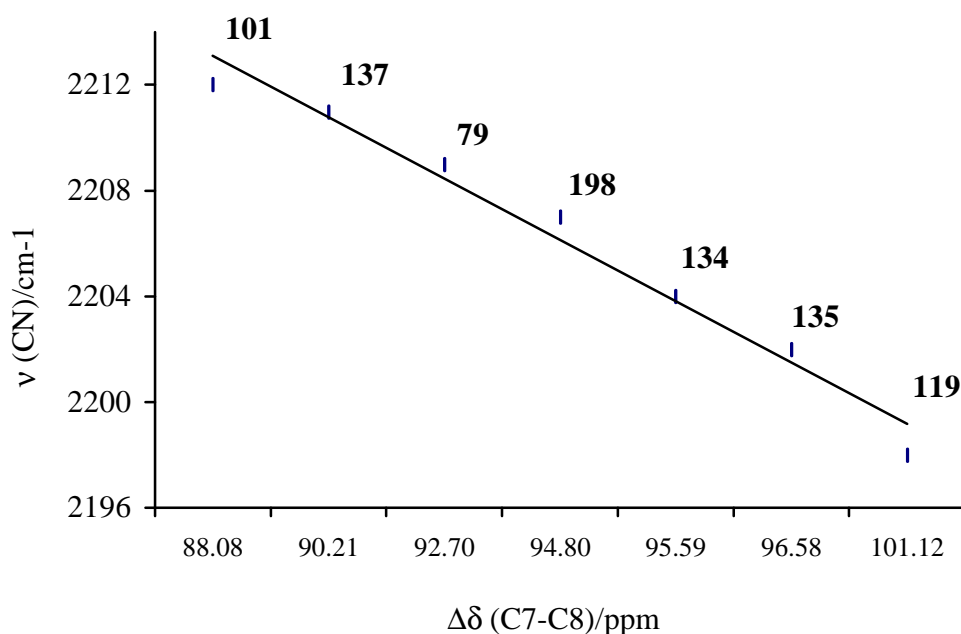


Diagramm 1: Korrelation zwischen Nitril-Streckschwingungs-Frequenzen im IR-Spektrum und Dicyanomethylen-Kohlenstoff-Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum

2.6.2 Farbigkeit der chinoiden Substitutionsprodukte in Lösung

Die synthetisierten Mono- und Disubstitutionsprodukte sind allesamt intensiv gefärbt und weisen größtenteils einen metallischen Glanz auf. Entsprechend ihrem chinoiden Charakter lösen sie sich mit ausgeprägter Farbe, wie in Tabelle 4 visuell wiedergegeben ist.

Stoff-Nr.	Pentan	Toluol	Et ₂ O	CH ₂ Cl ₂	THF	MeCN	MeOH	Sonst.	λ_{\max} (MeCN)
75		Red		Red	Red	Red			499
78		Purple		Purple	Purple	Purple	Purple		508
92		Orange		Orange	Orange	Orange	Orange		474
94	Orange	Pink		Red	Red	Red	Red		491
100		Orange		Orange	Orange	Orange	Orange		470
103		Yellow			Orange	Yellow	Yellow		456
109		Orange		Orange		Orange	Orange		470
110			Orange	Orange		Orange	Olive	Benzol	446
114					Green	Olive	Green		
102				Orange	Orange				
117	Pink	Purple	Purple	Blue		Blue	Blue	Aceton	606
118	Purple	Blue	Blue	Blue		Cyan	Cyan		651/693
131		Orange		Orange	Orange	Orange	Orange		487
134		Purple		Purple	Purple	Purple	Purple		528/569/619
135		Blue		Blue	Blue	Blue	Light Blue		565/610/664
137		Orange		Orange	Orange	Orange	Orange		484
198				Purple	Purple	Purple	Purple		522

Tabelle 4: Visuelle Darstellung verschiedener Farblösungen der Substitutionsprodukte (chronologische Reihenfolge)

