

UNTERSUCHUNGEN ZUR UV-SPEKTROSKOPIE DER MONO-HYDROXYACRIDINE

W. SEIFFERT, V. ZANKER und H. MANTSCH

Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule München

(Received in Germany 2 October 1968; Received in the UK 8 October 1968)

Zusammenfassung—Zur Interpretation der experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsgradspektren des 1-, 2-, 3- und 4-Hydroxyacridins in Äthanol (96%) bei -183° und des bathochromen Farbeffektes beim 1- und 3-Hydroxyacridin in stark polaren Lösungsmitteln (H_2O) wurden PPP-Rechnungen durchgeführt. Es wurde die Änderung der π -Elektronendichte bei Anregung, die Oszillatorenstärke, die absolute Polarisationsrichtung und die Übergangsladungsdichte für die Singulettübergänge ermittelt.

Die Untersuchungen ergaben eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden und ermöglichten eine Charakterisierung und Klassifizierung der Zustände und Übergänge. Weiter wurde bestätigt, dass die anomalen Färbänderungen beim 1- und 3-Hydroxyacridin durch tautomere Säureamidstrukturen verursacht werden.

Abstract—In order to interpret the experimental absorption- and fluorescence-polarization spectra of the 1-, 2-, 3- and 4-hydroxyacridine in ethanol (96%) at -183° and the bathochromic colour effect of the 1- and 3-hydroxyacridine in strongly polar solvents (H_2O), PPP-calculations were performed to get information about the changes of the π -electron-density under excitation, oscillator strengths, absolute polarization directions and transition-charge-densities for singlet-transitions.

The results are in good agreement with the experimental spectra and allow characterization and classification of the different states and transitions. Furthermore it was affirmed, that the anomalous colour changes of the 1- and 3-hydroxyacridine are caused by tautomeric acid-amide structures.

PROBLEMSTELLUNG

MONOHYDROXYACRIDINE zeigen eine für aromatische Systeme typische UV-Absorption, solange als Lösungsmittel reines Äthanol oder Äthanol/Äther-Gemische verwendet werden.¹ Steht der OH-Substituent in 1- oder 3-Stellung am Heterocyclus, so führt ein Zusatz stark polarer, H-Brückenbildender Solventien zu Elektronenspektren völlig anderen Typs. Beim 1-Hydroxyacridin tritt dies sichtbar in einem Farbumschlag der reinen äthanolischen Lösung von gelb über grün nach blau bei Zugabe von 10 bzw. 20% Wasser in Erscheinung.² Diese durch den Medieneinfluss verursachte Farbvertiefung wird durch stark polare, vinyloge Säureamide mit Merocyanincharakter hervorgerufen, die im tautomeren Gleichgewicht zu den aromatischen Hydroxylverbindungen stehen.

Zur Interpretation der aufgrund der vorliegenden Gleichgewichte sehr komplexen Information der experimentellen Befunde, wurden PPP-Modellrechnungen durchgeführt und versucht, die Orientierungen der UV-Oszillatoren im Molekül, die Intensität ihrer Absorption, die Elektronenverteilungen und die Dipolmomente in den Grund- und Anregungszuständen für die Hydroxy- und Tautomer-Formen zu ermitteln.

Experimentelle UV-Spektren und MO-Rechenergebnisse. Die Abbildungen 1,1b (Kurve 1), 2 und 4 zeigen die in 96%igem Äthanol bei -183° in glasartig erstarrter

