

UV-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN UND PPP-RECHNUNGEN AN ACRIDAN

V.Zanker, B.Schneider und W.Seiffert

Phys. Chem. Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 10 February 1969; received in UK for publication 19 March 1969)

Im Rahmen der Untersuchungen zur Photochemie des Acridins wurde das Acridan (9,10-Dihydroacridin) und seine in 9- und 10-Stellung substituierten Methyl- und Phenylderivate mit den Mitteln der UV-Spektroskopie untersucht. Zum besseren Verständnis der angeregten Zustände des π -Elektronensystems des Acridans wurden Modellrechnungen durchgeführt, die eine Deutung der Anisotropiespektren und eine Klassifizierung der Übergänge ermöglichen.

Experimentelles: Die Apparaturen, mit denen die Absorptions-, Lumineszenz- und Polarisationsgradspektren aufgenommen wurden, sind in den Arbeiten (1) beschrieben. Es wurden 10^{-4} molare Lösungen von Acridan in Äthanol (96%), O_2 -frei, bei Tieftemperatur ($-180^\circ C$) vermessen.

Spektrendiskussion: In Abb.1 sind die UV-Spektren des Acridans als Funktion der Wellenzahl $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) dargestellt. Es bedeuten A Absorption, F Fluoreszenz, P Phosphoreszenz und TA Triplettabsorption. Die Emissionsspektren sind auf die spektrale Empfindlichkeit der Nachweisgeräte korrigiert und in Quanten/ $\Delta\bar{\nu}$ angegeben. Die Absorptionspolarisation ist mit APF bei konstanter Fluoreszenz- und mit APP bei konstanter Phosphoreszenzwellenzahl bezeichnet; Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-polarisation FP und Phosphoreszenz-polarisation PP sind mit 1 bzw. 2 bei Erregung in der ersten bzw. zweiten Absorptionsbande indiziert.

Das Acridan zeigt demnach in alkoholischer Lösung bei Tieftemperatur eine im nahen UV liegende Fluoreszenz, eine intensive blaue Phosphoreszenz, deren Triplettcharakter in ESR-Messungen nachgewiesen wurde und eine längerwellige Triplettabsorption. Unter der Absorptionsbande bei $35\ 000\ cm^{-1}$ sind mindestens zwei verschieden polarisierte Übergänge verborgen, denn die Fluoreszenz liegt nicht spiegelbildlich zur Hauptabsorptionsbande; FP_1 und FP_2 sowie PP_1 und PP_2 sind senkrecht zueinander polarisiert und im APF-Spektrum tritt bei 32 kK ein Vorzeichenwechsel des Polarisationsgrads auf. Fluoreszenz und Phosphoreszenz stehen senkrecht aufeinander, vgl. APF und APP, und zwar die Fluoreszenz in der Molekülebene und die Phosphoreszenz senkrecht dazu. Die Polarisationsgradabnahme innerhalb eines der Emissionsspektren zeigt, daß der Emissionoszillator parallel zur 0-0- und senkrecht zur 0-1-Schwingung liegt.