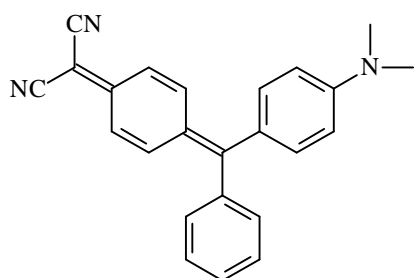
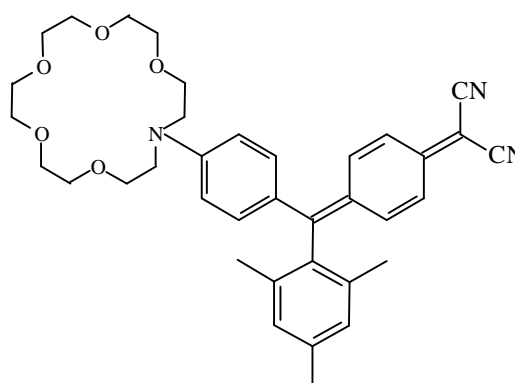
Die vorliegenden Chromophore decken den gesamten Bereich des "optischen Fensters" im VIS-Spektrum ($\lambda = 400\text{-}750\text{ nm}$) ab. Erwähnenswert ist, daß die disubstituierte Verbindung **118** sogar bis in den kurzwelligen Infrarot-Bereich absorbiert.

2.6.3 Solvatochromie von 8-[4-(1-Aza-18-krone-6)-phenyl-2,4,6-trimethylphenyl]-7,7-dicyano-*p*-chinodimethan (**118**)

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, zeigen die gemischt-disubstituierten Chinodimethane **117** und **118** deutliche solvatochrome^[60] Effekte. Entsprechend löst unpolares *n*-Pentan **118** mit schwach violetter Farbe, währenddessen mit polarem Methanol eine intensiv türkise Lösung vorliegt. **117** färbt *n*-Pentan rosa und Methanol blau.

UV-spektroskopisch wurde Chinodimethan **118** auf seine solvatochromen Eigenschaften hin untersucht, Tabelle 5 sowie Diagramm 2 geben die ermittelten Ergebnisse wieder:

Demnach zeigt **118** stark lösungsmittelabhängige UV-Absorptionsspektren. In *n*-Hexan weist es eine sichtbare Absorption bei $\lambda = 576$ nm auf, wohingegen in Methanol eine bathochrom verschobene Absorption bei $\lambda = 698$ nm entsprechend einer ausgeprägten positiven Solvatochromie auftritt. Wie bereits von Oda^[54] bei der chinoiden Verbindung **141** beobachtet, liegt auch hier ein vergleichbar starker Lösungsmittel-Effekt vor, der hauptsächlich auf TICT-(twisted intramolecular charge transfer)-Wechselwirkungen^[61] zurückzuführen ist. Chinodimethan **118** weist dementsprechend einen dipolaren Grundzustand auf, der mit steigender Polarität des Solvens zunehmend destabilisiert wird, sich somit energetisch dem angeregten Zustand nähert und einen bathochromen Bandenshift hervorruft. Dies wiederum läßt darauf schließen, daß für den Grundzustand von **118** die unpolare Grenzstruktur bestimmend ist (vgl. **82**^[43]).

**141****118**

Lösungsmittel	Farbeindruck	λ_{\max} [nm]	$\lg \epsilon_{\max}$	λ_{\max} [nm]	$\lg \epsilon_{\max}$
n-Hexan	violett	576	4.15		
Benzol	blau	614	4.54		
Acetonitril	türkis	651	4.68	693	4.69
Methanol	blau-grün	647	4.66	698	4.75

