

SCF-RECHNUNGEN AN MONOHYDROXY-ACRIDINIUM KATIONEN

W. SEIFFERT, H. LIMBACH, V. ZANKER und H. H. MANTSCH*

Physikalisch-Chemische Institute der Universität Freiburg und der TH München

(Received in Germany 15 January 1970; Received in the UK for publication 28 January 1970)

Abstract—The π -electronic structure of the four isomeric protonated monohydroxy-acridines is calculated by a configuration interaction π -electron approximation within the general PPP-framework, based on their UV- and polarized excitation spectra at 80°K. Attempts are being made to correlate the computed transition energies and molecular parameters (π -electronic charge and mobile bond order) with those of the corresponding substituted bases.

EINFÜHRUNG

HYDROXY- und amino-substituierte Acridine erfahren bei Protonierung des Ringstickstoffs ein Absinken ihrer angeregten Elektronenterme zu niederen Energien hin; demgemäss werden bei der Bildung der Monokationen die UV-Übergänge in Absorption und Emission langwellig verschoben.¹ Falls die NH-Bindungen im Aromatensystem der Acridiniumderivate durch Knüpfung von Wasserstoffbrücken beispielsweise zu Substratmolekülen geschwächt wird, so besteht die Möglichkeit, dass diese Termverschiebungen mehr oder weniger rückgängig gemacht werden. Ein Effekt dieser Art ist bei der Verwendung von Acridinen für biophysikochemische und histochemische Untersuchungen möglich und darf bei der Diskussion von Ergebnissen nicht ausseracht gelassen werden. Verschiebungen und Intensitätsänderungen von Absorptions- und Emissionsbanden aufgrund von Wechselwirkungen mit dem Substratmolekül erlauben Rückschlüsse in Bezug auf Art und Stärke der Bindung bei Adsorption und damit Aussagen über die Natur der aktiven Zentren im Substrat.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Elektronenspektren der Monohydroxy-acridinium Kationen unter Zuhilfenahme quantenmechanischer Rechenmethoden interpretiert werden; es wird versucht, die UV-Übergänge mit denjenigen der korrespondierenden Basen bzw. des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs zu korrelieren.

UV-Spektren

In den Abb 1-4 sind die Elektronen-Spektren der vier isomeren Monohydroxy-acridinium Kationen (80°K) und in zwei Fällen die relativen experimentellen Polarisierungen ihrer Elektronenbanden wiedergegeben.¹ Die in π -Näherung nach PPP berechneten Übergänge und die absoluten Orientierungen der ihnen zugrunde liegenden Oszillatoren (Pfeilrichtungen), sowie ihre Intensitäten (f -Werte linear aufgetragen) sind als Strichspektren dargestellt.

Modellrechnungen

Die Modellrechnungen sind auf SCF-CI Basis mit einem modifizierten Parametersatz nach Nishimoto² in π -Näherung ausgeführt. Wie in vorangehenden

* z.Z. National Research Council of Canada, Chemistry Division, Ottawa.

