

ELEKTRONEN-STRUKTUR UND UV-SPEKTREN KATIONISCHER
AMINOACRIDINE

H. Lang und G. Löber

Institut für Kulturpflanzenforschung der DAW zu Berlin,
DDR 4325 Gatersleben

und

Institut für Mikrobiologie der DAW zu Berlin, DDR-69 Jena

(Received in Germany 19 August 1969; received in UK for publication 2 September 1969)

ACRIDIN-Verbindungen zeigen ein von der Art und Stellung des Substituenten abhängiges Bindungsvermögen zu Nucleinsäuren [1,2], und oft ist diese Wechselwirkung von Veränderungen des Absorptions- und Fluoreszenzspektrum begleitet. Zur Aufklärung der dabei stattfindenden Bindungsprozesse können Informationen über das energetische Verhalten der monomeren Acridinfarbstoffe dienlich sein. Diese gewinnt man aus experimentellen Untersuchungen über die Medienabhängigkeit der Elektronenspektren und aus quantenchemischen Berechnungen [3].

Über den experimentellen Teil wurde in einer vorangegangenen Arbeit berichtet [4]; so daß hier vorwiegend auf die theoretischen Ergebnisse eingegangen werden soll.

Die Berechnungen der Kationen erfolgte nach einem einfachen HMO-Verfahren unter Verwendung folgender Parameter [5]: $\alpha_{N^+} = \alpha + 2\beta$; $\alpha_{N_s} = \alpha + 1,5\beta$ und $\beta_{C-N_s} = 0,8\beta$ (N^+ kennzeichnet den positiven Ring-, N_s den Substituentenstickstoff). In den Moleküldiagrammen (Abb. 1-3) sind die Elektronendichten und die Bindungsordnungen angegeben. Zahlen in Klammern beziehen sich dabei auf den ersten angeregten Singulettzustand S_1 .

Entgegen den Erwartungen ist bei allen Kationen die positive Ladung nur zu einem geringen Teil am Ringstickstoff lokalisiert, wobei mit zunehmender Zahl von Aminogruppen dieser Anteil sukzessive in der Reihenfolge Acridin⁺ (A^+), 3-Aminoacridin ($3-AA^+$), 3,6-Diaminoacridin⁺ (DAA^+) von +0,284 über +0,276 auf +0,269 positive Ladungseinheiten vermindert wird. In gleicher Reihenfolge verringert sich die positive am C-9-Atom, welche im Molekülverband nach dem Ringstickstoff das

größte Elektronendefizit zu verzeichnen hat. Als Ursache dafür ist die in Abhängigkeit von der Zahl und Stellung der NH_2 -Gruppen vergrößerte Mesomerie gegenüber dem Acridinrundkörper anzusehen. Dafür spricht auch die Positivierung der NH_2 -Gruppe im Grundzustand (+0,105). Im angeregten Zustand S_1 verringert sich die Delokalisierung und es kommt zu einem Zuwachs positiver Ladung am N-10- und dem Auftreten einer negativen Ladung am C-9-Atom.

In keinem der beiden Zustände - S_0 und S_1 - beträgt die Ladungslokalisierung am Ring-N-Atom mehr als +0,33 Ladungseinheiten, was im Hinblick auf die Diskussion der Solvationsvorgänge bei diesen Verbindungen von Bedeutung ist [4].

Während im Grundzustand die NH_2 -Gruppen des 3AA^+ und DAA^+ hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Ladungskompensation gleichwertig sind, differieren sie im S_1 -Zustand beim unsymmetrisch substituierten 3AA^+ stark voneinander. Diese Tatsache spiegelt sich auch im unterschiedlichen physikalischen Verhalten bezüglich ihrer solvatochromen Eigenschaften wider [4].

In den Termschemata dieser Kationen (Abb. 5) sind außerdem die Symmetrieeigenschaften der MO's angegeben, welche zu den irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{2v} für Acridin⁺ und DAA^+ bzw. C_8 für 3AA^+ gehören (Wahl des Koordinatensystems wie in Abb. 4). Die sich daraus ableitenden Übergänge sind Übergänge nach A_1 (z-polarisiert) und B_2 (y-polarisiert) bei C_{2v} -, bzw. Übergänge nach A' bei C_8 -Symmetrie.

Eine Korrelation mit der Platt'schen Klassifizierung, wie sie von Zanker [6] auf N-Heterocyclen übertragen wurde, ist in Tab. 1 angegeben. Bei dem darin nicht mit aufgeführten 1B_0 -Übergang handelt es sich um einen Übergang nach S_4 (B_2) beim Acridin⁺, bzw. S_5 (B_2) beim 3,6-Diaminoacridin.

In Tab. 1 sind weiterhin die Übergangsenergien (ÜE) und Oszillatorstärken (f) der ersten drei Übergänge sowie die Dipolmomente (μ_{π}) der π -Elektronensysteme angegeben.

Man erkennt für DAA^+ die vollständige Überlagerung der 1L_a - durch die 1L_b -Bande, wie sie von Zanker [6] auch experimentell beobachtet wurde.

Tabelle 1

Symmetrie		Ü.-Energ. [β]	Pol.	f	$\mu\pi$ [D]
Gruppen- theorie	Platt				
Acridin ⁺					
S ₀					0,29
S ₁ (A ₁)	¹ L _a	0,92	Z	0,262	2,94
S ₂ (B ₂)	¹ L _b	1,17	Y	0,364	
S ₃ (A ₁)		1,58	Z	0,495	
3-Aminoacridin ⁺					
S ₀					2,61
S ₁ (A')	¹ L _a	0,93	Z	0,220	6,19
S ₂	¹ L _b	1,04	Y	1,155	
S ₃		1,20	Z	0,408	
3,6-Diaminoacridin ⁺					
S ₀					1,49
S ₁ (A ₁)	¹ L _a	0,96	Z	0,140	5,66
S ₂ (B ₂)	¹ L _b	0,97	Y	1,119	
S ₃ (A ₁)		1,23	Z	0,461	

Alle drei Moleküle zeigen im Grundzustand eine signifikante Bindungsalternanz in den beiden äußeren annellierten Ringen ($\sim 1,42 \text{ \AA}$ und $1,39 \text{ \AA}$), die nach Anregung in den S₁-Zustand in Richtung einer mehr Benzol-ähnlichen Struktur nivelliert wird.

Wir danken Herrn Dr. Scholz, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, für seine Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen.

- [1] G. Löber Photochem. Photobiol. 8, 23 (1968)
- [2] G. Löber, G. Aichtert Biopolymers i. Druck
- [3] H. Lang Diplomarbeit Friedrich-Schiller-Universität, Jena 1968
- [4] H. Lang, G. Löber Ber. Bunsenges. physik. Chem. i. Druck
- [5] A. Streitwieser "Molecular Orbital Theory" John Wiley & Sons, Inc. New York 1962
- [6] V. Zanker Z. physik. Chem. (Frankfurt) 2, 52 (1954)
- A. Wittwer, V. Zanker a.a.O. 22, 417 (1959)