Tabelle 5: Farbigkeit von Chinodimethan **118** in diversen Lösungsmitteln

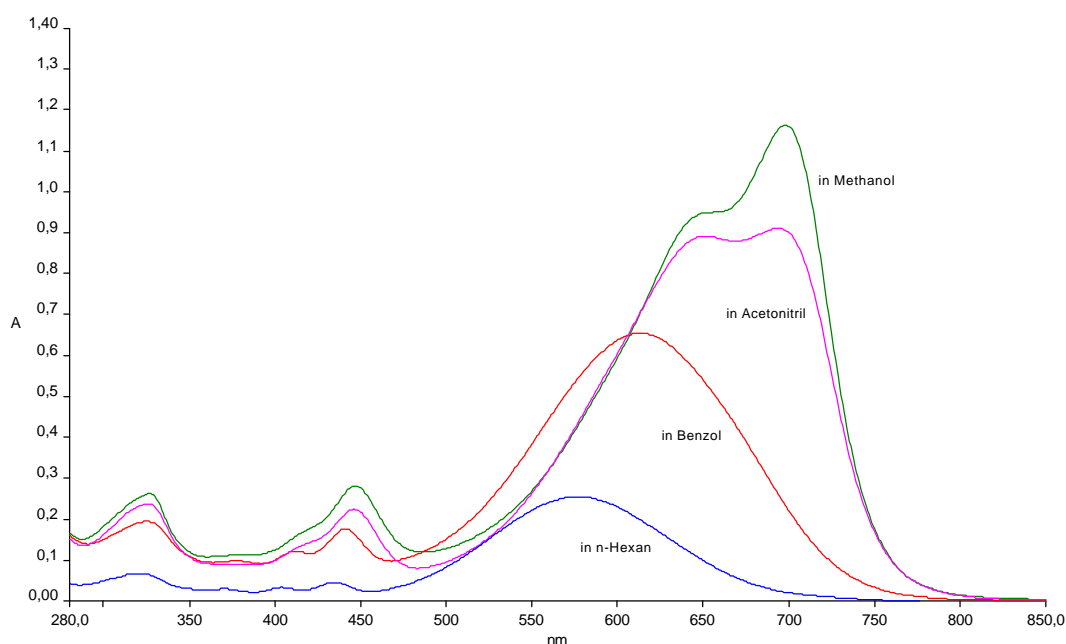


Diagramm 2: Solvatochrome Eigenschaften von Chinodimethan **118**, UV/VIS-Spektren im Bereich von $\lambda = 280\text{-}850$ nm

Um quantitativ die Stärke der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Substrat auf molekular-mikroskopischer Ebene beurteilen zu können, werden die $E_T(30)$ -Werte von Pyridinium-*N*-phenoxiden als Standard herangezogen (die $E_T(30)$ -Werte wurden von Dimroth, Reichardt *et al.* aus den lösungsmittelabhängigen, intramolekularen CT-Übergänge - über die längstwellige Absorption im UV/VIS-Spektrum - empirisch ermittelt). Demnach steigt die molare Anregungsenergie $E_T(30)$ von 31,0 kcal/mol (bei n-Hexan) auf 55,4 kcal/mol (bei Methanol) entsprechend einem hypsochromen Shift um 24,4 kcal/mol an^[60a].

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht korreliert die molare Anregungsenergie mit dem bathochromen Charakter von Chinodimethan **118**. Die Abnahme des $E_T(\mathbf{118})$ -Wertes von n-Hexan nach

Methanol fällt mit 8.6 kcal/mol jedoch deutlich geringer aus und zeugt von einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber der Lösungsmittel-Polarität.

Lösungsmittel	$E_T(30)$ [kcal/mol]	λ_{\max} [nm]	$E_T(116)$ [kcal/mol]
n-Hexan	31.0	576	49.6
Benzol	34.3	614	46.6
Acetonitril	45.6	693	41.3
Methanol	55.4	698	41.0

Tabelle 6: Anregungsenergien E_T für Chinodimethan **118** in diversen Lösungsmitteln

2.6.4 Komplexierungseigenschaften der *para*-Chinodimethane **118** und **110**

Die nachfolgend aufgeführten dipolaren π -Systeme sollten über eine ausgeprägte Koordinationsfähigkeit verfügen, zumal die Aminochinolin- bzw. Azakronenether-Substruktur bekanntermaßen gute Komplexierungseigenschaften besitzen^[51,52].

2.6.4.1 Komplexierungsversuche mit 8-[4-(1-Aza-18-krone-6)-phenyl-(2,4,6-trimethylphenyl)]-7,7-dicyano-*p*-chinodimethan (**118**)

Inouye berichtet von Spiropyran-Systemen, die mit Monoazakronenether als Erkennungseinheit substituiert sind und über eine Alkalimetall-Kationen induzierte Isomerisierung zu gefärbten Merocyaninen abreagieren. Der hierbei auftretende hypsochrome Bandenshift im UV-Spektrum wird über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen komplexiertem Kation und dem Dipol der gebildeten Merocyanin-Substruktur erklärt. Speziell eine Aza-18-Krone-6-Einheit eignet sich hervorragend zur selektiven Erkennung von Lithium-Kationen (vgl. Abbildung 25). Derartige "Erkennung-Isomerisierungs"-Rezeptoren sind als molekulare Sensoren für biologisch wichtige Alkalimetall-Ionen (speziell als Signalübertrager) von großem Interesse^[52].