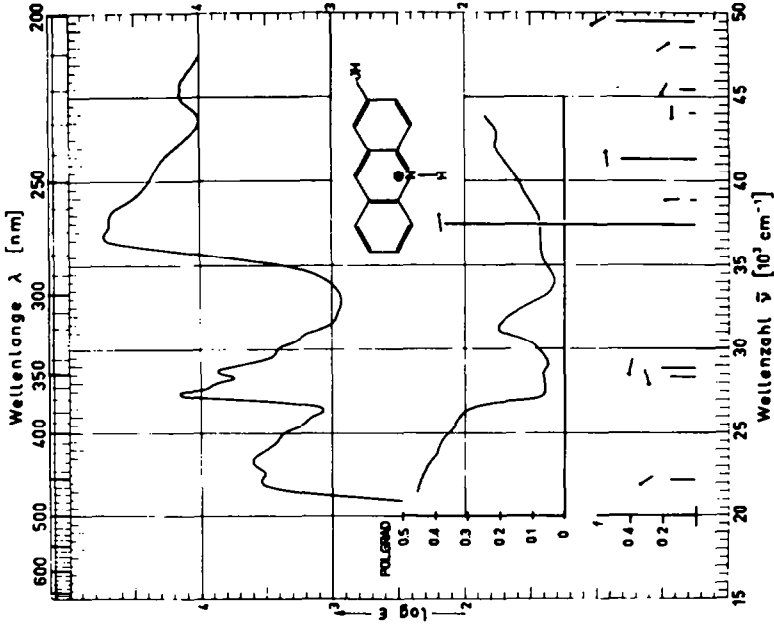


Abb. 2

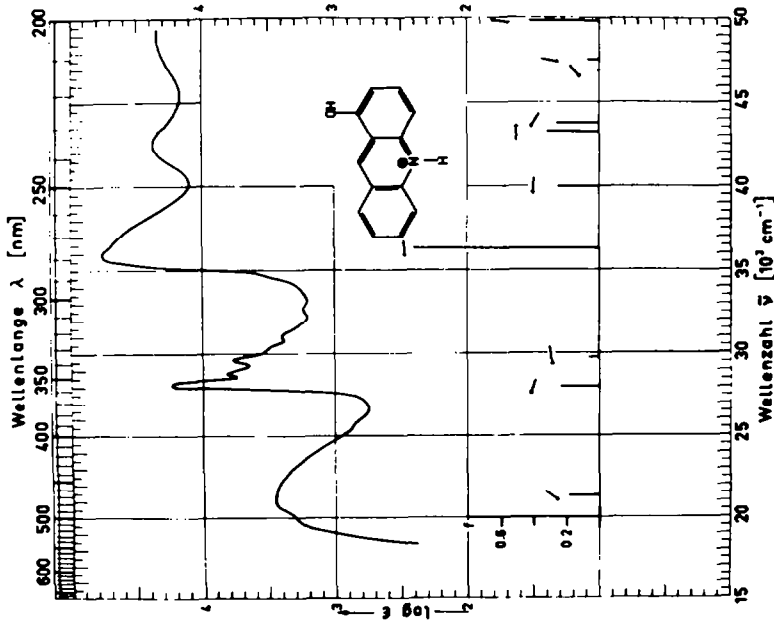


Abb. 1

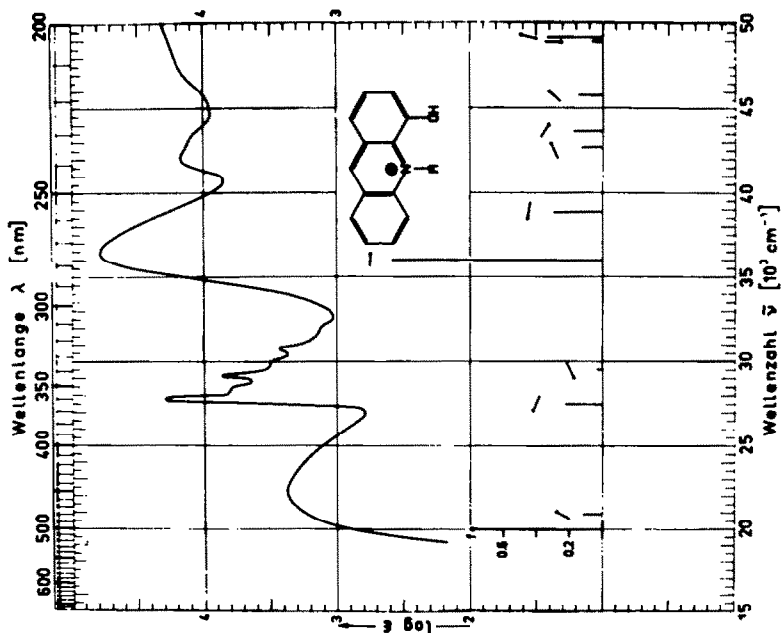


Abb. 4

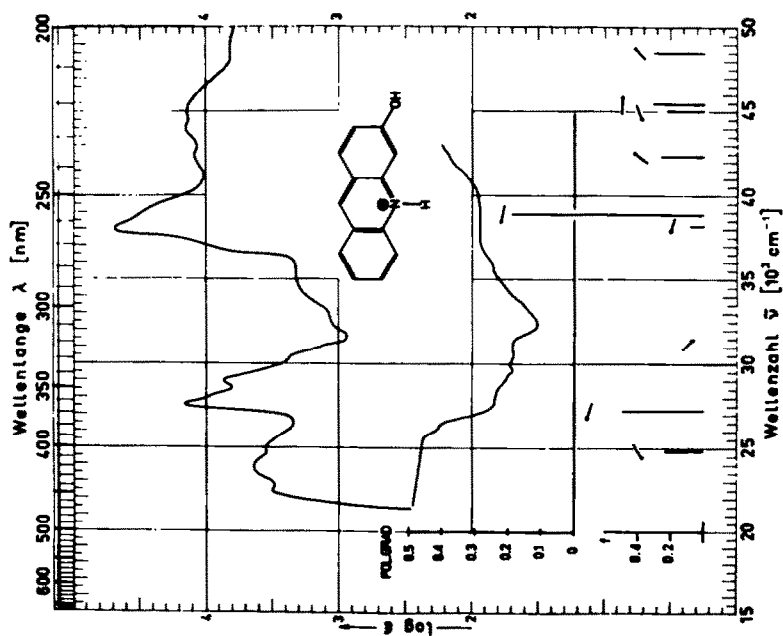
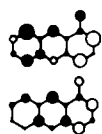
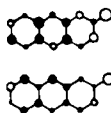


Abb. 3

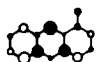
Abb. 1-4: UV-Spektren von 1-, 2-, 3- und 4-Hydroxyacridinium Kationen in Äthanol (96%) bei -183°C . Fluoreszenzpolarisationspektren und nach PPP berechnete UV-Übergänge mit Polarisation



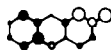
— 5.4308 — 0.257
— 5.3832 — 0.312



— 5.4358 — 0.099
— 5.4524 — 0.042



— 4.9500 — 0.242



— 5.1263 — 0.450



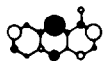
— 4.5043 — 1.132



— 4.8105 — 0.027



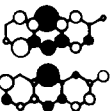
— 4.6307 — 1.532



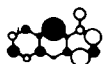
— 3.6815 — 0.050



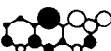
— 3.4717 — 0.230



— 3.5704 — 0.200
— 3.5083 — 0.258



— 2.6483 — 0.183



— 2.7409 — 0.151

$\Delta \rho$ = Elektronendichten angeregte Singulett-Zustände (eV) f-Werte Polarisation



