

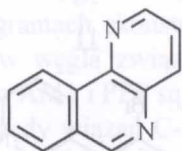
Wanda Śliwa¹Barbara Mianowska²¹Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa²Liceum Ogólnokształcące, Żąbkowice Śląskie

STRUKTURA ELEKTRONOWA BROMOPOCHODNYCH 1,5-, 1,6- i 4,6-DIAZAFENANTRENÓW W OBLICZENIACH AM1/PPP

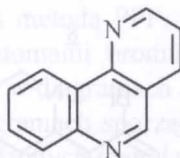
Streszczenie: Dla sześciu izomerycznych bromo- 1,5-, 1,6- i 4,6-diazafenantrenów i trzech dibromodiazafenantrenów obliczono strukturę elektronową metodą SCF CI PPP, stosując do optymalizacji geometrii metodę AM1.

Podano diagramy molekularne oraz wartości liczb falowych i siły oscylatora; uzyskano dobre korelacje obliczonych i doświadczalnych wartości związanych z spektroskopią UV.

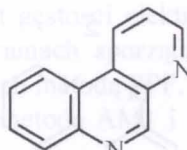
Izomeryczne 1,5-, 1,6- i 4,6-diazafenantreny (daf) **1** - **3** stanowią układy interesujące z uwagi na ich reaktywność, związki te ulegają podstawieniu elektrofilowemu w pierścieniu karbocyklicznym [1], a rodnikowemu i nukleofilowemu w pierścieniu azaaromatycznym. [2]



1,5-diazafenantren

1

1,6-diazafenantren

2

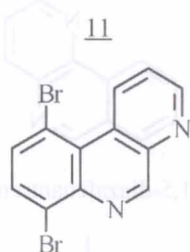
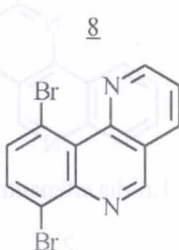
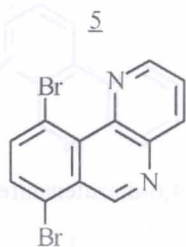
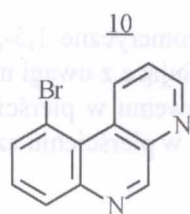
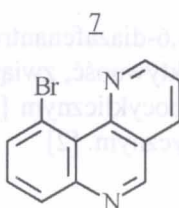
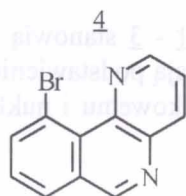
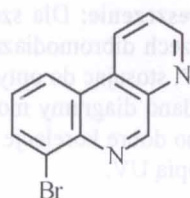
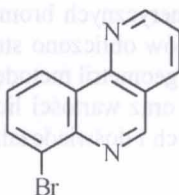
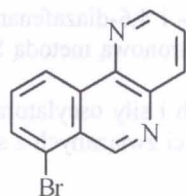
4,6-diazafenantren

3

Obecność atomów azotu pozwala na uzyskanie soli czwartorzędowych, będących prekursorami ylidów stosowanych w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji [3-5] oraz nadaje rozpatrywanym diazafenantrenom właściwości kompleksotwórcze [6, 7].

Na uwagę zasługuje czynność biologiczna - przeciwbakteryjna i przeciwgrzybicza zarówno niepodstawionych diazafenantrenów, jak też ich pochodnych [2, 8-10]. Również u związków powstałych w wyniku 1,3-dipolarnej cykloaddycji ylidów wywodzących się z diazafenantrenów 1 - 3 spodziewana jest aktywność biologiczna [11].

W niniejszej pracy, stanowiącej kontynuację naszych badań struktury elektronowej diazafenantrenów [12-15] przedstawiono obliczenia struktury elektronowej, wartości liczb falowych i siły oscylatora oraz momentów dipolowych metodą PPP, przy użyciu do optymalizacji geometrii metody AM1, dla sześciu izomerycznych monobromopochodnych 1,5-, 1,6- i 4,6-diazafenantrenów, tj. 7-bromodiazafenantrenów 4, 7, 10 i 10-bromodiazafenantrenów 5, 8, 11 oraz dla trzech izomerycznych 7,10-dibromodiazafenantrenów 6, 9 i 12. Poprzednio dla tych związków wykonano obliczenia metodą PPP bez optymalizacji geometrii metodą AM1 [13].



