

UV-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN 9-SUBSTITUIERTEN ACRIDINEN.

W. Seiffert, V. Zanker und H. Mantsch

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München.

(Received in Germany 1 July 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

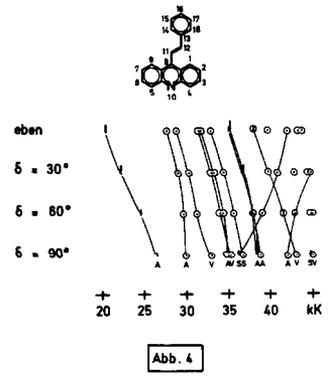
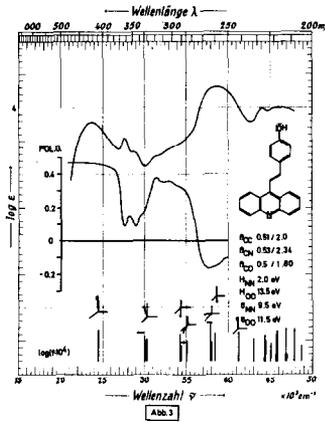
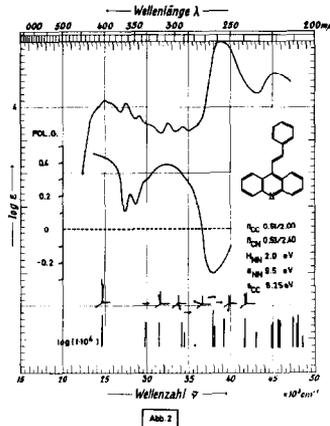
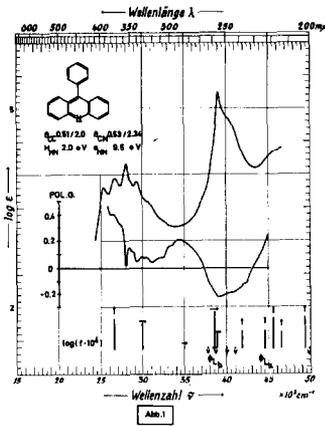
1. Problemstellung

Mesomere Substitution in 9-Stellung führt bei Acridinen zu auffällig tiefgefärbten Verbindungen, deren niederenergetische UV-Spektren umso mehr nach langen Wellen verschoben sind, je weniger die Kopplung zwischen beiden Teilchromophorsystemen, dem Substituenten und dem Acridinring, durch sterische Hinderung gestört ist.

Hingegen mißt man eine dem Grundkörper ähnliche Absorption, wenn der Substituent stark aus der  $\pi$ -Elektronen-Knotenebene des Heterocyclus herausgedreht ist. Dies gilt für den Fall, daß die Eigenabsorption des Substituenten im kurzwelligen UV liegt (1).

2. Spektrendiskussion

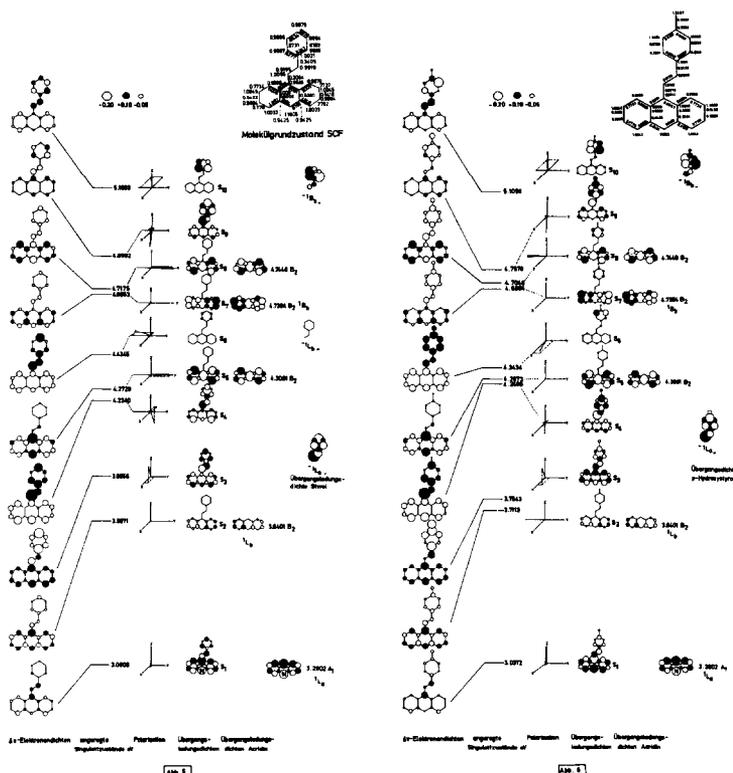
Die Existenz einer sterischen Hinderung zwischen den H-Atomen der 1- und 8-Stellung des Heterocyclus und den  $\alpha$ -Protonen des Benzolrings z. B. bei Phenylacridin führt zu orthogonalen Teilchromophorsystemen; man mißt im langwelligen UV ein reines Acridinspektrum, dessen Bandencharakteristik identisch derjenigen in (2) ist. Die Übergänge des Phenylrings liegen im Energiebereich des kurzwelligen UV und können mit Hilfe von Modellrechnungen (PPP) im Spektrum identifiziert werden (Abb. 1; die Phenyl- $^1B_p$ -Bande liegt außerhalb des experimentell erfaßten Spektralgebiets bei ca. 50.7 kK). Erfolgt die Kopplung des Substituenten in 9-Stellung über flexible Atomgruppierungen, etwa über eine Vinylgruppe, wie bei 9-Styryl-