Abb 5



$\Delta \rho$ = Elektronendichten angeregte Singulett-Zustände (eV) f-Werte Polarisation

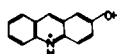
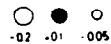


Abb 6



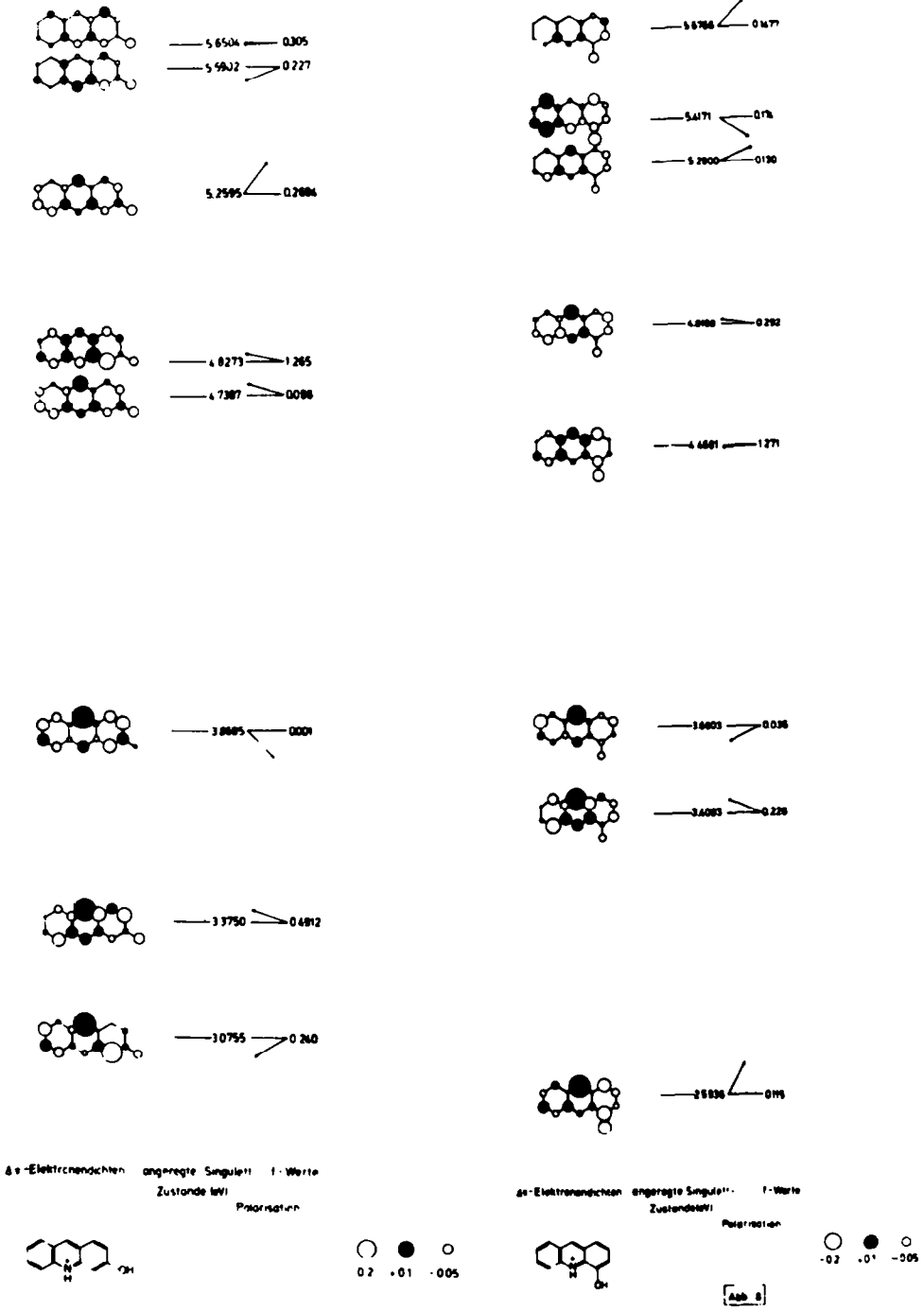
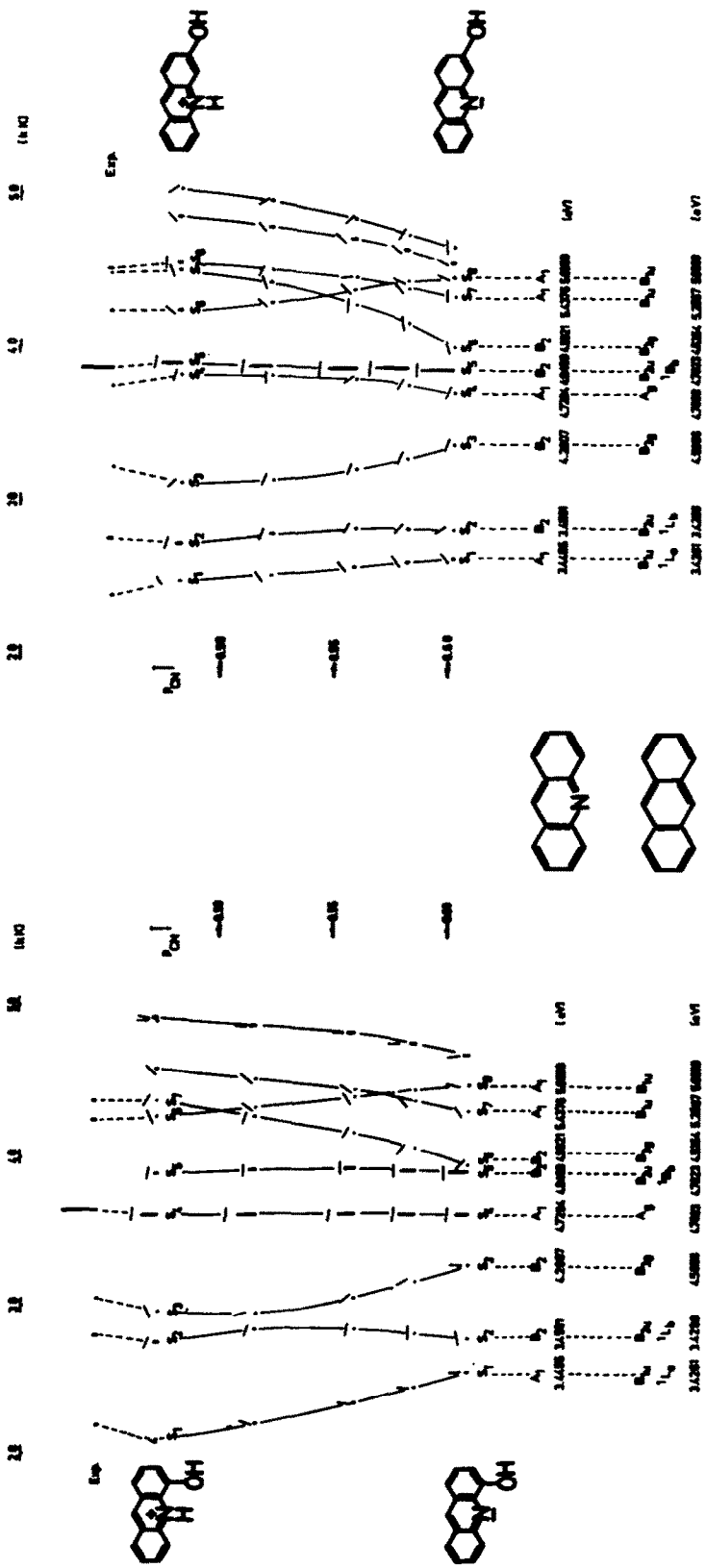


