

UV-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ACRIDIN-N-OXYD

H. Mantsch , W. Seiffert und V. Zanker

Phys.-Chem.- Institut und Arbeitsgruppe für Strukturchemie der  
Technischen Hochschule München

(Received in Germany 27 February 1968; received in UK for publication 5 April 1968)

Im Rahmen einer Arbeit über Reaktivitäten und photochemische Umsetzungen heterocyclischer Verbindungen ( Acridin und N-Oxyde ) zur Klärung der Reaktionsmechanismen ( 1 ) wurde bereits über Ergebnisse der protonenmagnetischen Resonanz zum Verständnis der Molekülgrundzustände berichtet ( 2 ) . Aufschlüsse über Reaktionen in den angeregten Zuständen sind aus UV-spektroskopischen Untersuchungen zu erwarten.

1. Experimentelle Befunde :

Abb. 1 zeigt die Absorptions- ( A ) und Fluoreszenz-Spektren ( F ) , gewonnen an  $10^{-4}$  molarer äthanolischer Lösung , sowie die Absorptions- und Fluoreszenz-Polarisation ( APF , FP ) <sup>+</sup> , welche die Orientierungen der Oszillatoren relativ zueinander im Molekül des N-Oxyds zu bestimmen gestatten. Die beiden langwelligen Banden positiven bzw. negativen Polarisationsgrads ab 23 bzw. 27 kK zeigen ausgeprägte Schwingungsstruktur . Bande 1 besitzt zwei Serien von Schwingungsübergängen von ca 1400 und 1250  $\text{cm}^{-1}$  , wobei erstere auf dem 0-0-Übergang aufbaut , Bande 2 sichtbar eine Serie mit ca 1300  $\text{cm}^{-1}$  . Der leichte Anstieg des Polarisationsgrads ab 31 kK läßt auf eine Überlagerung eines intensitätsschwachen positiv polarisierten Übergangs mit Banden negativer

<sup>+</sup> Herrn Dr. J. Dehler der Arbeitsgruppe Strukturchemie danken wir für die Messung der Anisotropiespektren .

Polarisation schließen . Für die detaillierte Deutung der Spektren in Abb. 1 wurden Modellrechnungen zu Hilfe gezogen .

## 2. MO-Rechnungen :

Die Wahl der Parameter der wegen der Größe des Moleküls auf der Stufe einer  $\bar{H}$ - Näherung ( PPP ) durchgeführten Rechnung geschah durch Reproduktion des experimentellen Absorptionsspektrums . Die Diskussion der erzielten Eigenfunktionen erlaubt die Klassifizierung der UV-Übergänge , wie unter 3. und 4. dargestellt wird .

Die Bedeutung der in Abb. 1 ( oben ) aufgeführten Molekülparameter ist folgende :  $\gamma_{NN}$  und  $\gamma_{OO}$  sind Coulomb-Abstoßungsintegrale ( in eV ) für die Atome N und O ; die Mehrzentrenintegrale  $\gamma_{\mu\nu}$  werden nach Mataga ( 3 ) berechnet .  $H_O$  und  $H_N$  sind die Differenzen der Ionisierungsenergien der Atome O und N aus ihren Valenzzuständen zu jener eines  $sp^2$  C-Atoms . Die Resonanzintegrale  $\beta_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}$  ergeben sich nach Nishimoto ( 4 ) aus Bindungsordnungen  $p_{\mu\nu}$  in fünf Näherungsschritten nach

$$\beta_{\mu\nu} = -X p_{\mu\nu} - Y$$

Steigung  $-X$  und Ordinatenabschnitt  $-Y$  dieser Funktion sind für die einzelnen Bindungen in Abb. 1 angegeben . Zur Geometrie des N-Oxyds werden , da Röntgendaten fehlen , die aromatischen Ringe durch regelmäßige Sechsecke der Seitenlänge  $1.4 \text{ \AA}$  beschrieben ; der NO - Abstand wurde zu  $1.22 \text{ \AA}$  angenommen . Alle Rechnungen benutzen die 30 niedersten, einfach angeregten Konfigurationen . Der Sauerstoff wird mit zwei Elektronen konjugiert zum Ringsystem behandelt ( 1 , 5 ) . Die Ergebnisse dieser Rechnung wurden in einem Strichspektrum der Abb. 1 aufgetragen . Die Polarisationen der Banden in der kurzen bzw. langen Molekülachse sind durch Pfeile gekennzeichnet .

