

UV - SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN N-HETEROCYCLLEN.

W. Seiffert , V. Zanker , H. Mantsch

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule

München

(Received in Germany 24 April 1968; received in UK for publication 2 May 1968)

In einer früheren Arbeit wurden in den UV-Spektren von N-Heterocyclen ( Abb. 1 - 3 ) auf Grund von Fluoreszenzpolarisationsmessungen drei Bandensysteme in Analogie zu den Kohlenwasserstoffen als  $^1L_a$  - ,  $^1L_b$  - und  $^1B_b$  - ähnlich klassifiziert ( 1 ) . Neben diesen Übergängen sind einige weitere , teilweise intensitätsschwache zu erwarten , da der Einbau eines Stickstoffatoms in die kondensierten Aromaten Naphthalin , Anthracen , Tetracen und Pentacen der Gruppe  $D_{2h}$  zu einer Symmetrieverringung führt . Das bei den Kohlenwasserstoffen geltende Verbot für UV - Übergänge nach  $B_{3g}$  und  $A_g$  ( Wahl des Koordinatensystems wie in den Abb. 4 - 7 ) wird bei Mono-Aza-Acenen aufgehoben . Bei Acridin und Dibenzacridin der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  sind die nach Platt nicht zu klassifizierenden Übergänge von der Rasse  $B_2$  .

1. Modellrechnungen :

Zur Interpretation der in den Abbildungen 1 - 3 dargestellten UV - und Fluoreszenzanisotropie - Spektren wurden Modellrechnungen nach Pariser , Parr und Pople durchgeführt . Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abb . 1 - 3 als Strichspektren angegeben , die absoluten Polarisationen der einzelnen Übergänge in den drei Molekülen sind durch Pfeile dargestellt . Die bei den Rechnungen verwendeten Parameter sind in den Abbildungen 1 - 3 aufgeschrieben :  $H_{NV}$  ist die Ionisierungsenergie aus dem Valenzzustand des Stickstoffatoms ( relativ zu  $H_{CC}$  ) ,  $\gamma_{NN}$  dessen Coulomb - Abstoßungsintegral ;  $\gamma_{CC}$  ist 8.25 eV . Die Mehrzentrenintegrale  $\gamma_{\mu\nu}$  werden nach Mataga berechnet , die Resonanzintegrale  $\beta_{CC}$  und  $\beta_{CN}$  in 5 Iterations -

schritten aus Bindungsordnungen  $p_{\mu\nu}$  nach  $\beta_{\mu\nu} = -X p_{\mu\nu} - Y$  bestimmt  
 $-X$  und  $-Y$  sind für Kohlenstoff- und Heterobindungen ( nach Nishimoto )  
 in den Abb. 1 - 3 angegeben . Die Rechnung verwendet die 30 niedersten , ein-  
 fach angeregten Konfigurationen .

## 2. Termschemata , Übergangsladungsdichten , Bandenkorrelation :

Die Abb. 4 - 7 zeigen die Termschemata der angeregten Singulettssysteme , ihre  
 Symmetrie und die Polarisation der UV - Übergänge . In Spalte 1 sind die Än -  
 derungen der - Elektronendichten bei Anregung in die betreffenden Zustände  
 dargestellt ( die Moleküldiagramme der Grundzustände finden sich in den Abb.  
 10 - 13 ) , die Spalte 3 enthält die Übergangsdichten der N-Heterocyclen zum  
 Vergleich mit denjenigen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs in Spalte 4 ,  
 dessen Anregungsenergien , die Symmetrie der angeregten Zustände sowie die  
 Klassifizierung ihrer Übergänge nach Platt . UV - Banden gleicher Charakteri-  
 stik besitzen in beiden Verbindungsklassen , den Aza - Acenen bzw. den Kohlen-  
 wasserstoffen , sehr ähnliche Knotenverteilungen ihrer Übergangsladungsdich-  
 ten , wie aus den Abb. 4 - 7 zu ersehen ist . Dabei wurden die Übergangsla-  
 dungen der Kohlenwasserstoffbanden ( Spalte 4 ) neben diejenigen gleicher  
 Charakteristik der N-Heterocyclen ( Spalte 3 ) geschrieben . Alle Übergänge  
 nach  $B_{3g}$  und  $A_g$  sind bei den Kohlenwasserstoffen symmetrieverboten . Die  
 ihnen entsprechenden Anregungen sind bei den Mono-Aza-Acenen erlaubt , wenn  
 auch teilweise intensitätsschwach .

## 3. Chemische Reaktivität :

Für die Chemie der Mono-Aza-Acene sind heterolytisch verlaufende Additions -  
 reaktionen charakteristisch . Zentren des Angriffs sind der Stickstoff und  
 das p-ständige C-Atom : So bildet Acridin Addukte mit Michael-Reagenzien ,  
 z.B. 9-(2-cyano-2-carboxymethyl)acridan aus Äthylcyanoacetat ; ähnlich re -  
 agieren Nitromethan , Malonitril , Acetylaceton , Diäthylmalonat u.a. . Mit  
 Dimethylacetylendicarboxylat ist ein ionisches Methoxyd neben dem Acridan im  
 Gleichgewicht zu isolieren . Acridin addiert Natriumbisulfit , Butyllithium ,  
 Grignardreagenzien unter Bildung von Acridanen ( 2 ) . Die Addukte entstehen