Abb 5-8: Termschemata angeregter Singulettzustände von Hydroxyacridinium Kationen und π -Elektronendichteänderungen bei Lichtanregung



a

b

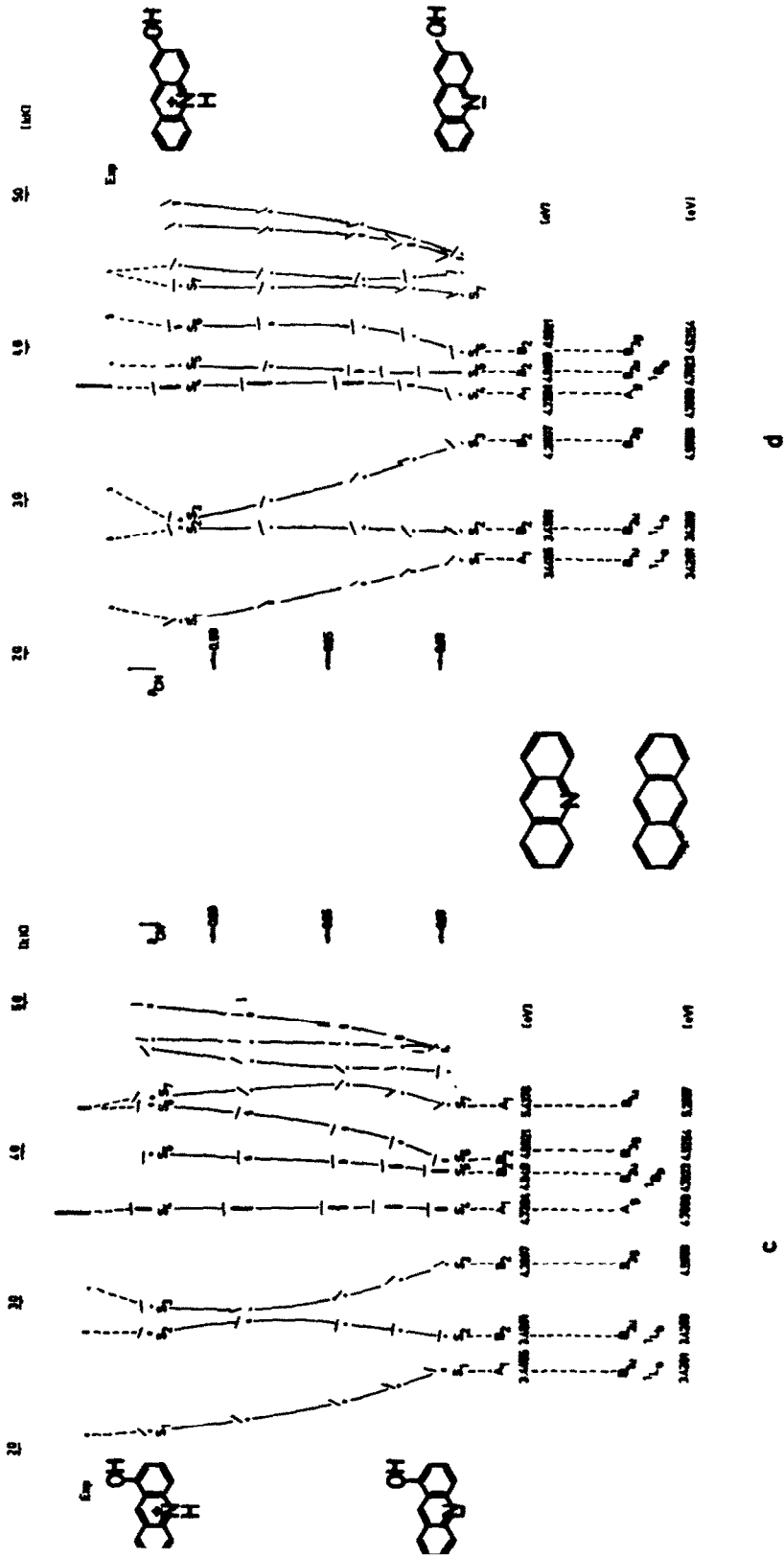


Abb 9: Korrelationschemata der UV-Übergänge hydroxy substituierter Acridinderivate

Arbeiten³⁻⁷ wurde eine β -Iteration angewendet und bei CI 30 niederste, einfach angeregte Konfigurationen einbezogen. Die benützten Werte für die verschiedenen Integrale sind in Tabelle I zusammengefasst. (zur Symbolik siehe 7).

TABELLE I

	H_{ii} eV	γ_{ii} eV	Bindung	-X	-Y
C ⁺	11.16	11.13	C—C	0.51	2.00
N ⁺⁺	26.70	17.44	C—N	0.53	2.20
O ⁺⁺	32.90	21.53	C—O	0.56	2.38

Die mit diesen Parametern erzielten Ergebnisse reproduzieren die experimentell gewonnenen UV- und Polarisationsgrad-Spektren gut: Im Vergleich zu den korrespondierenden Hydroxybasen⁶ ergibt sich bei den Kationen die gemessene langwellige Verschiebung des Spektrums, die Intensitätszunahme der starken Dipolübergänge und der etwas flachere Verlauf des Polarisationsgrads.

In den Abb 5-8 sind die Termschemata der angeregten Singulettzustände, die Richtung des entsprechenden Übergangsmoments und die integrale Absorption der Banden dargestellt. Die Spalten 1 enthalten eine graphische Darstellung der Änderungen der π -Elektronendichten bei Lichtanregung (schwarz: Zunahme, hell: Abnahme).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

a. *Bandencharakteristik.* In einer vorausgehenden Untersuchung⁶ konnten wir zeigen, dass im Falle der Hydroxyacridinbasen die Übergänge zu angeregten Singulettzuständen trotz beträchtlicher Störung des Elektronengerüsts durch die Heteroatome Sauerstoff und Stickstoff unter Zuhilfenahme von Übergangsladungsdichten noch mit denen des Kohlenwasserstoff-Grundkörpers Anthracen korreliert werden können. Für die hier untersuchten Acridiniumkationen mit stark positiviertem Ringstickstoff ist dies dagegen nur mehr mit Einschränkung möglich, wie ein Vergleich der Übergangsdichten mit denjenigen der entsprechenden Basen bzw. mit Anthracen selbst zeigt. Eine stufenweise Variation der Parameter mit den für die Basen und für die Kationen gültigen Grenzwerten ergeben die in den Abb 9 a-d gezeigten Bandenverschiebungen, wie sie etwa bei Zuständen verschieden stark verbrückter Protonen am positivierten Ringstickstoff auftreten könnten. Dabei kann sich jedoch der Charakter des Übergangs erheblich ändern. In den Abbildungen 9 sind solche gerechneten Spektren von den Kationen ausgehend bis zu den substituierten Basen in Abhängigkeit von der Ordnung der C— $\overset{++}{N}$ -Bindung (Zentren 5 und 6 siehe Tab. 2) aufgetragen. Die oberste Zeile enthält jeweils zusätzlich die experimentell bestimmten UV-Absorptionen der Hydroxyacridinium Kationen.