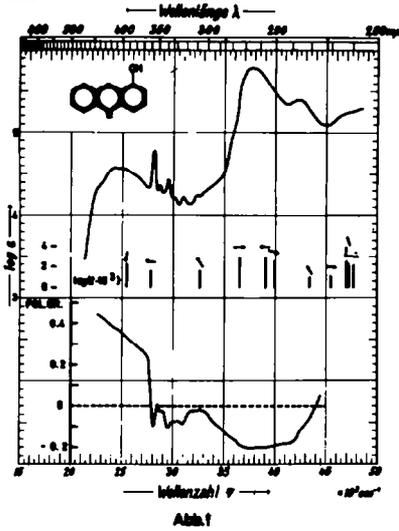


Abb. 1

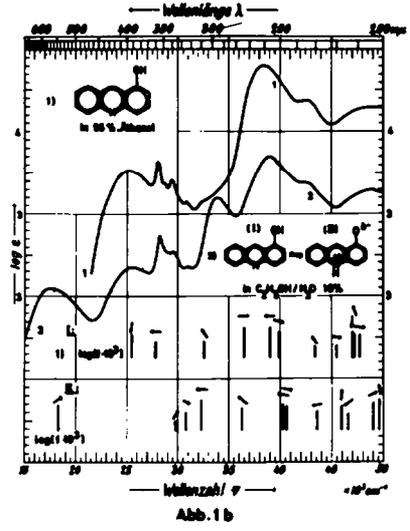


Abb. 1b

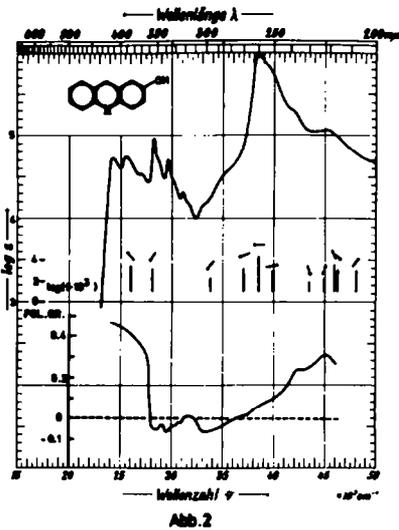


Abb. 2

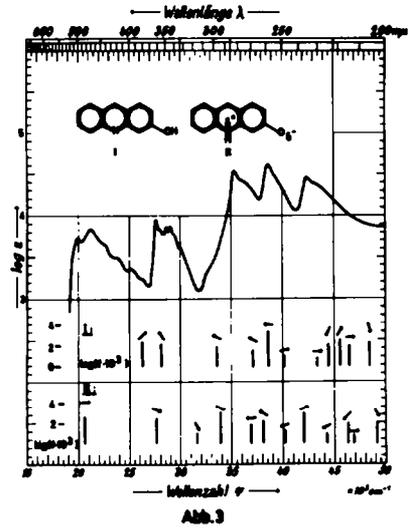


Abb. 3

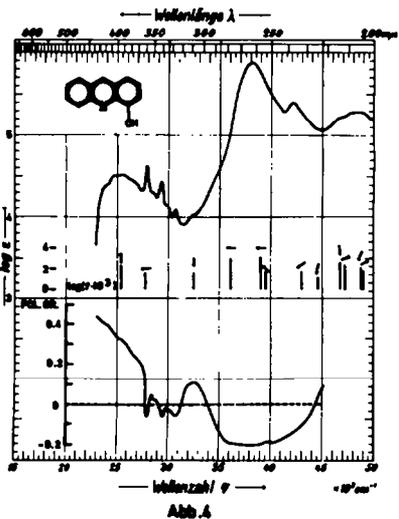


Abb. 4

ABB. 1, 2 und 4 Absorptions- und Fluoreszenz-
polarisationsspektrum von 1-, 2- und 4-Hydroxy-
acridin in Äthanol (96%) bei -183° im Vergleich
mit den Ergebnissen der PPP-Rechnung.

ABB. 1b und 3 Absorptionsspektren der tautomeren
Formen des 1- und 3-Hydroxyacridins im Vergleich
mit den Ergebnissen der PPP-Rechnung.

Lösung gemessenen UV- und Fluoreszenzpolarisations-Spektren der aromatischen Hydroxyformen des 1-, 2- und 4-Hydroxyacridins. In Abb. 3 ist das unter gleichen Bedingungen ermittelte Absorptionsverhalten des im tautomeren Gleichgewicht (vinyloge Säureamid- und Hydroxystruktur) vorliegenden 3-Hydroxyacridins dargestellt. Die Absorptionskurve der Abb. 1b (Kurve 2) ist an einer äthanolischen Lösung mit 10% H₂O-Zusatz gewonnen; sie weist die UV-Absorption des Tautomerengemisches der in 1-Stellung substituierten Verbindung aus. Zur MO-Rechnung wurde die Auswahl der PPP-Parameter durch Reproduktion der experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren getroffen. Die verwendeten, im Rahmen des gewählten Verfahrens für Singulett-Systeme brauchbaren Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