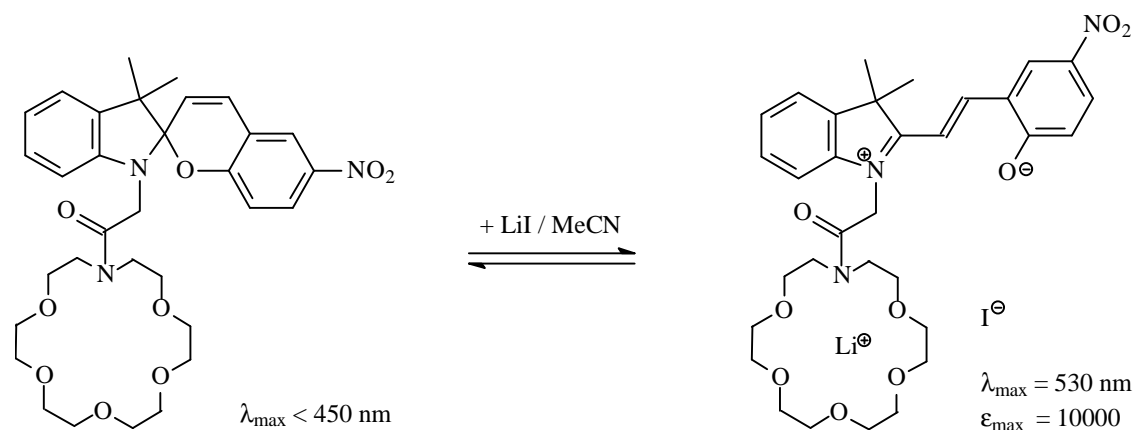
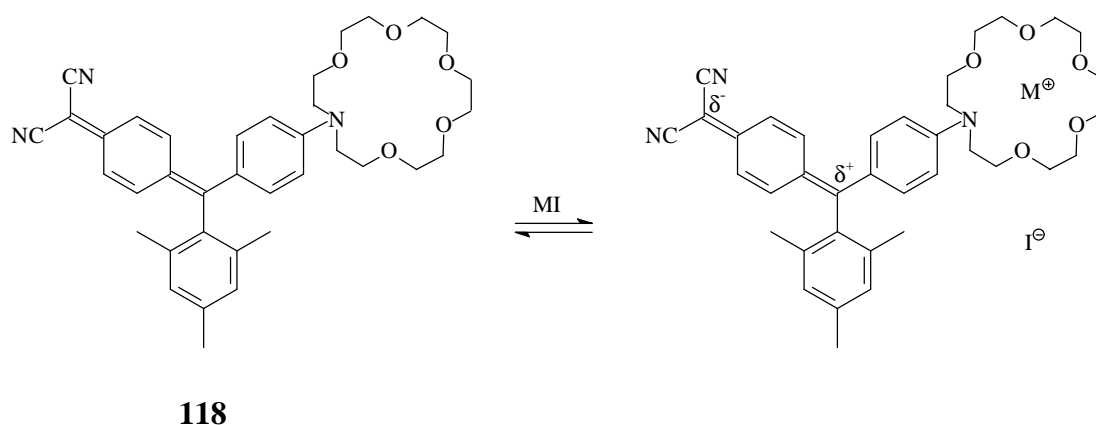


Abbildung 25: Spezifisches Rezeptorsystem für Alkalimetall-Kationen^[52]

UV-spektroskopisch wurde überprüft, ob sich auch *para*-Chinodimethan **118** zur Erkennung von Alkalimetall-Kationen anhand einer signifikanten Farbänderung eignet. Denkbar ist, daß das komplexierte Kation über den Raum mit der negativ polarisierten Dicyanomethyl-Einheit in Wechselwirkung tritt und die elektronische Struktur der Chinodimethan-Substruktur hinreichend beeinflusst.