Zur Änderung des Bandencharakters bei Übergang von den Basen zu den Kationen sei folgendes ausgeführt: Die langwelligen Übergänge nach S_1 sind bei den Ionen nahezu reine Konfigurationsübergänge, weit ausgeprägter als bei den Basen; sie erfolgen wie bei Anthracen zwischen den höchsten besetzten SCF-Niveaus, die sich von denen der Symmetrie b_{2g} des Kohlenwasserstoffs ableiten lassen und den tiefsten unbesetzten, die von denen der Symmetrie b_{3u} des Anthracens herkommen. Aus

diesem Grund als auch wegen der Vergleichbarkeit der Übergangsdichten kann man ihnen 1L_u -Ähnlichkeit zuschreiben. Die Übergänge nach S_2 sind bei den 1- bzw. 4-Hydroxyacridinium Kationen zu über 80% mit einem Konfigurationsübergang zwischen SCF-Termen zu beschreiben, welche sich von dem höchsten besetzten a_u bzw. dem tiefsten leeren b_{3u} SCF-Niveau des Anthracens herleiten lassen. Sie sind damit den Übergängen nach S_3 der Basen und dem verbotenen B_{3g} -Übergang des Anthracens zu korrelieren. Dasselbe gilt für die Übergänge nach S_3 aller vier 2- bzw. 3-substituierten Verbindungen (sowohl Kationen als auch Basen). Bei den 2- und 3-Hydroxyacridinium-Kationen besitzt die Anregung nach S_2 noch 1L_b -Ähnlichkeit, wie der Übergang nach S_3 bei den 1- und 4-Hydroxyacridinium Kationen. Diese Banden sind bei allen vier Verbindungen hauptsächlich durch eine Linearkombination zweier Konfigurationsübergänge zu beschreiben, nämlich solcher zwischen dem vom höchsten besetzten b_{1g} SCF-Niveau des Anthracens zu denen vom tiefsten leeren b_{3u} Term des Kohlenwasserstoffs abzuleitenden, bzw. von dem höchsten besetzten Zustand der Symmetrie b_{2g} zum tiefsten leeren der Symmetrie a_u des Anthracens herkommenden SCF-Zuständen. Die gleichen Konfigurationen beschreiben die Banden nach S_4 der 1-, 2- und 4- bzw. nach S_5 der 3-hydroxysubstituierten Kationen, wobei die Gewichte der Konfigurationen vertauscht und das Vorzeichen eines der beiden Koeffizienten in der Linearkombination geändert ist (im Vergleich zu den 1L_b ähnlichen Übergängen). Diese Banden besitzen 1B_b -Ähnlichkeit und sind deshalb entsprechenden Übergängen nach S_4 bzw. S_5 der Basen zuzuordnen,⁶ denn diese sind durch Konfigurationsübergänge zwischen SCF-Zuständen beschrieben, welche sich von den gleichen Anthracentermen ableiten lassen. Die 1L_b -ähnlichen Übergänge der 2- und 3-Hydroxyacridinium Kationen nach S_2 bzw. die nach S_3 bei den 1- und 4-Hydroxyacridinium Kationen sind denen nach S_2 der entsprechend substituierten Basen zu korrelieren. UV-Banden energiereicherer Übergänge werden durch eine zunehmend grösser werdende Anzahl von Konfigurationen beschrieben; dadurch wird eine Charakterisierung und die Möglichkeit einer Korrelation schwierig, zumal wegen der starken Störung des Aromatensystems durch den positivierten Stickstoff auch die Übergangsdichten von denen der Anthracenübergänge verschieden sind.

b. *Elektronendichten und Bindungsordnungen.* Vergleicht man die Grundzustände der Basen mit denen der Kationen, so fällt eine starke Positivierung der *p*-Stellung im Heteroring bei Protonierung des Ringstickstoffs auf. Ansonsten nehmen die π -Dichten im Heteroring und ebenfalls noch die der *o*-Stellungen in den anellierten Benzolkernen (zu N) zu. Der Sauerstoff der Hydroxylgruppe ist bei den Kationen etwas stärker positiv geladen als bei den korrespondierenden Basen, was auf eine schwache Zunahme der Konjugation zum Aromatensystem schliessen lässt. Die π -Elektronendichten der Benzolringe nehmen ab, ausgenommen die der bereits erwähnten zum Ringstickstoff *o*-ständigen C-Atome. Die π -Ordnungen der C—N-Bindungen sind bei den Kationen schwächer als bei den Basen und die Tendenz eines Bindungsausgleichs (bei Protonierung) im nicht substituierten Benzolring ist schwach. Auch aus der Grösse der π -Bindungsordnung ergibt sich eine erhöhte Konjugation der OH-Gruppe mit dem aromatischen System bei den 2-, 3- und 1-Hydroxyacridinium Kation, im Vergleich zu den entsprechenden Basen (Tab. 2).