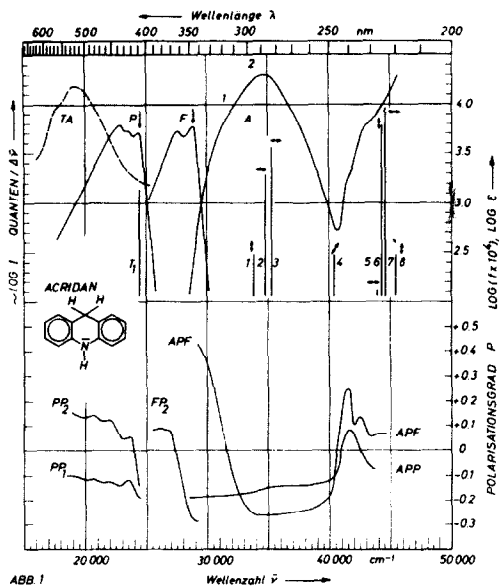


ABB 1

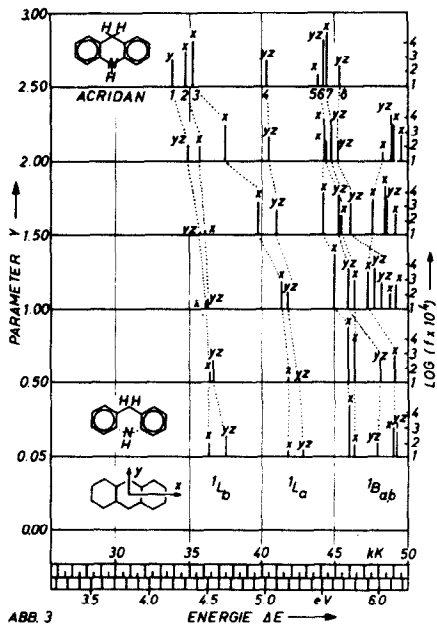


ABB 3

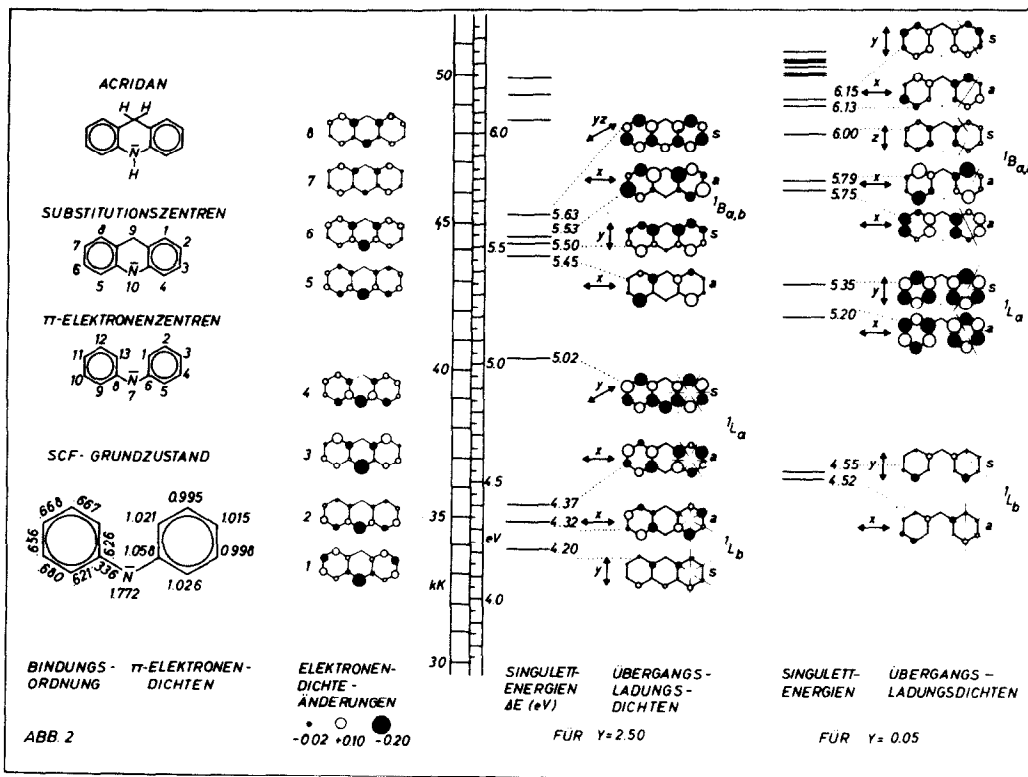


ABB 2

Modellrechnungen: Zur Bestimmung der absoluten Polarisationsrichtungen der molekülfesten Oszillatoren und zur Beschreibung der angeregten Zustände wurden Modellrechnungen auf der Basis einer π -Elektronennäherung durchgeführt und die Parameter auf gute Wiedergabe des Absorptionsspektrums hin gewählt. Mit den erzielten Eigenfunktionen wurde eine Klassifizierung der Elektronenübergänge vorgenommen. Eingegeben wurden die innermolekulare Geometrie und bekannte Energiegrößen des C- und N-Atoms. Als Zentren wurden nur die Atome betrachtet, die Elektronen zum π -System beitragen, der Stickstoff ist mit seinem Elektronenpaar zum π -System konjugiert betrachtet. Der Kohlenstoff C_9 wird auf Grund seiner sp^3 -Hybridisierung nicht in die Rechnung eingeführt. Der Unterschied zwischen chemischer Nomenklatur für die substituierfähigen C-Atome und Nummerierung der π -Elektronenzentren ist zu beachten. Die C-C-Abstände in den aromatischen Ringen und der C-N-Abstand wurden zu 1.40 \AA angenommen. Das Acridan ist an seiner Symmetrieachse durch das N-Atom geknickt: bei einem Tetraederwinkel zwischen den CN-Bindungen beträgt die Abweichung der beiden Molekülhälften von der ebenen Lage 10° . Die für die SCF-Rechnungen benötigten Mehrzentrenabstoßungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ werden aus eingegebenen Einzentrenintegralen $\gamma_{CC} = 8.25 \text{ eV}$ und $\gamma_{NN} = 8.50 \text{ eV}$ nach Mataga (2) berechnet. $H_{NN} = 10.50 \text{ eV}$ ist die Differenz der Ionisierungsenergie des N-Atoms zu der des trigonalen Kohlenstoffs. Die Mehrzentrenresonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ werden nach Nishimoto (3) in fünf Näherungsschritten aus Bindungsordnungen P bestimmt. Dabei werden die $\beta_{\mu\nu}$ als von $P_{\mu\nu}$ linear abhängig betrachtet und nach $\beta_{\mu\nu} = -X_{\mu\nu} P_{\mu\nu} - Y_{\mu\nu}$ berechnet. Steigung $-X$ und Ordinatenabschnitt $-Y$ sind für C-C Bindungen 0.51, 1.90, für C-N Bindungen 0.53, 2.50. Die richtige, mit der gemessenen APF-Kurve im Einklang stehende berechnete Reihenfolge der Übergänge in der langwelligen breiten Absorptionsbande ergab sich erst nach Einführung einer schwachen Kopplung zwischen den Zentrenpaaren 1 und 13 bzw. 6 und 8, begründet in der geringen Faltung des Moleküls. $-X$ und $-Y$ wurden hierfür zu 0.53, 0.30 angenommen.

