

UV - SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MONO - AMINO - SUBSTITUIERTEN ACRIDINEN.

W. Seiffert , V. Zanker , H. Mantsch und B. Schneider
Phys.-Chem.-Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 2 October 1968; received in UK for publication 7 October 1968)

1. Problemstellung:

Atome oder Atomgruppierungen mit einsamen Elektronenpaaren , etwa - F , - OH , - NH₂ sind bekanntlich in der Lage über einen positiven , mesomeren Effekt π - Elektronensysteme etwa von Aromaten , die sie substituieren , beträchtlich zu beeinflussen . Je stärker ihr Donatorcharakter ist , desto stärker wird eine Ladungsalternanz im Grundzustand des π - Systems induziert ; diese Fähigkeit , Elektronen an das substituierte System zu liefern , nimmt mit steigender Ionisierungsenergie des Donors ab , und umgekehrt mit dessen Konjugationsfähigkeit , etwa unter anderem beeinflusst durch die Möglichkeit planarer Anordnung , d. h. paralleler 2p_z - Orbitalachsen , zu . Ganz entsprechend sollten sich die UV - Spektren der π - Systeme systematisch ändern . Am Beispiel des Acridins und seiner monosubstituierten Derivate wurde dies schon früher untersucht (1) . In einer vorangegangenen Arbeit ist bereits über die UV-Banden der vier Mono-Hydroxyacridine , des ungestörten Heteroaromaten und des Anthracens berichtet worden (2) . Experimentell mit Hilfe der Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationspektroskopie , semiempirisch mit Hilfe von PPP - Rechnungen wurden die Übergänge in den verschiedenen Verbindungsklassen einander korreliert . Drei davon lassen sich bei Mono - Hydroxyacridinen nach dem Perimetermodell von Platt noch als 1L_a - , 1L_b - und 1B_b - ähnlich klassifizieren , die übrigen können von teilweise beim Kohlenwasserstoff verbotenen Übergängen (B_{3g} , A_g) hergeleitet werden (y-Richtung des Koordinatensystems parallel zur langen , z-Richtung parallel zur kurzen Molekülachse) . Die vorliegende Arbeit soll die bei mono-aminosubstituierten Acridinen auftretenden systematischen Änderungen in den UV-Spektren , d.h. die Konjugationsfähigkeit der NH₂ - Gruppe im Grundzustand und den ersten Anregungszuständen untersuchen und eine Korrelation der UV - Banden mit denen der Mono-Hydroxyverbindungen , des Acridins als heterocyclischen Grundkörper und des Anthracens mit Hilfe von PPP - Rechnungen durchführen.

2. MO - Rechnungen :

Für die in Π - Näherung vorgenommenen Rechnungen wurden im wesentlichen ein Parametersatz nach Nishimoto (3) verwendet , der noch weiterer Verbesserung bedarf . Er ist in Tabelle I angegeben . Die Integrale sind wie in vorangegangenen Arbeiten symbolisiert (2 , 4) .

	H_{ii} eV	S_{ii} eV	Bindung	X	Y
C^+	11.16	11.13	C - C	-0.51	-1.84
N^+	14.12	12.34	C - N	-0.53	-2.02
N^{++}	25.70	15.23		nach Nishimoto (5)	

Tab. I

Die Rechnung verwendet 30 niederste ; einfach angeregte Konfigurationen . β - Iteration nach Nishimoto wird durchgeführt (5) . Die erzielten spektralen Lagen der einzelnen Banden sind denen der entsprechenden Hydroxyverbindungen sehr ähnlich . Bei den 1 - bzw. 4 - substituierten Derivaten wird der in der langen Molekülachse polarisierte , intensive 1B_b - ähnliche Übergang nach S_6 und der vorgelagerte , nahezu senkrecht dazu polarisierte nach S_5 etwas zu langwellig berechnet . Für die vier aminosubstituierten Verbindungen sind in den Abb. 1 - 4 die erhaltenen Energieeigenwerte und die Intensitäten ihrer Übergänge (als $\log f \cdot 10^4$) als Strichspektren über den experimentellen UV - und Fluoreszenzpolarisationspektren (1) aufgezeichnet . Die Polarisationen sind durch Pfeile symbolisiert . In Tab. II sind die f - Werte nochmals zusammengestellt .