Bei Lichtanregung in die ersten drei Singulettzustände der Kationen nehmen die π -Dichten in *p*-Stellung zum Ringstickstoff besonders zu (Abb 5–8) und die Posi-

TABELLE 2

1-Hydroxyacridin

 π -Elektronendichten q_{ii}

Zentrum i	Base S_0	Kation S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
1	0.964	0.908	0.859	0.958	0.932	0.841
2	1.086	1.044	0.877	1.043	0.912	0.956
3	0.973	0.887	0.955	0.929	0.877	0.927
4	1.040	1.066	0.856	1.031	1.027	0.926
5	0.898	0.961	1.000	1.038	0.950	1.029
6	1.267	1.584	1.588	1.662	1.636	1.538
7	0.985	0.961	1.020	1.031	0.942	1.042
8	1.001	1.029	0.994	0.822	1.021	1.001
9	0.985	0.899	0.976	0.866	0.924	0.954
10	1.007	0.962	0.919	0.951	0.850	0.958
11	0.998	0.950	0.991	0.827	0.960	0.933
12	1.019	1.035	1.019	0.956	1.021	1.104
13	0.940	0.820	1.126	1.119	1.057	0.893
14	1.038	1.056	1.065	0.947	1.067	1.135
15	1.878	1.836	1.755	1.820	1.814	1.763

 π -Bindungsordnungen p_{ij}

1-2	0.733	0.675	0.514	0.657	0.600	0.558
1-14	0.451	0.459	0.462	0.442	0.491	0.434
1-15	0.351	0.415	0.487	0.404	0.419	0.487
2-3	0.546	0.620	0.665	0.626	0.516	0.550
3-4	0.775	0.686	0.621	0.628	0.662	0.655
4-5	0.490	0.606	0.535	0.623	0.589	0.513
5-6	0.602	0.475	0.447	0.392	0.405	0.491
5-14	0.502	0.479	0.534	0.507	0.429	0.390
6-7	0.600	0.478	0.430	0.405	0.437	0.487
7-8	0.484	0.568	0.575	0.563	0.546	0.515
7-12	0.513	0.518	0.519	0.555	0.429	0.391
8-9	0.785	0.729	0.684	0.533	0.715	0.721
9-10	0.531	0.571	0.601	0.644	0.494	0.491
10-11	0.784	0.753	0.679	0.655	0.647	0.688
11-12	0.487	0.514	0.559	0.404	0.567	0.534
12-13	0.611	0.581	0.517	0.570	0.532	0.545
13-14	0.636	0.644	0.573	0.520	0.587	0.621

2-Hydroxyacridin

 π -Elektronendichten q_{ii}

1	1.078	1.039	0.870	1.057	0.961	0.883
2	0.976	0.934	0.818	0.914	0.937	0.900
3	1.021	0.944	1.016	0.876	0.992	0.958
4	0.993	1.021	0.972	0.977	0.960	0.975
5	0.917	0.978	0.993	1.014	1.064	1.014
6	1.262	1.569	1.612	1.625	1.672	1.532
7	0.912	0.964	1.040	0.935	1.034	1.072
8	1.001	1.030	0.983	1.002	0.857	0.987
9	0.989	0.900	0.957	0.947	0.879	0.956
10	1.006	0.960	0.943	0.836	0.962	0.991
11	0.998	0.949	0.962	0.948	0.864	0.910
12	1.012	1.024	1.032	1.005	0.935	1.125

TABELLE 2—*contd.*

Zentrum i	Base S ₀	Kation S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
13	0·946	0·820	1·068	1·072	1·120	0·836
14	1·003	1·015	1·015	1·008	0·924	1·112
15	1·886	1·852	1·720	1·783	1·837	1·747
π -Bindungsordnung p_{ij}						
1-2	0·740	0·695	0·500	0·649	0·638	0·568
1-14	0·491	0·526	0·585	0·543	0·430	0·527
2-3	0·494	0·517	0·502	0·468	0·555	0·426
2-15	0·339	0·393	0·517	0·436	0·399	0·472
3-4	0·795	0·750	0·733	0·629	0·653	0·741
4-5	0·475	0·551	0·519	0·619	0·570	0·487
5-6	0·607	0·487	0·457	0·375	0·387	0·517
5-14	0·506	0·502	0·501	0·463	0·540	0·385
6-7	0·601	0·493	0·401	0·470	0·408	0·479
7-8	0·483	0·559	0·593	0·520	0·551	0·513
7-12	0·511	0·509	0·531	0·435	0·559	0·383
8-9	0·786	0·737	0·660	0·725	0·560	0·711
9-10	0·529	0·562	0·611	0·515	0·623	0·499
10-11	0·785	0·761	0·686	0·637	0·684	0·695
11-12	0·485	0·503	0·530	0·570	0·401	0·505
12-13	0·618	0·606	0·548	0·544	0·553	0·580
13-14	0·619	0·596	0·525	0·559	0·545	0·566

3-Hydroxyacridin

π -Elektronendichten q_i						
i	S ₀	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₅
1	0·986	0·937	0·937	0·996	0·860	0·883
2	1·042	1·008	1·022	0·887	0·901	1·039
3	0·956	0·871	0·889	0·886	0·938	0·888
4	1·085	1·116	0·870	1·087	1·010	0·946
5	0·896	0·950	1·021	1·005	0·930	1·064
6	1·276	1·588	1·567	1·658	1·663	1·524
7	0·904	0·968	0·986	1·038	0·950	1·038
8	1·004	1·030	0·970	0·933	0·975	0·977
9	0·986	0·904	0·977	0·887	0·972	0·950
10	1·010	0·964	0·866	0·966	0·876	0·952
11	0·995	0·948	0·961	0·913	0·898	0·900
12	1·020	1·033	1·004	0·980	1·042	1·094
13	0·931	0·816	1·108	1·076	1·089	0·864
14	1·026	1·040	1·038	0·929	1·061	1·102
15	1·880	1·826	1·781	1·759	1·835	1·779
π -Bindungsordnungen p_{ij}						
1-2	0·797	0·790	0·721	0·705	0·602	0·719
1-14	0·476	0·477	0·476	0·545	0·497	0·461
2-3	0·491	0·500	0·555	0·442	0·526	0·451
3-4	0·735	0·652	0·509	0·591	0·623	0·574
3-15	0·351	0·435	0·457	0·469	0·406	0·461
4-5	0·502	0·605	0·585	0·637	0·511	0·511
5-6	0·599	0·483	0·425	0·422	0·418	0·481
5-14	0·498	0·484	0·521	0·451	0·507	0·392