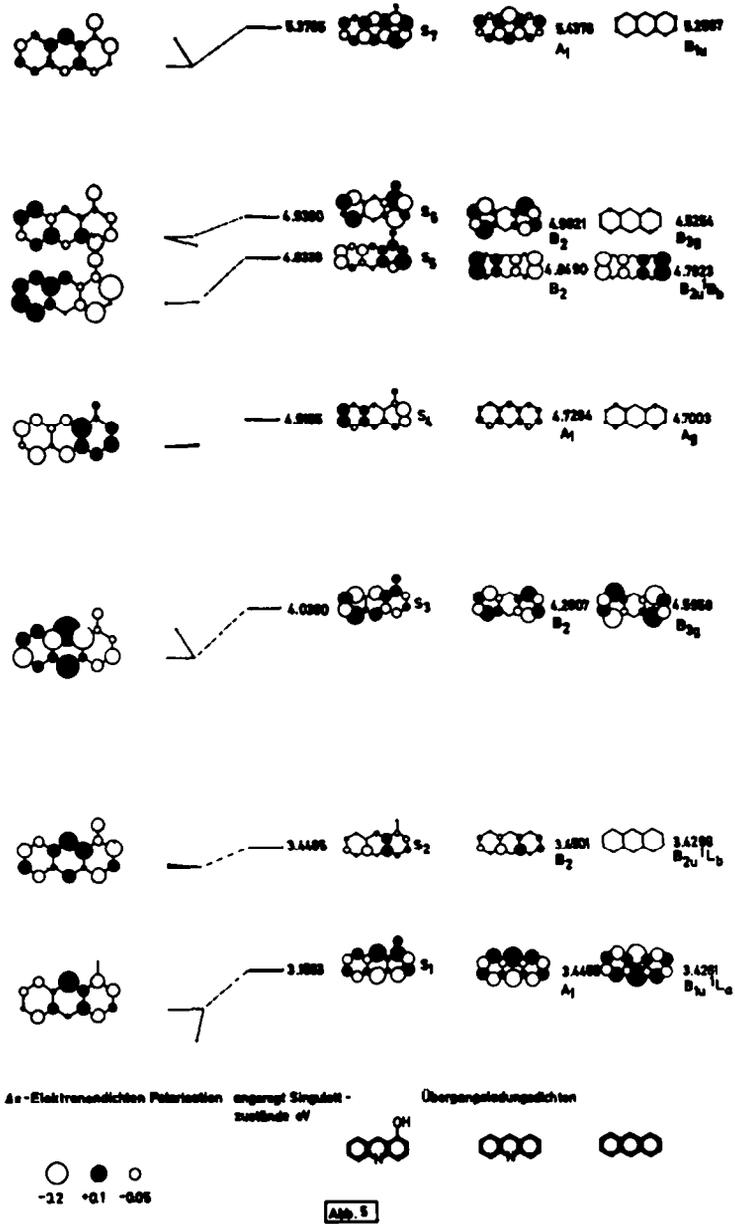
	$-H_{ii}$ (eV)	γ_{ii} (eV)	Bindung	X	Y
C ⁺	11.16	11.13	C—C	-0.51	-1.84
N ⁺	14.12	12.34	C—N	-0.53	-2.02
O ⁺	20.16	15.23	C—O	-0.56	-2.20
N ⁺⁺	26.70	17.44			
O ⁺⁺	32.90	21.53			

Sie sind praktisch identisch mit denjenigen von Nishimoto *et al.*³ In Tabelle 1 bedeuten γ_{ii} die Einzentren-Coulombabstoßungsintegrale; die Mehrzentrenintegrale γ_{ij} werden nach Mataga⁴ bestimmt. H_{ii} ist die Ionisierungsenergie des Atoms *i* aus seinem Valenzzustand. Die Resonanzintegrale H_{ij} ergeben sich nach Nishimoto⁵ aus Bindungsordnungen p_{ij} in 5 Näherungsschritten entsprechend

$$H_{ij} = -X \cdot p_{ij} - Y.$$

Steigung X und Ordinatenabschnitt Y dieser Funktion sind für die verschiedenen Bindungen ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die Rechnung verwendet 30 niedrigste, einfach angeregte Konfigurationen. Die Energieeigenwerte und die Intensitäten ihrer UV-Übergänge (als $\log f \times 10^4$) sind in den Abb. 1–4 als Strichspektren, die Polarisationsrichtungen mit Hilfe von Pfeilen wiedergegeben. Die erzielten Eigenfunktionen gestatten die Charakterisierung der UV-Banden. Auf die Behandlung der Triplett-Systeme wurde verzichtet, da Parametersätze nach Nishimoto eine zu grosse Singulett-Triplett-Separation liefern, wenn die Mehrzentren-Abstoßungsintegrale nach Mataga berechnet werden. Zudem fehlt für die Monohydroxyacridine das experimentelle Vergleichsmaterial.