Eine intensiv türkisfarbene Lösung von 1.25 mg des Chinodimethans **118** in 10 ml Acetonitril ($c = 0.205 \text{ mmol/l}$) wurde ohne charakteristische Änderung der Farbigkeit mit einem Überschuß an Lithiumiodid, Natriumiodid und Cäsiumiodid versetzt, entsprechend zeigen die Banden im UV/VIS-Spektrum nur geringfügige Abweichungen. Allerdings bewirkt der Zusatz von Kaliumiodid einen schwachen aber durchaus signifikanten Farbeffekt. Hier zeigt das Spektrum eine charakteristisch veränderte Bandenstruktur im sichtbaren Absorptionsbereich. Die selektive Erkennung von Kalium-Kationen mit Chinodimethan **118** ist demnach gegeben, wengleich der bathochrome Effekt mit 12 nm gering ausfällt. In Tabelle 7 sind die hierzu ermittelten Werte der UV/VIS-Spektren zusammengefaßt und in Diagramm 3 graphisch aufgetragen.



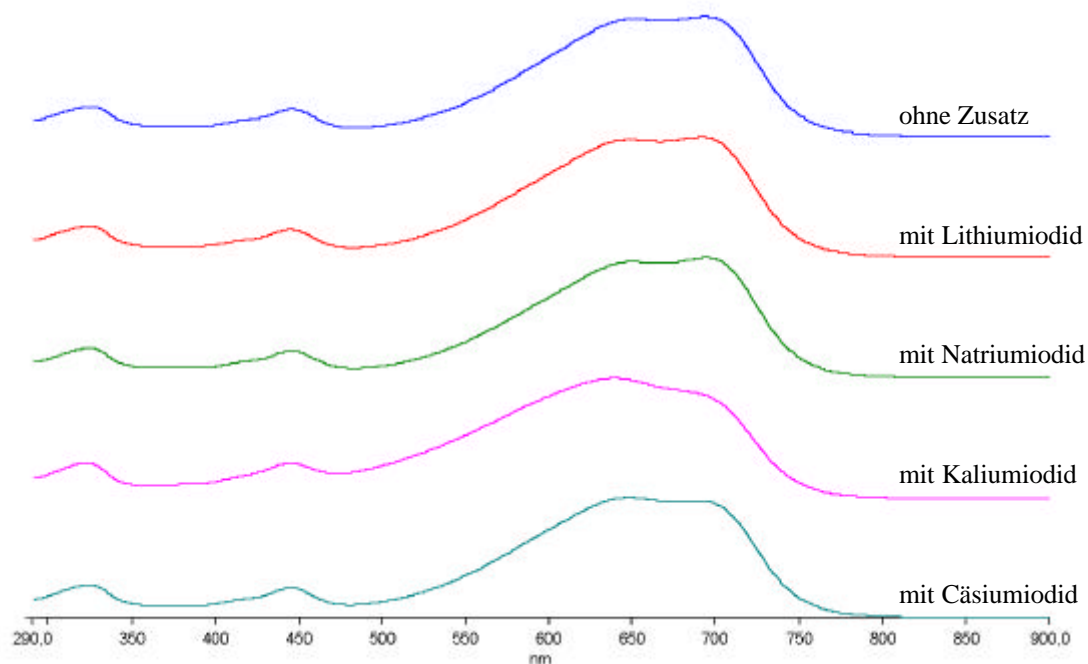


Diagramm 3: Komplexierung von Chinodimethan **118** mit Alkalimetallsalzen, UV/VIS-Spektren im Bereich von $\lambda = 290-900$ nm

Zusatz AM	Farbeindruck	λ_{\max} [nm]	$\lg \epsilon_{\max}$	λ_{\max} [nm]	$\lg \epsilon_{\max}$
ohne Zusatz	türkis	651	4.68	693	4.69
LiI	türkis	649	4.66	692	4.67
NaI	türkis	650	4.66	695	4.68
KI	blauviolett	639	4.56	689	4.50
CsI	türkis	648	4.64	689	4.63

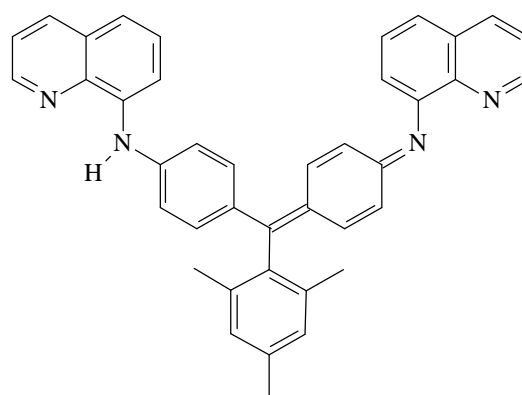
Tabelle 7: **118**-Alkalimetall-Komplexe im UV/VIS-Spektrum