acridin bzw. 9-(p-Hydroxystyryl)-acridin, dann ist Resonanz zwischen Grundkörper und Substituenten möglich und die beiden Teilchromophorsysteme sind nicht mehr voneinander unabhängig. Besonders die langwellige Absorptionsbande, die in früheren Arbeiten (1) als innermolekulare Charge-Transfer-Bande bezeichnet wurde, rückt deutlich (bis zu  $2500\text{ cm}^{-1}$ ) langwellig (Abb. 2, 3) vor. Abb. 4 zeigt am Beispiel des 9-Styrylacridins ein berechnetes Korrelationsdiagramm des Übergangs von einer fiktiven, ebenen Struktur zu einer Konformation, bei der die  $2p_z$ -Orbitale in 9 und 11 Stellung um den Winkel  $\delta = 90^\circ$  gegeneinander gedreht sind. Für diesen Fall maximaler Verdrillung sind in Abb. 4 Acridin-Teilchromophorbanden mit A, Styrylbanden mit S bezeichnet. Übergänge zwischen beiden Orthogonalsystemen sind verboten (v). Eine Abnahme von  $\delta$  führt zu einer immer ausgeprägteren Integration der ursprünglich den Teilsystemen zugehörigen Banden in das UV-Spektrum des Gesamtsystems. Mit einem Verdrillungswinkel von  $60^\circ$  reproduziert die PPP-Rechnung die gemessene UV-Absorption gut (Abb. 2, 3). Ein Hinzukommen von Ladungsresonanz etwa bei einem Übergang zu p-Aminostyrylacridin zwingt das Molekül noch stärker in die ebene Konformation. Darüber soll jedoch in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

### 3. Bandencharakteristik

Die auf Grund des relativ großen Verdrillungswinkels verhältnismäßig schwache Konjugation der Substituenten über die verknüpfenden Zentren beim 9-Styryl- und 9-(p-Hydroxystyryl)-acridin gestattet es, die gemessenen UV-Übergänge aus Banden der Teilsysteme entwickelt zu sehen. In den Abb. 5 und 6 sind die Änderungen der  $\pi$ -Elektronendichten bei Lichtanregung (Spalte 1), die Termschemata der angeregten Singulettzustände (Spalte 2), die Polarisation ihrer UV-Übergänge (Spalte 3) und ihre Übergangsladungsdichten (Spalte 4) sowie die entsprechenden Größen für die Teilsysteme (Spalten 5 und 6) dargestellt. Dabei sind Übergangsdichten gleicher Charakteristik für Teil- und Gesamtsysteme nebeneinander geschrieben. Alle Banden des Gesamtchromophors, die sich von Acridinübergängen der Rasse  $B_2$  (mit einer Knotenfläche in 9-Stellung) herleiten lassen, bleiben nahezu lagegleich. Es sind dies die Übergänge nach  $S_2$  ( ${}^1L_b$ -ähnlich),  $S_5$  (abzuleiten von einem symmetrieverbotenen  $B_{3g}$ -Übergang des Anthracens (2)),  $S_7$  ( ${}^1B_b$ -ähnlich),  $S_8$  (herzuleiten aus einem verbotenen  $B_{3g}$ -Übergang des Anthracens (2)). Übergänge nach  $S_1$ ,  $S_3$  und  $S_4$  gehören zu dem Gesamtchromophor; man kann sie sich aus der  ${}^1L_a$ -Bande des Acridins (2) und der  ${}^1L_a$ -ähnlichen Bande des Styrols entwickelt denken. Ein Übergang nach  $S_6$  besitzt



weitgehend Styrol - Teilchromophorcharakter (abzuleiten von der  $^1L_b$ -ähnlichen Styrolbande), eine Anregung nach  $S_9$  ist auf die  $^1L_a$ -ähnliche und der Übergang nach  $S_{10}$  auf die  $^1B_b$ -ähnliche Styrolbande zurückzuführen.

#### 4. Modellrechnungen

Zur detaillierten Diskussion der Spektren wurde experimentell die Fluoreszenzanisotropie herangezogen (Abb. 1, 2, 3); semiempirische Rechnungen (PPP) ermöglichen eine Charakterisierung der UV-Übergänge. Die verwendeten Parameter sind die in den Abb. 1 - 3 angegebenen. Die Symbolik ist die vorangegangener Arbeiten (2). Es wurde  $\beta$ -Iteration nach Nishimoto durchgeführt und die niedersten 30, einfach angeregten Konfigurationen verwendet. Die erzielten Resultate sind als Strichspektren, die berechneten Polarisationen der Übergänge mit Hilfe von Pfeilen dargestellt.

Wir danken der DFG, der Alexander von Humboldt - Stiftung, dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und dem Max Planck Institut für Plasmaphysik Garching.

#### Literaturverzeichnis:

- (1) V. Zanker und G. Schiefele, Z. Elektrochem. **62**, 86 (1958)  
 V. Zanker und A. Reichel, Z. Elektrochem. **63**, 1033 (1959)  
 V. Zanker und A. Reichel, Adv. Mol. Spectroscopy 596, Pergamon Press,  
 New York 1962
- (2) W. Seiffert, V. Zanker, H. Mantsch, Tetrahedron Letters **30**, 3161, 3437 (1968).