W metodzie PPP, dla obliczenia całek kulombowskich zastosowano przybliżenie Matagi-Nishimoto [16], a dla obliczeń całek rezonansowych przybliżenie Katagiri-Sandorfy [17], gdzie $k = -0.25$.

Przyjęto w obliczeniach, że jednocentrowa całka kulombowska wynosi:

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu}$$

gdzie I_{μ} = energia jonizacji orbitalu μ ,

A = powinowactwo elektronowe orbitalu μ .

W obliczeniach użyto następujące półempiryczne parametry [18, 19].

	$I_{\mu}(\text{eV})$	$\gamma_{\mu\mu}(\text{eV})$	$D_{\mu}(\text{eV})$	ζ_{μ}
C⁺	11.16	11.13	14.5	1.625
N⁺	14.12	12.34	23.5	1.950
Br²⁺	19.10	7.30	105.5	2.054

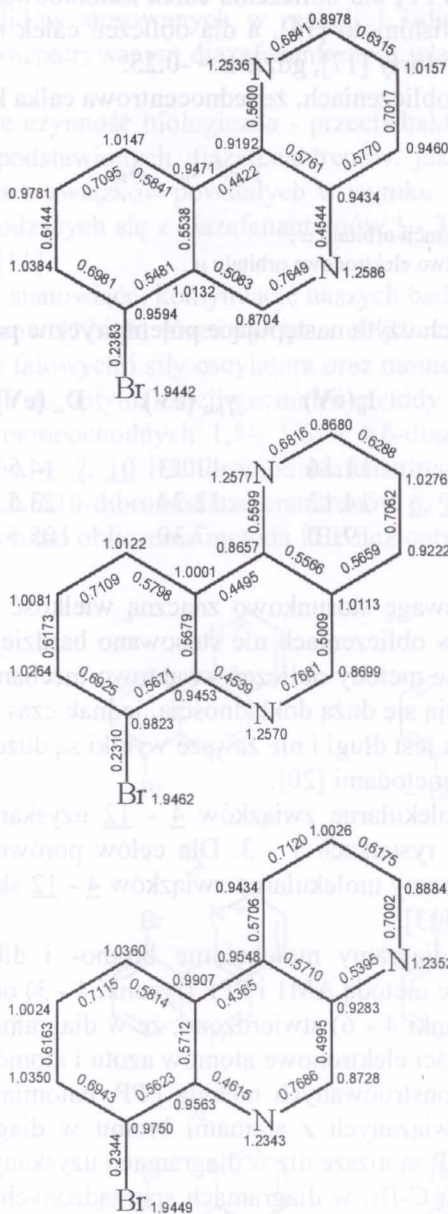
Biorąc pod uwagę stosunkowo znaczną wielkość cząsteczek rozpatrywanych związków, w obliczeniach nie stosowano bardziej zaawansowanej metody. Zaawansowane metody obliczeń kwantowo-mechanicznych, np. metoda ab initio charakteryzują się dużą dokładnością, jednak czas wykonania obliczeń dla dużych cząsteczek jest długi i nie zawsze wyniki są dużo lepsze niż wyniki uzyskane prostszymi metodami [20].

Diagramy molekularne związków 4 - 12 uzyskane metodą AM1 i PPP przedstawiono na rysunkach 1 - 3. Dla celów porównawczych na rysunkach 4 - 6 podano diagramy molekularne związków 4 - 12 skonstruowane w oparciu o obliczenia PPP [13].