1-Aminoacridin		2-Aminoacridin		3-Aminoacridin		4-Aminoacridin	
h ν eV	f	h ν eV	f	h ν eV	f	h ν eV	f
2.789	0.201	2.889	0.234	2.974	0.277	2.742	0.169
3.411	0.006	3.471	0.068	3.491	0.079	3.382	0.002
3.962	0.059	4.099	0.097	4.052	0.135	3.953	0.068
4.232	0.835	4.292	0.359	4.357	0.410	4.179	0.881
4.707	0.091	4.631	1.890	4.650	1.651	4.637	0.131
4.867	1.223	4.803	0.082	4.895	0.097	4.835	0.979
5.189	0.040	5.174	0.000	5.172	0.027	5.114	0.173
5.391	0.094	5.332	0.023	5.309	0.066	5.263	0.109
5.684	0.192	5.506	0.319	5.429	0.639	5.659	0.027
5.753	0.114	5.543	0.307	5.624	0.046	5.699	0.251
5.798	0.033	5.868	0.011	5.978	0.140	5.802	0.503
5.841	0.371	6.060	0.050	6.064	0.018	5.928	0.116
6.144	0.824	6.129	0.081	6.153	0.113	6.136	0.194

Tab. II

Die nach PPP erhaltenen Eigenfunktionen gestatten es, die UV - Banden bei Amino-Acridinen denen der Hydroxyacridine und damit auch des Acridins und Anthracens zu korrelieren .

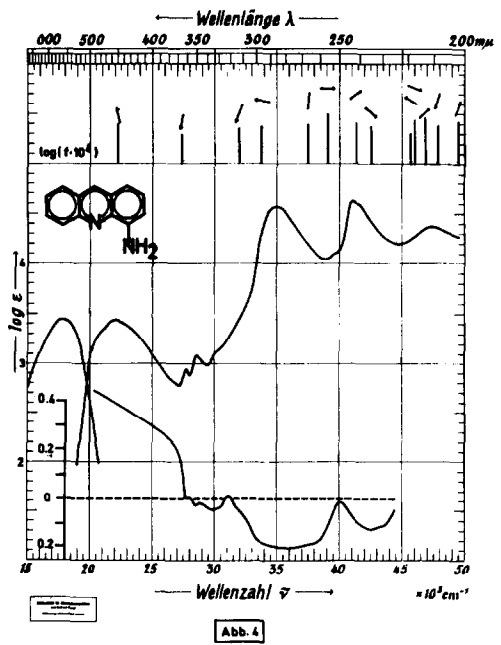
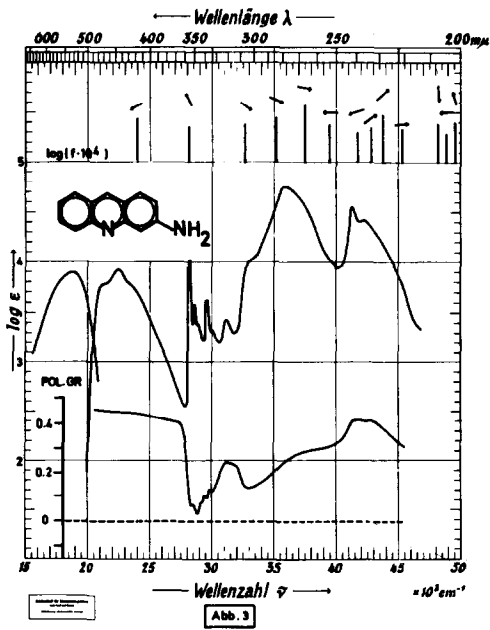
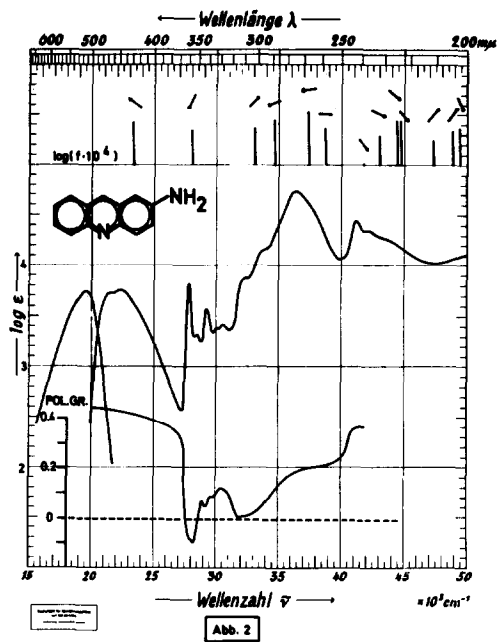
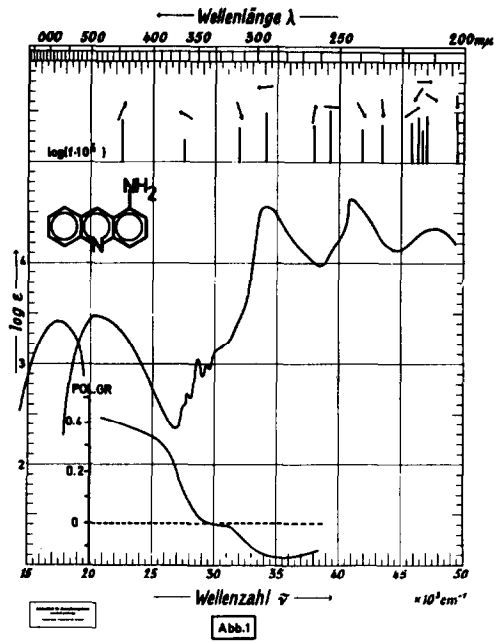
3. Bandencharakteristik :