2.6.4.2 Komplexierungsversuche mit dem Aminochinolin-Derivat **110**

Aminochinolin-Derivate eignen sich hervorragend zur Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen wie z.B. Co^{3+} , Ag^+ , Fe^{2+} und Pt^{4+} über die Stickstoff-Funktionen^[51]. Hier soll nun überprüft werden, inwiefern die zweifach-substituierte Verbindung **110** durch einen Halochromie-Effekt Einsatz als spezifischer Farbindikator für diverse Übergangsmetalle finden kann.

Eine 2.2×10^{-4} m ethanolische Lösung des Chinodimethans **110** wird mit einem Überschuß an Übergangsmetall-Salz versetzt und nach kurzem Erhitzen auf Rückflußtemperatur UV-spektroskopisch vermessen. In Tabelle 8 sind die objektiven Beobachtungen und VIS-Werte im Meßbereich von $\lambda = 400-750$ nm zusammengefasst:

Demnach zeigen annähernd alle getesteten Übergangsmetall-Salze deutliche Farbreaktionen als Indiz für einen Koordinationsvorgang^[62]. Hierbei weisen die Komplex-Lösungen mit La^+ -, Zr^{4+} -, $\text{Cr}^{2+/3+}$ -, $\text{Fe}^{2+/3+}$ -, $\text{Ce}^{2+/3+}$ - und Eu^{3+} -Salzen intensive Banden im Bereich von $\lambda_{\text{max}} = 649-657$ nm sowie schwache Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 448-456$ nm auf, sind allesamt grün bzw. grün-blau gefärbt und können anhand der UV-Spektren nicht eindeutig voneinander unterschieden werden. Desweiteren kann die ausgeprägt violette Färbung der Ag^+ -, Cu^+ - und Ni^{2+} -Komplexlösungen ($\lambda_{\text{max}} = 507-574$ nm) als charakteristisch angesehen werden, allerdings erweist sich der Silberkomplex in der Hitze als instabil, währenddessen der zunächst braune Cu^+ -Komplex erst nach längerem Erwärmen eine diagnostische Färbung zeigt. Im Gegensatz hierzu zeigt die türkis-farbene Nb^{5+} -Komplexlösung ein signifikantes Absorptionsmaximum bei $\lambda = 607$ nm. Auch die Ir^{3+} - und Pd^{2+} -Salze weisen deutliche Farbeffekte auf, allerdings sind die Absorptionsbanden im UV-Spektrum nur wenig ausgeprägt.

**110**

Zusatz TM	Farbeindruck	λ_{max} [nm]	$\lg \epsilon_{\text{max}}$	λ_{max} [nm]	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
ohne Zusatz	rotorange			470	4.56
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	unverändert				
PtCl_2	unverändert				
Mn(II)-acetylacetonat	unverändert			476	4.51
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	violett			507	4.47
$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	violett			574	4.65
Ni(II)-acetylacetonat	violett			536	4.61

Zusatz TM	Farbeindruck	λ_{\max} [nm]	$\lg \epsilon_{\max}$	λ_{\max} [nm]	$\lg \epsilon_{\max}$
CuI	violett			552	4.44
AgBF ₄ ¹	violett			515	4.52
IrCl ₃ * HCl * H ₂ O ²	gelb-grün	590	3.62	454	3.97
NbCl ₅	türkis	607	4.99	443	4.10
HgCl ₂	blau-violett	630	4.52		
CoCl ₂ * 6 H ₂ O ³	blau	659	4.71	488 (sh)	4.35
Co(NO ₃) ₂ * 6 H ₂ O	blau	611	4.59		
RhCl ₃ * H ₂ O	blau	615	4.70		
ZnCl ₂	blau	633	4.67		
Ce(SO ₄) ₂ * 4 H ₂ O	grün-blau	651	4.84	454	4.09
ZrCl ₄	grün-blau	651	4.87	453	4.10
CrCl ₂	grün-blau	657	4.75	464	4.21
Cr(NO ₃) ₃ * 9 H ₂ O	grün-blau	649	4.83	448	4.15
LaCl * 7 H ₂ O	grün-blau	657	4.90	456	4.07
FeCl ₂ * 4 H ₂ O	grün	657	4.88		
FeCl ₃ * 6 H ₂ O	grün	653	4.81		
CeCl ₃ * 7 H ₂ O	grün	655	4.89	452	4.10
EuCl ₃ * 6 H ₂ O	grün	656	4.90	455	4.05
Nd(III)-acetylacetonat	oliv	656	4.11	468	4.55
Pd(OAc) ₂	rot-braun	746	4.26	514 (sh)	4.34