mit zunehmendem Molekulargewicht der N-Heterocyclen leichter ( 3 ). Abb. 8 zeigt die Lokalisierungsenergien in  $\gamma$  und  $\beta$  Einheiten nach Brown . Sie nimmt bei Vergrößerung der Resonanzsysteme ab . Abb. 9 gibt die frontier orbitals der Heterocyclen nach Fukui wieder ( Konstante  $D = 1$  ) . Der zum N - Atom p-ständige Kohlenstoff wird auch hier als bevorzugte Stelle eines nukleophilen Angriffs ausgewiesen . In den Abb. 10 - 13 sind die Projektionen berechneter Reaktionskoordinaten einfach positiv bzw. negativ geladener Teilchen auf die Molekülebene dargestellt . Die Z-Achse ist deren Flächennormale . Die Rechnungen wurden auf SCF-Basis in  $\Pi$ -Näherung durchgeführt . Die Teilchen bewegen sich in Richtung des Gradienten des elektrischen Felds in Schrittweiten von  $0,4 \text{ \AA}$  auf das Molekül zu , an das addiert wird . Polarisierungseffekte werden in der Rechnung über die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt ( 4 ) . Bei Acridin ist für die mit R gekennzeichnete Spur eine bei Annäherung des geladenen Teilchens zunehmende Resonanz mit dem reaktiven Zentrum , verbunden mit dessen Lokalisierung im Konjugationssystem des Aza-Acens , berücksichtigt .

Wir danken der DFG , dem Fonds der Chemischen Industrie , dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und dem Max Planck Institut für Plasmaphysik Garching .

#### Literatur :

- ( 1 ) V. Zanker et. al. Chem. Ber. 90 , 2253 (1957)
- ( 2 ) s. A. Albert The Acridins E. Arnold ( Publ. ) Ltd. London 2. Aufl.
- ( 3 ) A. Weissberger Acridine Interscience Publishers Ltd. London 1956
- ( 4 ) W. Kluge Diss. TH München (1968)
- ( 5 ) H. Zimmermann et. al. Ber.Bunsen Ges. f. Phys. Chem. 71 1119 (1967)

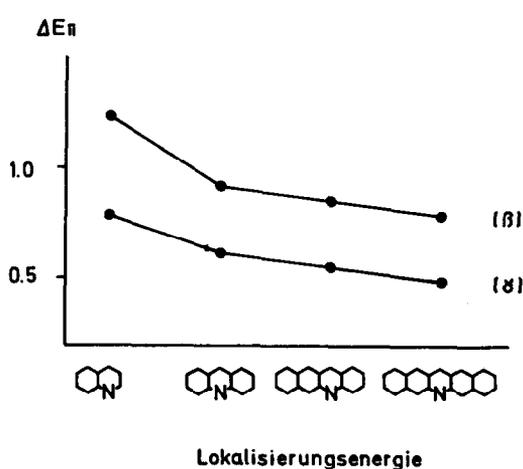
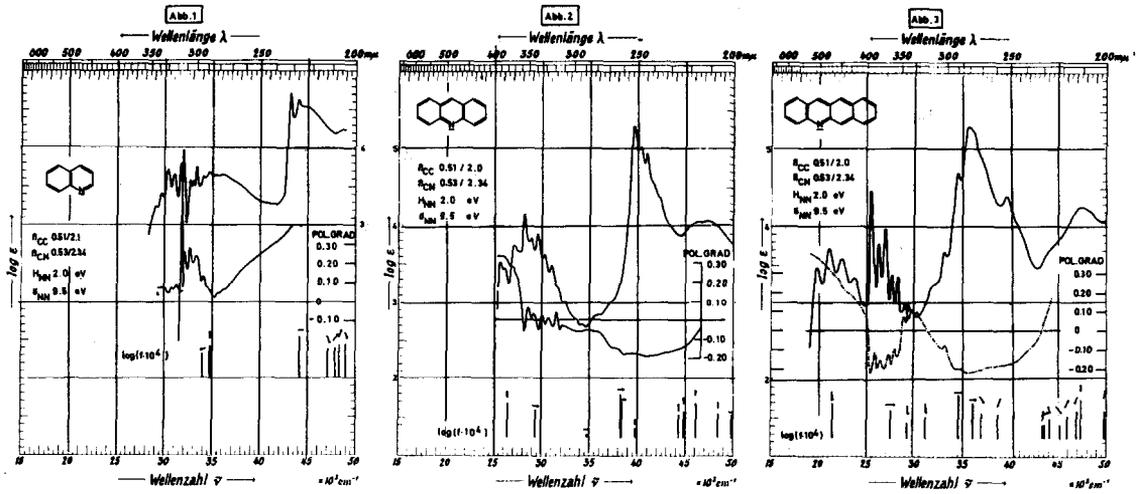


Abb. 8

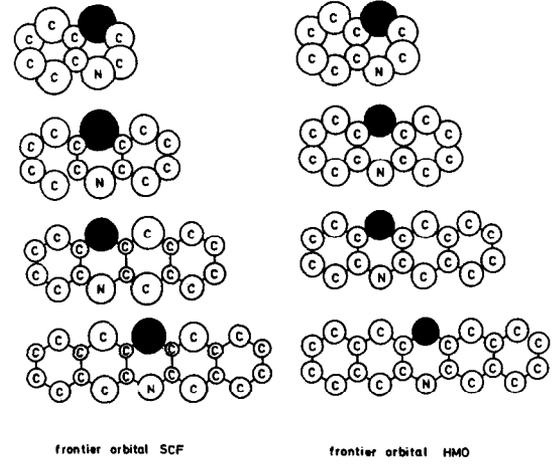


Abb. 9