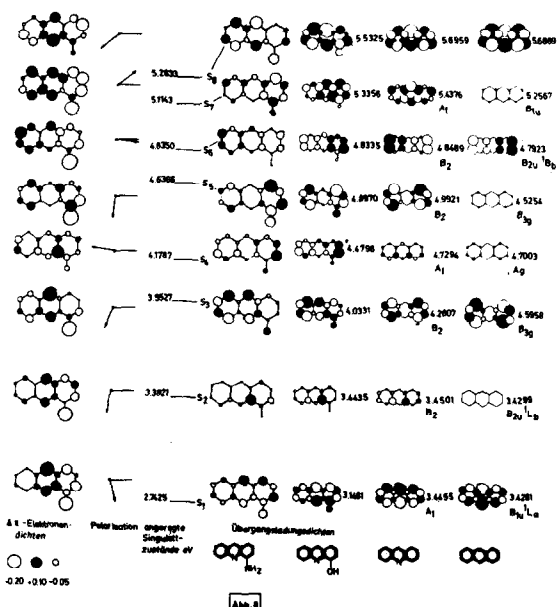
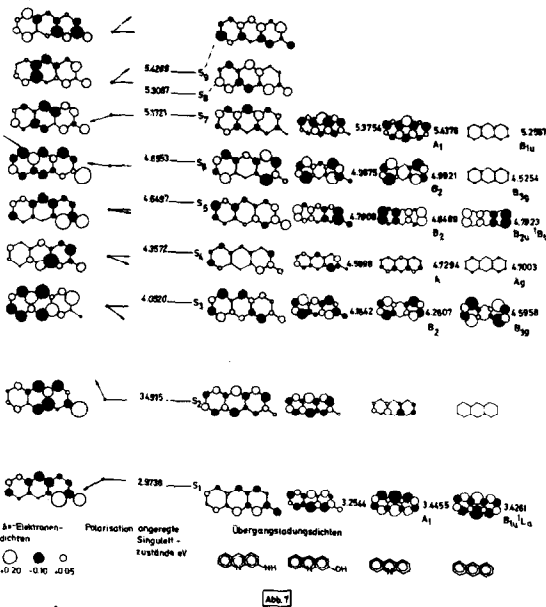
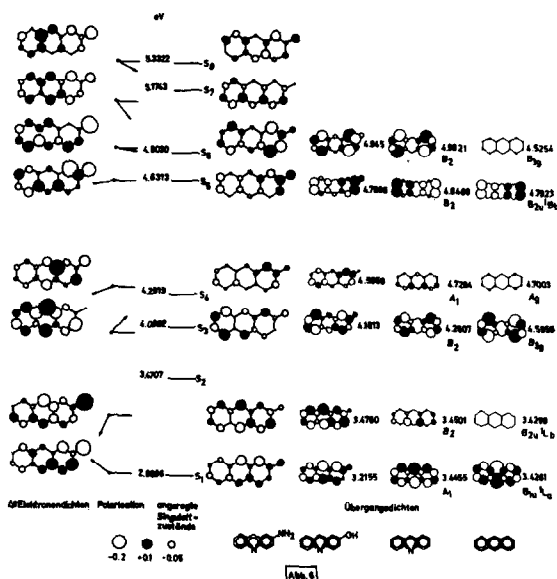
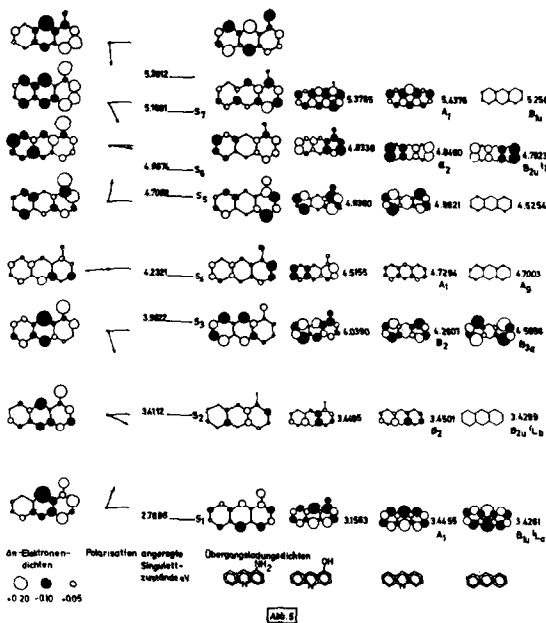
In den Abb. 5 - 8 sind in den Spalten 3 die Termschemata der angeregten Singulettzustände in eV, in Spalte 2 die berechneten Polarisationen der Übergänge in diese Zustände und in Spalte 1 die damit verbundene Änderung in den π -Elektronendichten angegeben. Die Spalten 4 enthalten die aus den Eigenfunktionen berechneten Übergangsdichten. Jene Übergangsladungsverteilungen angeregter Zustände im Singulett-system der Hydroxyacridine, des Acridins und des Anthracens (Spalten 5, 6, 7), die gleiche oder ähnliche Knotenverteilungen wie diejenigen der Aminoderivate besitzen sind nebeneinander geschrieben. Damit sind ihre Energieterme einander korreliert. Die Bandenfolge ist die gleiche wie bei den Hydroxyverbindungen mit Ausnahme eines höheren, von einem verbotenen B_{3g} - Übergang des Anthracens sich herleitenden Terms bei den 1 - bzw. 4-substituierten Aminoacridinen. Dieser überholt langwellig die 1B_b - ähnliche Bande beim Übergang von den Hydroxy - Verbindungen zu den Amino - Derivaten. Bei dieser Stellung des Substituenten ist die 1B_b - ähnliche Bande ziemlich lagegleich, unabhängig von der Art der substituierenden Gruppe; besonders ist das der Fall bei den 1L_b - ähnlichen Übergängen nach S_2 . In der Reihe Acridin, Hydroxyacridin, Aminoacridin verschieben sich besonders stark nach langen Wellen die 1L_a - ähnlichen Banden und diejenigen Anregungen, die sich von den beim Anthracen verbotenen Übergängen nach A_g , in geringerem Maße von denen nach B_{3g} herleiten lassen (besonders bei 1 - und 4 - Substitution). Die Polarisationsrichtungen der Aminoderivate sind denjenigen der Hydroxyverbindungen sehr ähnlich. Wie bei jenen sind sie besonders bei schwachen Banden von intensiven, energetisch benachbarten bestimmt, wie es bei den OH-Verbindungen bereits beschrieben wurde (2).