Wie den Ergebnissen der Abb. 1–4 zu entnehmen ist, werden die berechneten Spektren sowohl der Hydroxy- als auch der Säureamidstrukturen von den gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren gut reproduziert. Die durch das polare Lösungsmittel hervorgerufene Rotverschiebung wird richtig wiedergegeben. Eine detaillierte Charakterisierung der Banden ist mit Hilfe der aus den Eigenfunktionen berechneten Übergangsdichten möglich.



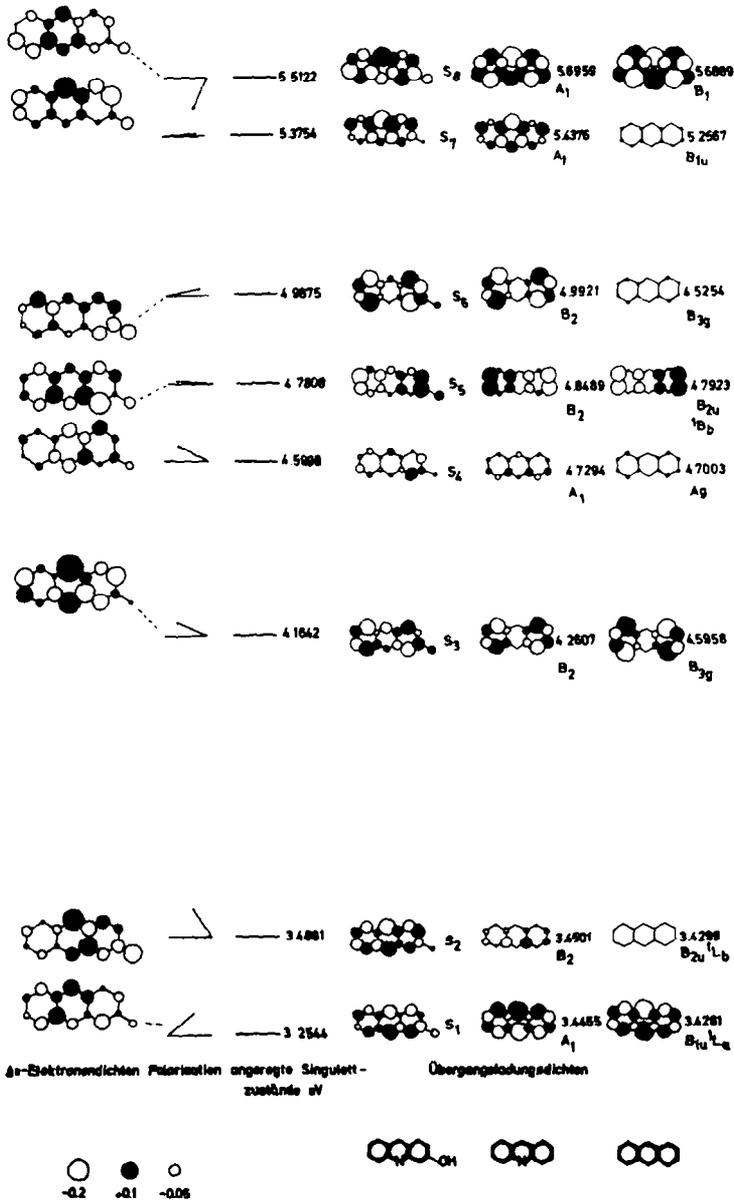


Abb. 7

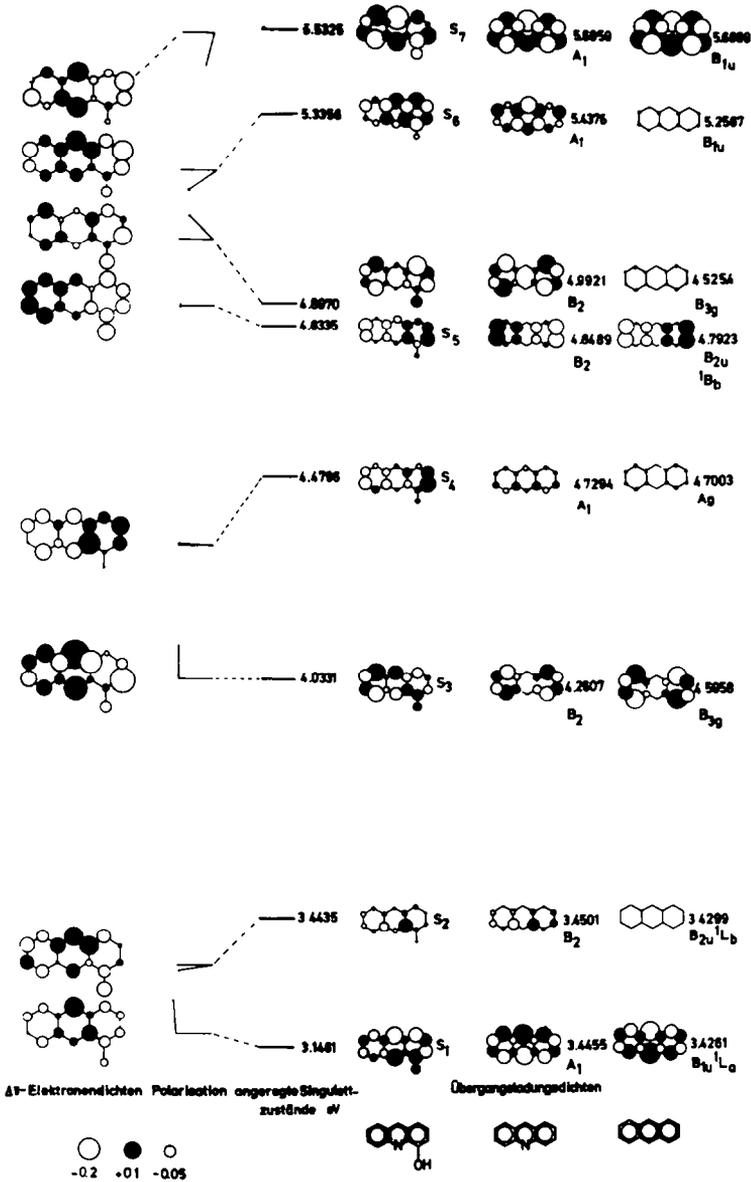
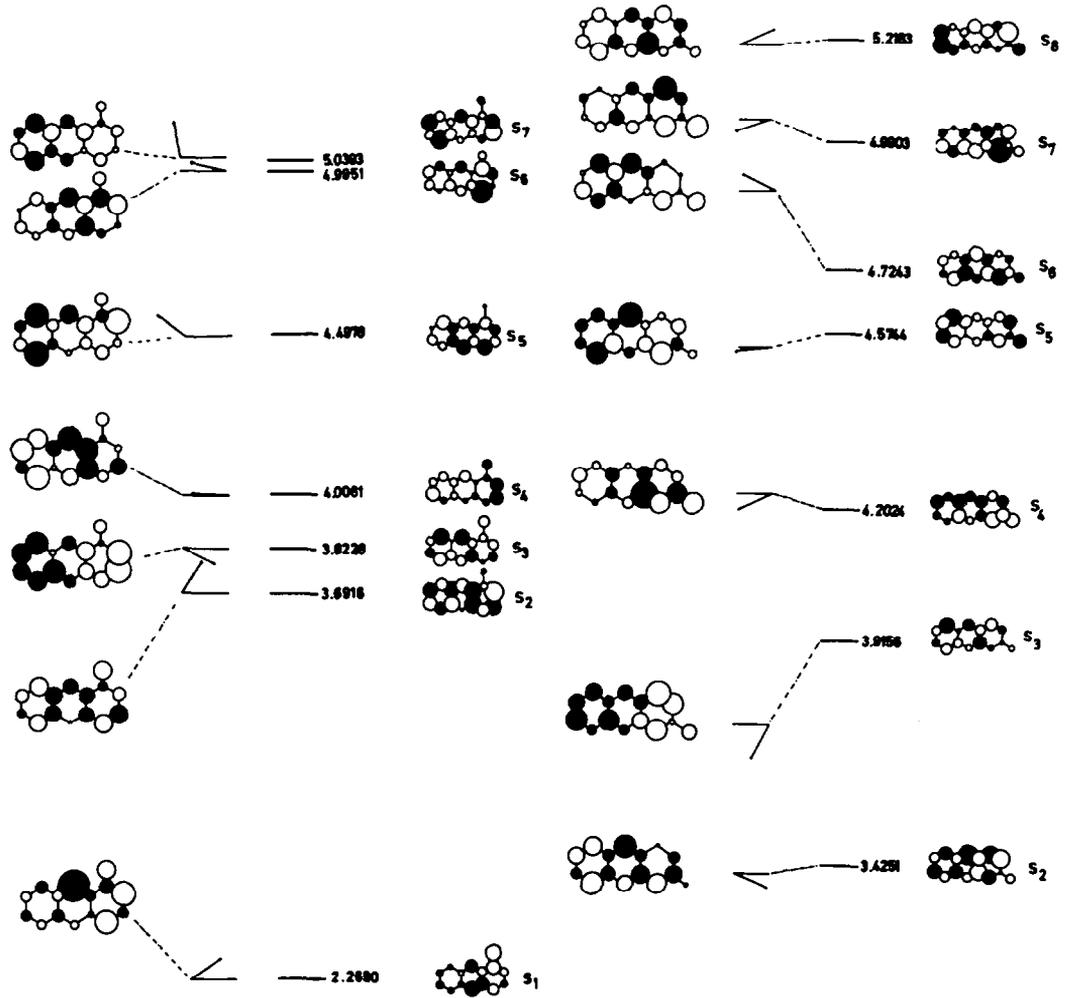
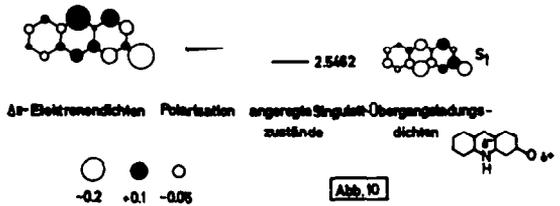