Im CI-Teil werden die 30 niedrigsten einfach angeregten Konfigurationen verwendet. Die errechneten Oszillatorenstärken und Polarisationsrichtungen sind als Strichspektren in Abb. 1 eingetragen; sie stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Der erste Übergang ist in der kurzen, die zwei folgenden in der langen Molekülachse, der vierte in der Symmetrieebene des Moleküls polarisiert. Der niedrigste Tripletzustand ist gut wiedergegeben, wie der Vergleich mit der Phosphoreszenz zeigt. Die höheren werden, gemessen an der Tripletabsorption, zu langwellig berechnet. Das könnte möglicherweise daran liegen, daß die PPP-Rechnung keinen Unterschied zwischen Triplet- und Biradikalcharakter der Anregungszustände macht. Die π -Elektronendichten q an den Zentren und die Bindungsordnungen P aus der SCF-Rechnung sind für den Molekülgrundzustand in Abb. 2 wiedergegeben. Vergleichsweise beträgt die π -Bindungsordnung P_{CC} für Benzol 0.667; $P_{CN} = 0.336$ spiegelt die Tatsache wieder, daß im Rahmen eines Mesomeriebildes in keiner der Resonanzstrukturen des Acridans das N-Atom mit einer Doppelbindung belegt werden kann. Das Dipolmoment des π -Systems beträgt für den

Grundzustand des Acridans 1.66 Debye und liegt in der Symmetrieebene. Die Änderungen der π -Elektronendichten q an den Zentren bei Anregung in die untersten Singulett-niveaus sind durch Kreise dargestellt, deren Flächen diesen Änderungen proportional sind; q des Stickstoffs zeigt in allen Anregungszuständen eine Abnahme, d.h. seine positive Ladung ist größer als im Molekülgrundzustand. Zur Klassifizierung der Energieniveaus wurde die Kopplung beider Benzolringe über das Elektronenpaar des N-Atoms stufenweise verringert, indem die Parameter $-Y$ für die CN-Bindungen in der Rechnung nacheinander gleich 2.50, 2.00, 1.50, 1.00, 0.50 und 0.05 gesetzt wurden. Über die berechneten Übergangsladungsdichten (ÜLD) lassen sich einzelne Übergänge Benzolbanden korrelieren (Abb.3). Diejenigen, die sich unter Variation von Y stark in der Lage und Intensität verändern, haben vorwiegend "charge-transfer"-Charakter im Acridan. In Abb.2 sind für $Y = 0.05$ (geringe Kopplung) und $Y = 2.50$ (starke Kopplung wie im Acridan) die Anregungsenergien ΔE bezogen auf den Grundzustand, die Polarisationsrichtungen und Übergangsladungsdichten für die Singulettübergänge bis zu $50\,000\text{ cm}^{-1}$ eingezeichnet. Für geringe Kopplung ergeben sich paarweise Energien, deren Aufspaltung durch die beiden Möglichkeiten einer symmetrischen (s) oder einer antisymmetrischen (a) Verteilung zustande kommt. Für 1L_b -Übergänge sind die ÜLD an den Zentren sehr gering, da dort nach Platt knotenebenen liegen; für 1L_a -Übergänge sind sie dagegen sehr groß, da die Knotenebenen die Bindungen kreuzen. Die antisymmetrischen Verteilungen ergeben Polarisierungen parallel zur langen Molekülachse (x-Richtung); die symmetrischen ergeben Polarisationsrichtungen, deren x-Komponenten Null sind. Für die große Zahl der im weiteren UV liegenden Übergänge ist nur eine summarische Klassifizierung als ${}^1B_{a,b}$ -Übergänge möglich. Beim Acridan ($Y=2.50$) sind die ÜLD-Verteilungen geringfügig verzerrt wiederzufinden und die in Abb. 2 vorgenommene Klassifizierung sinngemäß anzuwenden.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- (1) W. Körber, V.Zanker Z.f.angew.Physik 17 6.Heft 398 (1964)
 V.Zanker, D. Benicke Z.f.phys.Chemie Neue Folge (im Druck)
 J. Dehler Diss.Fak.f.allg.Wiss. TH München (1962)
- (2) Mataga N., Nishimoto K. Z.f.phys.Chem. Neue Folge 13 140 (1957)
- (3) Nishimoto K. Theoret.Chim.Acta 7 207 (1967)