TABELLE 2—*contd.*

Zentrum i	Base S ₀	Kation S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
6-7	0.598	0.469	0.466	0.388	0.392	0.507
7-8	0.486	0.571	0.538	0.614	0.508	0.476
7-12	0.513	0.524	0.493	0.514	0.535	0.396
8-9	0.784	0.728	0.697	0.591	0.697	0.723
9-10	0.532	0.575	0.586	0.606	0.581	0.507
10-11	0.783	0.751	0.542	0.698	0.608	0.654
11-12	0.488	0.518	0.579	0.459	0.519	0.538
12-13	0.611	0.575	0.512	0.578	0.535	0.544
13-14	0.632	0.641	0.580	0.502	0.576	0.623

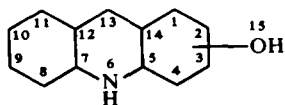
4-Hydroxyacridin

 π -Elektronendichten q_i

1	1.036	0.982	0.851	1.021	0.959	0.876
2	0.994	0.950	0.906	0.910	0.891	0.944
3	1.068	0.974	0.948	0.902	0.988	0.959
4	0.994	0.994	0.846	0.977	0.968	0.910
5	0.933	1.004	1.034	1.090	0.983	1.044
6	1.269	1.579	1.603	1.663	1.639	1.559
7	0.917	0.961	1.034	1.039	0.929	1.043
8	1.004	1.033	0.999	0.881	1.011	0.991
9	0.986	0.896	0.974	0.885	0.934	0.940
10	1.005	0.960	0.928	0.955	0.828	0.954
11	0.995	0.945	0.983	0.869	0.923	0.918
12	1.012	1.026	1.022	0.970	1.036	1.092
13	0.936	0.804	1.098	1.094	1.033	0.885
14	1.006	1.019	1.024	0.908	1.040	1.097
15	1.875	1.874	1.749	1.835	1.836	1.785

 π -Bindungsordnungen p_{ij}

1-2	0.779	0.743	0.614	0.732	0.653	0.650
1-14	0.482	0.516	0.514	0.499	0.540	0.497
2-3	0.541	0.587	0.677	0.527	0.552	0.551
3-4	0.734	0.681	0.527	0.588	0.641	0.599
4-5	0.449	0.534	0.467	0.571	0.505	0.447
4-15	0.353	0.354	0.490	0.382	0.386	0.442
5-6	0.449	0.472	0.444	0.386	0.397	0.482
5-14	0.511	0.504	0.544	0.502	0.453	0.424
6-7	0.599	0.491	0.419	0.408	0.442	0.473
7-8	0.484	0.562	0.582	0.578	0.519	0.516
7-12	0.512	0.508	0.523	0.533	0.428	0.400
8-9	0.785	0.735	0.681	0.571	0.728	0.712
9-10	0.530	0.564	0.602	0.621	0.491	0.493
10-11	0.785	0.760	0.686	0.677	0.620	0.687
11-12	0.485	0.503	0.548	0.428	0.563	0.522
12-13	0.617	0.606	0.533	0.582	0.553	0.561
13-14	0.621	0.598	0.551	0.500	0.563	0.575



tivierung am Sauerstoffatom der OH-Gruppe verstärkt sich. Lichtanregung in die S_1 Zustände der Kationen führt zu einem beträchtlichen Bindungsausgleich.

π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen für die Grundzustände der Basen und der Kationen, sowie der ersten vier angeregten Singulett-Zustände der Kationen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung, dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann für Diskussionen und Anregungen.

LITERATUR

- ¹ V. Zanker und A. Wittwer, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **24**, 183 (1960); H. H. Perkampus und Th. Rössel, *Z. El. Chem. Ber. Buns. Ges. Phys. Chem.* **60**, 1102 (1956) und **62**, 94 (1958)
- ² K. Nishimoto, *Theoret. Chim. Acta* **4**, 155 (1966); **7** (1967)
- ³ W. Seiffert, V. Zanker und H. Mantsch, *Tetrahedron Letters* **27**, 3161 (1968); und **30**, 3437 (1968)
- ⁴ W. Seiffert, V. Zanker, H. Mantsch und B. Schneider, *Ibid.* **54**, 5655 (1968)
- ⁵ H. H. Mantsch, W. Seiffert und V. Zanker, *Rev. Roumaine Chimie* **14**, 125 (1969)
- ⁶ W. Seiffert, V. Zanker und H. Mantsch, *Tetrahedron* **25**, 1001 (1969)
- ⁷ W. Seiffert und H. H. Mantsch, *Ibid.* **25**, 4569 (1969)