4. Elektronenverteilungen und Substituenteneinfluß :

In Tab. III werden die π -Elektronendichten und Bindungsordnungen im Grund- und S_1 -Zustand wiedergegeben. Die Atomnummerierung läuft durchgehend auch über die angulären C - Atome, beginnend mit der üblicherweise als 1 - Stellung bezeichneten Position. Die Atomnummer des N ist 15. Bei UV - Anregung in den S_1 - Zustand kommt es bei allen vier Aminoacridinen zu einer Zunahme der Konjugation der substituierten NH_2 - Gruppe mit dem heterocyclischen π -System und einer Abnahme der Konjugation beider anellierter Benzolringe über den Heteroring; deren Bindungsordnungen gleichen sich etwas aus. Die Elektronendichte am Aminostickstoff nimmt ab, die am Ringstickstoff, ausgenommen bei 3 - Aminoacridin, zu.

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





Literatur

1. A. Wittwer, V. Zanker Z. Phys. Chem. Neue Folge **22** 417 (1959)
2. W. Seiffert, V. Zanker, H. Mantsch Tetrahedron im Druck
3. K. Nishimoto, Theoret. Chim. Acta **4** 155 (1965)
4. W. Seiffert, V. Zanker, H. Mantsch Tetrahedron Letters **30** 3161 (1968)
5. K. Nishimoto Theoret. Chim. Acta **7** 207 (1967)
6. N. Mataga, K. Nishimoto Z. Phys. Chem. Neue Folge **13** 140 (1957)

π -Dichten q_i			π -Bindungs- ordnung P_{ij}			π -Dichten q_i			π -Bindungs- ordnung P_{ij}		
i	S_0	S_1	i-j	S_0	S_1	i	S_0	S_1	i-j	S_0	S_1
<u>1-Aminoacridin :</u>						<u>2-Aminoacridin :</u>					
1	0.989	0.946	1-2	0.684	0.569	1	1.122	0.989	1-2	0.698	0.579
2	1.126	0.963	2-3	0.566	0.623	2	1.001	0.968	2-3	0.468	0.495
3	0.969	0.992	3-4	0.760	0.698	3	1.035	1.193	3-4	0.803	0.662
4	1.066	0.925	4-5	0.499	0.537	4	0.991	1.061	4-5	0.468	0.571
5	0.895	0.973	5-6	0.601	0.484	5	0.923	1.061	5-6	0.612	0.510
6	1.273	1.318	6-7	0.597	0.504	6	1.261	1.325	6-7	0.598	0.537
7	0.905	0.943	7-8	0.486	0.530	7	0.918	0.943	7-8	0.485	0.513
8	1.001	0.963	8-9	0.783	0.703	8	1.001	0.956	8-9	0.784	0.713
9	0.987	0.997	9-10	0.533	0.595	9	0.992	0.965	9-10	0.531	0.597
10	1.010	0.993	10-11	0.787	0.687	10	1.008	1.004	10-11	0.784	0.676
11	1.000	1.003	11-12	0.492	0.571	11	0.999	0.936	11-12	0.486	0.569
12	1.024	1.024	12-13	0.602	0.455	12	1.011	1.069	12-13	0.616	0.467
13	0.949	1.208	13-14	0.652	0.533	13	0.957	0.986	13-14	0.617	0.595
14	1.043	1.107	1-14	0.428	0.482	14	0.998	0.966	1-14	0.502	0.533
15	1.761	1.641	5-14	0.494	0.543	15	1.781	1.556	5-14	0.501	0.495
			7-12	0.516	0.546				7-12	0.512	0.561
			1-15	0.478	0.552				2-15	0.461	0.551
<u>3-Aminoacridin :</u>						<u>4-Aminoacridin :</u>					
1	0.984	1.048	1-2	0.806	0.664	1	1.064	0.952	1-2	0.767	0.705
2	1.057	1.163	2-3	0.462	0.512	2	0.989	0.974	2-3	0.559	0.627
3	0.983	0.969	3-4	0.690	0.576	3	1.113	0.989	3-4	0.685	0.574
4	1.128	0.911	4-5	0.520	0.503	4	0.997	0.944	4-5	0.427	0.453
5	0.893	0.903	5-6	0.595	0.587	5	0.934	1.031	5-6	0.616	0.507
6	1.287	1.223	6-7	0.594	0.491	6	1.274	1.394	6-7	0.592	0.460
7	0.904	1.002	7-8	0.488	0.547	7	0.919	0.954	7-8	0.487	0.557
8	1.006	0.933	8-9	0.782	0.670	8	1.006	1.001	8-9	0.783	0.699
9	0.988	1.029	9-10	0.535	0.609	9	0.989	1.001	9-10	0.532	0.594
10	1.014	0.980	10-11	0.780	0.691	10	1.006	1.001	10-11	0.784	0.702
11	0.996	0.982	11-12	0.493	0.528	11	0.994	0.992	11-12	0.487	0.546
12	1.025	1.044	12-13	0.602	0.542	12	1.012	1.028	12-13	0.614	0.493
13	0.933	1.126	13-14	0.643	0.516	13	0.942	1.142	13-14	0.621	0.464
14	1.032	1.149	1-14	0.467	0.572	14	1.002	1.035	1-14	0.484	0.563
15	1.769	1.537	5-14	0.488	0.524	15	1.757	1.561	5-14	0.510	0.546
			7-12	0.516	0.554				7-12	0.514	0.553
			3-15	0.476	0.552				4-15	0.481	0.581

Tab. III