Abb. 7 und 8 Änderungen der π -Elektronendichte, absolute Polarisationsrichtung, Anregungsenergie und Übergangsladungsdichteverteilung für 3- und 4-Hydroxyacridin im Vergleich mit Acridin und Anthracen.



$\Delta\rho$ -Elektronenverteilung Polarisation
 -0.2 +0.1 -0.05
 angeregte Singulett-zustände eV
 Übergangsladungsdichten

Abb. 9



$\Delta\rho$ -Elektronendichten Polarisation
 -0.2 +0.1 -0.05
 angeregte Singulett-zustände
 Übergangsladungsdichten

Abb. 10

ABB. 9 und 10 Änderungen der π -Elektronendichte, absolute Polarisationsrichtung. Anregungsenergie und Übergangsladungsverteilung für die Säureamidform des 1- und 3-Hydroxyacridins.

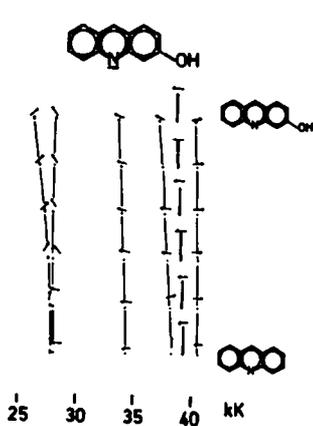


Abb.11

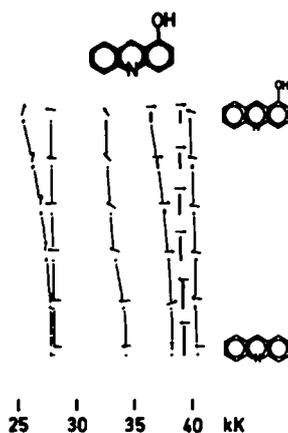


Abb.12

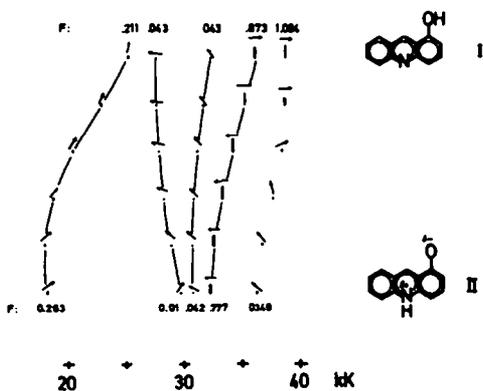


Abb.13

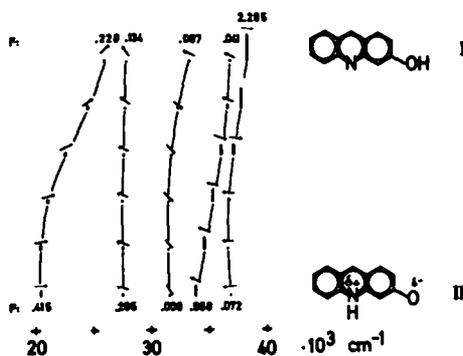


Abb.14

ABB. 11 und 12 Korrelationsdiagramme für die Lage der ersten 6 Anregungszustände beim Übergang vom Acridin zum 3- bzw. 1-Hydroxyacridin.

ABB. 13 und 14 Korrelationsdiagramme für die Lage der ersten 5 Anregungszustände beim Übergang von der Hydroxy- zur Säureamidform.

Bandencharakteristik

In den Abb. 5–8 ist das aus den Rechenergebnissen gewonnene Termschema der angeregten Singulettzustände für das 1-, 2-, 3- und 4- Hydroxyacridin dargestellt. Spalte 1 gibt dazu die durch Lichtanregung in diese Zustände resultierende Änderung der π -Elektronendichten wieder, in Spalte 2 steht die absolute Polarisation des Übergangs und Spalte 3 stellt die Grösse der Anregungsenergie in eV dar. In den folgenden Spalten 4, 5 und 6 werden von den 4 Hydroxyacridinen die Übergangsladungsdichten, die den Charakter einer UV-Bande beschreiben sollen, denen des Acridingrundkörpers (C_{2v}) und des Anthracens (D_{2h}) gegenübergestellt. Zustände ähnlicher oder gleicher Charakteristik, d.h. ähnlicher oder gleicher Knotenverteilung

der Übergangsladungsverteilungen sind für die 3 Molekeln jeweils nebeneinander geschrieben und damit einander korreliert.