Tabelle 8: 110-Übergangsmetall-Komplexe im UV/VIS-Spektrum

¹ Lösung nicht erhitzt, da ansonsten Braunfärbung!

² λ_{\max} = 454 nm beinhaltet zwei Schultern

³ λ_{\max} = 659 nm beinhaltet drei Schultern

Erwähnenswert ist zudem, daß die Lage der Absorptionsmaxima nicht zwingend mit der Oxidationsstufe des jeweiligen Übergangsmetallens übereinstimmt, sondern zum Teil auch starke Abhängigkeit vom Gegenanion zeigen, wie aus Diagramm 4 am Beispiel von Ni^{2+} -Komplexen deutlich hervorgeht.

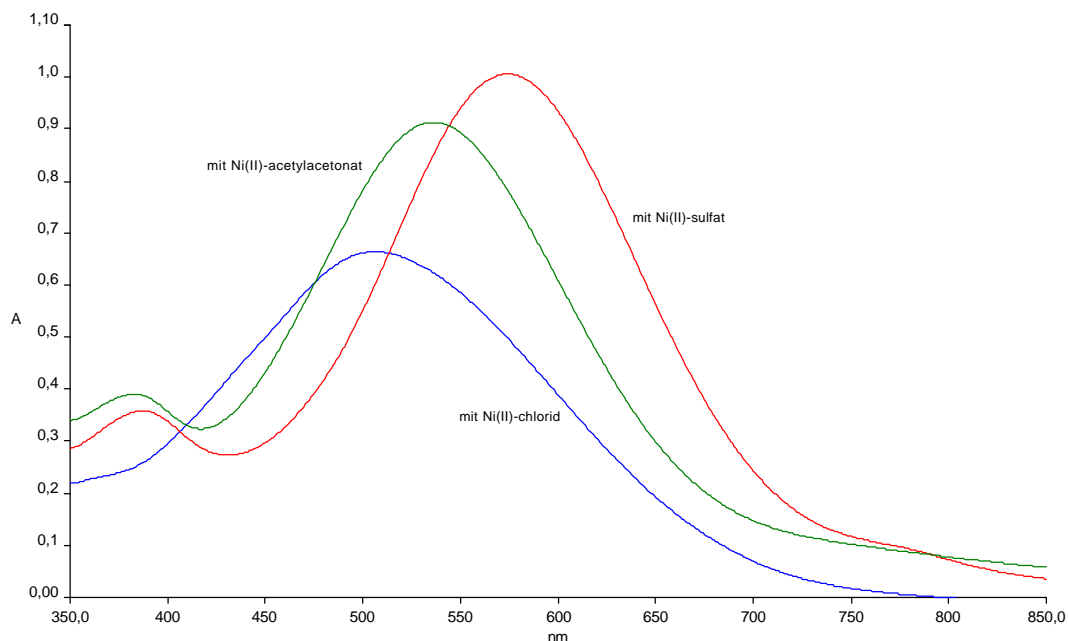


Diagramm 4: 110-Nickel(II)-Komplexe, UV/VIS-Spektren im Bereich von $\lambda = 350\text{-}850\text{ nm}$

2.6.5 Indikatoreigenschaft von Chinodimethan 110

Die orange-braune methanolische Lösung von **110** zeigt bei Einwirkung von Atemluft einen scharfen Farbumschlag, offensichtlich bewirkt das "feuchte Kohlendioxid" die Protonierung der chinoiden Aminfunktion unter Bildung des korrespondierenden kationischen Hydrogencarbonat-Salzes **110**⁺[20].

