

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 Symmetrieverringerung 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}) , γ_{NN} dessen Coulomb - Abstoßungsintegral ; γ_{CC} ist 8.25 eV . Die Mehrzentrenintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ werden nach Mataga berechnet , die Resonanzintegrale β_{CC} und β_{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 γ und β 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 Π -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)

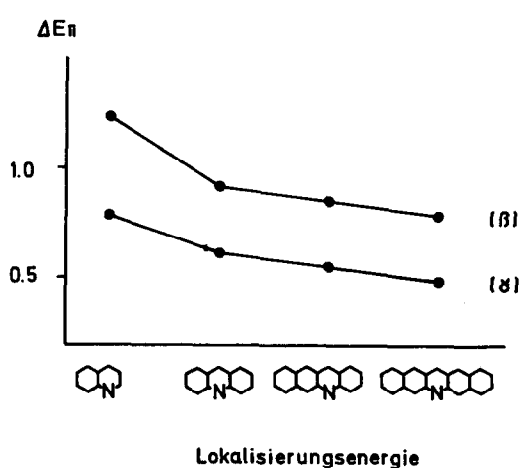
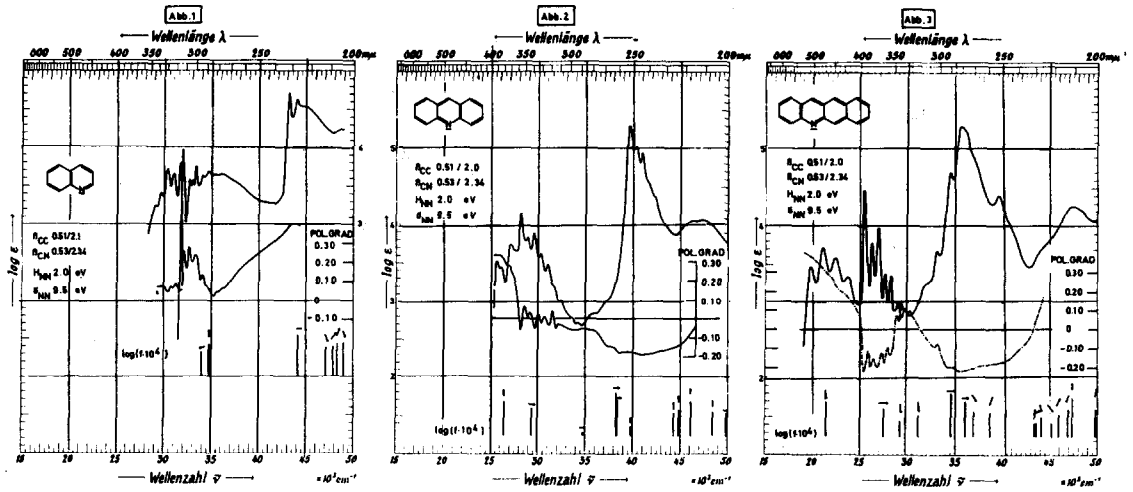


Abb. 8

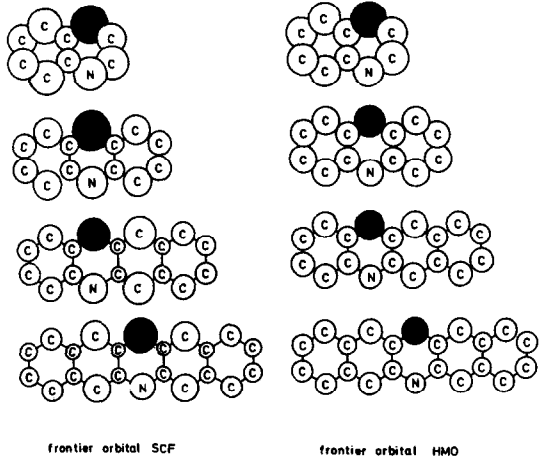


Abb. 9