Beim Kohlenwasserstoff Anthracen wird die längstwellige Bande nach B_{1u} als 1L_a -Übergang, die darauf folgende nach B_{2u} als $1L_b$ - und die im mittleren UV liegende nach B_{2u} als 1B_b -Bande beschrieben. Wie man aus den Diagrammen erkennt, sind erstere in der kurzen, die beiden anderen in der langen Molekülachse polarisiert. Anregungen nach B_{3g} und A_g sind verboten. Dieses aus Symmetriegründen resultierende Verbot ist beim Acridin aufgehoben. Da jedoch Konfigurationsübergänge der Rassen a und b nicht kombinieren, sind die Übergänge nach A_1 senkrecht zur langen Molekülachse orientiert, die nach B_2 parallel dazu. Im Bilde einer CI-Rechnung sind bei den unsymmetrischen Monohydroxyacridinen Linearkombinationen aller Konfigurationsübergänge erlaubt, auch solcher, die aufgrund des Substituenteneinflusses nicht mehr in Richtung der Molekülhauptachsen polarisiert sind. Diese bestimmen häufig bei schwachen Banden deren Polarisationsrichtungen. So enthält beispielsweise beim 1-Hydroxyacridin der Übergang nach S_4 ca. 45% der Konfigurationsübergänge, die die Anregungen nach S_5 beschreiben. Die Oszillatoren beider Banden zeigen nahezu gleiche Orientierung, obwohl das Korrelationsdiagramm, wie Abb. 12 zeigt, den langwelligen der beiden Übergänge von einer Anregung nach A_1 des Acridins herleitet. Der intensitätsschwache Übergang nach S_3 enthält Konfigurationsübergänge der langwelligen Bande nach S_1 (1L_a -ähnlich, Abb. 5). Beim 3-Hydroxyacridin sind der 1L_a -ähnlichen, langwelligen Bande Konfigurationsübergänge der 1L_b -Anregung nach S_2 zu ca. 30% und dieser Konfigurationsübergänge der S_1 -Bande zu ca. 25% beigemischt. Die schwache Absorption nach S_4 erhält ihre Orientierung aus beigemischten Konfigurationsübergängen, die bei der Beschreibung der Bande nach S_5 auftreten (Korrelationsdiagramm siehe Abb. 11). Um vom Formalismus der CI-Rechnung wegzukommen, wird also vor allem intensitätsschwachen Absorptionen die Polarisationsrichtung starker, möglichst energetisch benachbarter Absorptionen aufgeprägt. Für den Fall der 1L_a -ähnlichen, langwelligen Absorption wird die Lage dieses Übergangs stark durch die Stellung des Substituenten beeinflusst.