Mittels UV-Spektroskopie wird diese Annahme untermauert: Wie aus Diagramm 5 hervorgeht, weist das Chinodimethan, gelöst in Methanol, ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 470\text{ nm}$ und eine weitere schwache Bande bei 649 nm auf. Die Einwirkung von Kohlendioxid aus der Atemluft bewirkt eine intensiv grüne Färbung der Lösung, respektive der Generierung des Tritylkations **110**⁺. Entsprechend nimmt im Spektrum die Intensität der Absorptionsbande bei $\lambda = 651\text{ nm}$ deutlich zu.

Der Zusatz weniger Tropfen Ameisensäure schließt die Protonierungsreaktion vollständig ab, neben der starken Bande bei $\lambda = 651$ nm sind weitere Absorptionen im sichtbaren Bereich signifikant abgeschwächt. Gibt man der methanolischen Lösung von **110** Salzsäure zu und generiert hierüber das Chloridsalz, so verschiebt sich das Absorptionsmaximum entsprechend einer türkisnen Färbung hypsochrom nach $\lambda = 600$ nm und gibt deutlich die Abhängigkeit der Bandenlage von der Natur des Gegenions wieder.

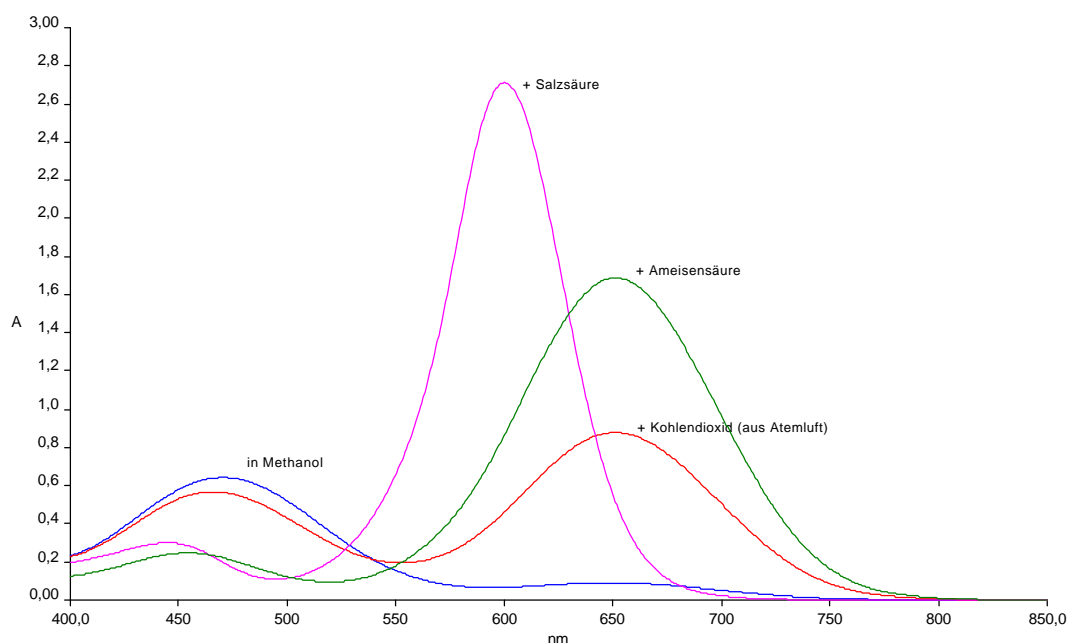
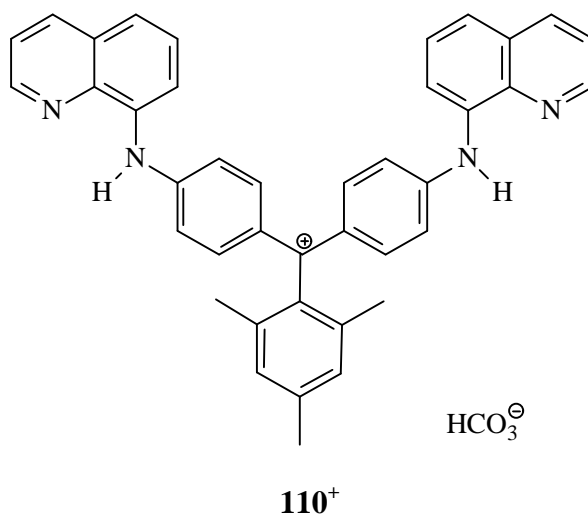


Diagramm 5: Methanolische Lösung von **110**, UV/VIS-Spektren im Bereich von $\lambda = 400$ -850 nm