## 3. Entwicklungsschema der UV-Übergänge :

Das Absorptionsspektrum des Acridin-N-Oxyds wird in Relation gesetzt zu demjenigen des Acridins und Anthracens . Die beiden Heterocyclen be-

sitzen  $C_{2v}$  - Symmetrie und damit zwei  $C_2$  - Drehachsen , eine Spiegel - ebene und ein Symmetriezentrum weniger als Anthracen der Punktgruppe  $D_{2h}$  . Es wird deshalb bei Acridin und dessen N - Oxyd eine größere Anzahl von Übergängen experimentell und theoretisch gefunden als im Falle des Kohlenwasserstoffs . Legt man das Koordinatensystem wie in Abb. 2 angegeben , so geht die  $C_2(z)$  - Drehachse in  $D_{2h}$  in die  $C_2$  - Drehachse in  $C_{2v}$  über und es ergibt sich folgende Korrelation der angeregten Molekülzustände :

$D_{2h}$	$A_g$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$B_{3g}$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$B_{3u}$
$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$

In Abb. 2 ist ein Entwicklungsschema dargestellt , in dem , ausgehend vom Acridin-N-oxyd (I) erstens über hypothetische Zwischenstufen (II) (III) und (IV) die Resonanz zwischen den Atomen N und O bis auf null (V) verringert wird , zweitens in (VI) als Zwischenstufe die Elektro - negativität des N verändert wird bis zu einer am Acridinspektrum ge - eichten Ionisierungsenergie aus dem Valenzzustand von zwei eV (VII) ; drittens wird schließlich zum Fall des C - Ringsystems übergegangen (VIII) . In allen Stufen (I) bis (VIII) ist in der Modellrechnung der Sauerstoff lokalisiert entsprechend der Topologie des N - Oxyds be - lassen , nur ist die Konjugation mit dem Ringsystem ab (II) verringert und ab (V) völlig unterbrochen . Übergänge zwischen diesen Teilsystemen haben CT-Charakter . Sie werden in Abb. 2 durch  $\nu$  gekennzeichnet . Die spektralen Lagen der übrigen UV-Banden in (VII) und (VIII) unterscheiden sich von denjenigen des Acridins bzw. Anthracens infolge einer Wechselwirkung zwischen Elektronen der getrennten Systeme Ring und Sauerstoff nur wenig . Jeweils hinter den hypothetischen Spektren (I) bis (VIII) sind die stufenweise geänderten Parameter der PPP - Rechnung aufge -

schrrieben.

Die Entwicklung der einzelnen Banden auseinander in den verschiedenen Stufen (I) bis (VIII) ergibt sich aus der Beschreibung des betreffenden Übergangs durch gleiche oder ähnliche Konfigurationen. Dabei kann sich der Charakter einer Bande stark ändern (siehe z.B. die längstwellige Absorption), da die verglichenen Systeme unterschiedliche Elektronenzahl besitzen. Die zuordnenden Linien in Abb. 2 sind nicht etwa als Schnitte von Energiehyperflächen zu verstehen.

#### 4. Korrelation der Übergänge :

In Abb. 3 sind die Termschemata für die angeregten Zustände der realen Moleküle Acridin-N-oxyd, Acridin und Anthracen, mit steigender Energie als 1,2,3 .. nummeriert, ihre Symmetrie und die Polarisation ihrer Übergänge vom Grundzustand angegeben, darüber hinaus deren Übergangsladungsdichten.

Nach Platt wird bei Anthracen die Anregung nach

$$\begin{array}{lll} 1: B_{1u} & \text{als} & {}^1L_a \text{ - Bande} \\ 2: B_{2u} & \text{als} & {}^1L_b \text{ - Bande} \\ 5: B_{2u} & \text{als} & {}^1B_b \text{ - Bande} \end{array}$$

bezeichnet. Unter den bei 2. getroffenen Voraussetzungen finden sich die für diese drei Banden charakteristischen Übergangsladungsdichten, durch den Einfluß der Heteroatome gestört, in den kondensierten Ringsystemen bei Acridin und dessen N-Oxyd wieder (Abb. 3) und zwar in den Übergängen nach

$$\begin{array}{llll} 1: A_1 & 2: B_2 & 4: B_2 & \text{bei Acridin} \\ 1: A_1 & 2: B_2 & 6: B_2 & \text{bei Acridin-N-oxyd,} \end{array}$$

d.h. die langwellige Bande des N-Oxyds ist  ${}^1L_a$  ähnlich, wie bei (5) experimentell an Chinoxalin- und Chinolin-N-oxyd gefordert wird; die Übergänge 2 und 6 des Acridin-N-oxys sind  ${}^1L_b$  bzw.  ${}^1B_b$  ähnlich. Die im langwelligen Teil der Spektren auftretenden zusätzlichen Banden

nach

3:  $A_1$     4:  $B_2$     5:  $B_2$     bei Acridin-N-oxyd

3:  $B_2$     bei Acridin

( Abb. 3 ) sind nach Platt nicht mehr zu klassifizieren:

Ein nahezu reiner Konfigurationsübergang nach 3:  $A_1$  bei Acridin-N-oxyd ist durch einen beträchtlichen Ladungstransport vom Sauerstoff zum Ringsystem charakterisiert .  $q_0$  wird um etwa 0.32 kleiner . Vergleichsweise ändert sich die Elektronendichte am Sauerstoff bei Anregung in den Banden 1 , 2 , 4 , 5 und 6 (Abb.3) mit 0.16 , 0.14 , 0.14 , 0.03 , 0.01 wesentlich geringer . Ein Übergang nach 4:  $B_2$  im N-Oxyd entspricht demjenigen nach 3:  $B_2$  bei Acridin . Beide Banden kann man sich aus dem symmetrieverbotenen Übergang nach 3:  $B_{3g}$  bei Anthracen ( durch Symmetrieverringung ) entstanden denken , wie ein Vergleich der Übergangsladungsverteilungen zeigt . Nach der gleichen Überlegung ist die Anregung nach 5:  $B_2$  bei Acridin-N-oxyd dem verbotenen Übergang nach 4:  $B_{3g}$  bei Anthracen zu korrelieren . Für den kurzwelligen Teil des Spektrums ist zur Beschreibung der UV-Banden eine größere Anzahl an Konfigurationen notwendig , wodurch eine Diskussion des Charakters dieser Übergänge aufwendig wird .

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung , dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und dem Institut für Plasmaphysik der Max Planck Gesellschaft für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit .

#### Literatur

1. H. Mantsch, V. Zanker Tetrahedron Letters 35 , 4211 (1966)  
T. Kubota Bull. Chem. Soc. Japan 35 , 946 (1962)
2. H. Mantsch , W. Seiffert , V. Zanker Revue Roumaine de Chimie  
12 , 1137 (1967)
3. N. Mataga , K. Nishimoto Z.für Phys.Chem.Neue Folge 13 , 140 (1957)
4. K. Nishimoto Theoret.Chim.Acta 7 , 207 (1967)
5. B. Ziolkowsky , F. Dörr Ber.Bunsenges.f.Phys.Chem. 69 , 448 (1965)

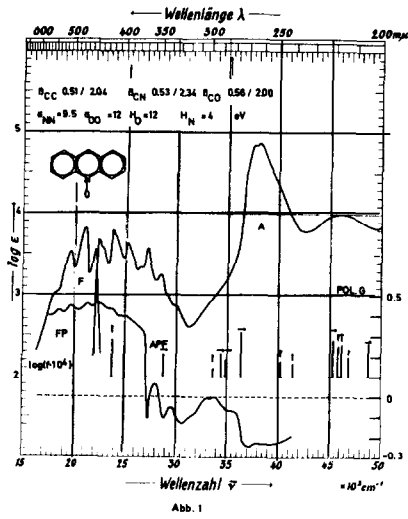


Abb. 1

Abb. 2

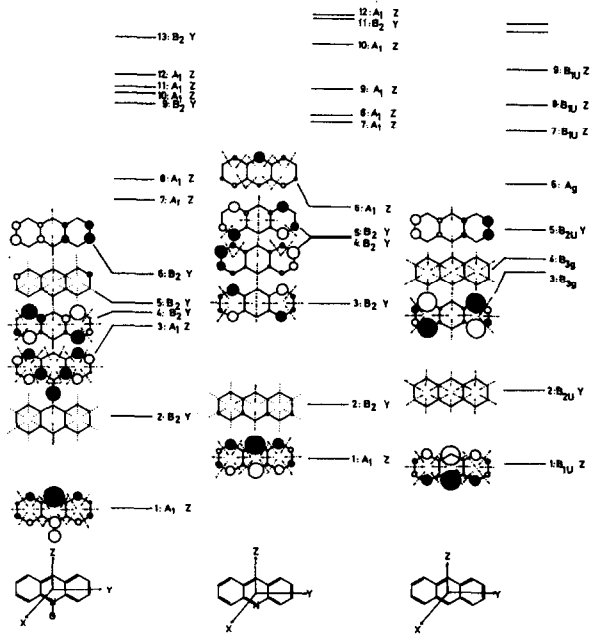
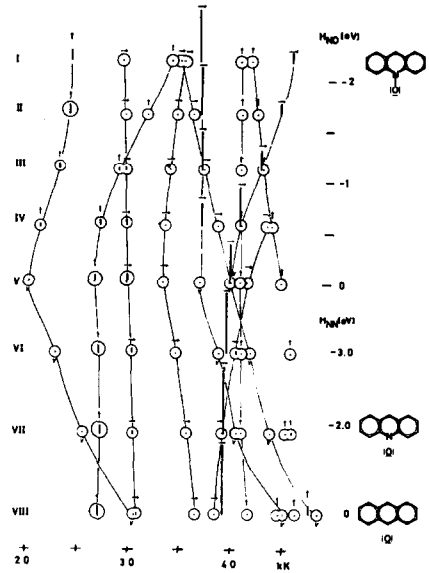


Abb. 3