Aus den Übergangsdichten der Abb. 5–8 kann entnommen werden, inwieweit sich die Übergänge der OH-substituierten Heterocyclen nach dem Perimetermodell nach Platt in Analogie zu den Kohlenwasserstoffen noch interpretieren lassen. So findet sich bei den langwelligen Anregungen nach S_1 in allen 4 Verbindungen die Knotenverteilung der Übergangsdichten der Kohlenwasserstoff- 1L_a -Bande wieder; bei den Übergängen nach S_3 und S_5 können die beim Anthracen nach B_{3g} verbotene, bzw. intensiverlaubte nach B_{2u} ($1B_b$) erkannt werden. Stark vom Substituenten beeinflusst wird die $1L_b$ -ähnliche, zweite Absorptionsbande nach S_2 . Sie besitzt teilweise 1L_a -Charakter bei den unsymmetrischen 2- und 3-hydroxysubstituierten Acridinen und eher 1B_b -Anteile bei den 1- und 4-Hydroxyderivaten. Die vom A_g -Übergang, der beim Anthracen verboten ist, herzuleitenden Banden nach S_4 sind beim 1- und 4-Hydroxyacridin ebenfalls B_b -ähnlich in Übereinstimmung mit ihren Polarisierungen. Anregungen nach höheren Singulettzuständen S_6 – S_8 sind denen des Acridins sehr ähnlich. Beim 3-Hydroxyacridin ist die Polarisationsrichtung des Übergangs nach S_7 wieder durch die energetisch nahe liegende, intensive 1B_b -Bande bestimmt.

Bindungsordnungen als die OH-substituierten Hydroxyformen. Die π -Dichten an den trans-verknüpften 5 Zentren, den 3 sp^2 -hybridisierten C-Atomen und den beiden Hetero-Atomen, alternieren ebenfalls; sie summieren sich zu ca. 6. Dies sind jedoch Charakteristika eines merocyaninähnlichen Chromophors. Eine ähnliche Situation findet man beim N-Methyl- α -Pyridon, bei dem stark lokalisierte Doppelbindungen über die NMR-Kopplungskonstanten experimentell zu beweisen sind.⁶ Dort sind mindestens die ersten Banden im Spektrum merocyaninähnlich.

Dasselbe muss nach den vorliegenden Befunden für die vinylogenen Säureamidstrukturen des 1- und 3-Hydroxyacridins gelten. Nur wenn aufgrund der Stellung des OH-Substituenten am Heteroaromaten in polaren, H-Brückenbildenden Lösungsmitteln diese ebenfalls stark polaren, merocyaninähnlichen Strukturen möglich und energetisch günstig sind, treten die einleitend beschriebenen, auffallenden Farbänderungen auf.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, der Alexander von Humboldt-Stiftung, dem Institut für Plasmaphysik Garching und dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt für sachliche und personelle Hilfe.

LITERATUR

- ¹ V. Zanker und A. Wittwer, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* **24**, 183 (1960).
- ² A. Albert und L. N. Short, *J. Chem. Soc.* 760 (1945).
H. H. Perkampus und Th. Rössel, *Z. Elektrochem.* **60**, 1102 (1956), **62**, 94 (1958).
- ³ K. Nishimoto, *Theoret. Chim. Acta* **4**, 155 (1966).
- ⁴ N. Mataga und K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* **13**, 140 (1957).
- ⁵ K. Nishimoto, *Theoret. Chim. Acta* **7**, 207 (1967).
- ⁶ In Vorbereitung.