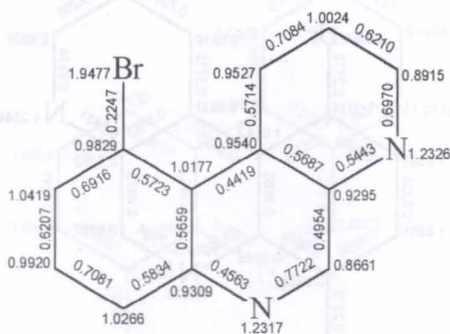
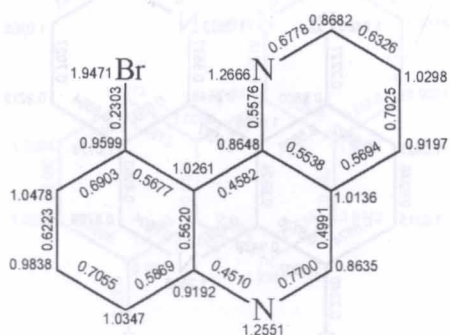
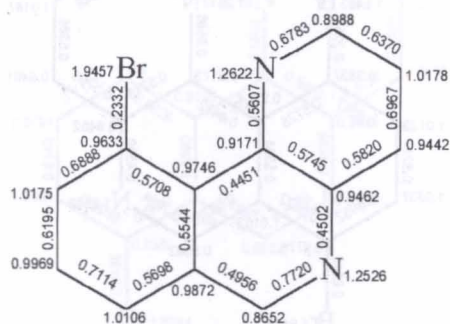
Porównując diagramy molekularne bromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 sporządzone metodą AM1 i PPP (rysunki 1 - 3) oraz sporządzone jedynie metodą PPP (rysunki 4 - 6) stwierdzono, że w diagramach uzyskanych metodą AM1 i PPP, gęstości elektronowe atomów azotu i atomów bromu są wyższe niż w diagramach skonstruowanych metodą PPP, natomiast gęstości elektronowe atomów węgla związanych z atomami bromu w diagramach sporządzonych metodą AM1 i PPP są niższe niż w diagramach uzyskanych metodą PPP.

Rzędy wiązań C-Br, w diagramach sporządzonych metodą AM1 i PPP są niższe niż w diagramach sporządzonych metodą PPP.

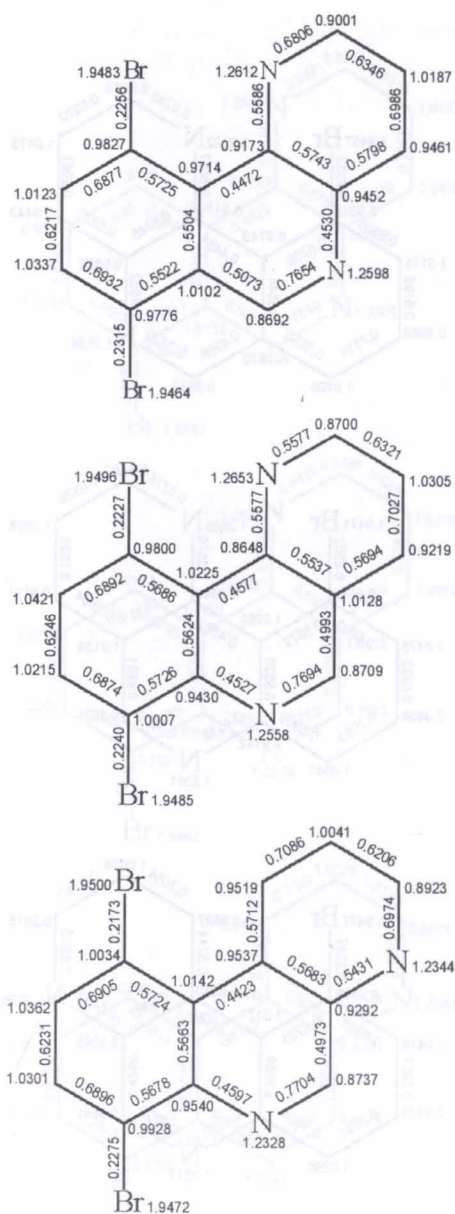
Rozpatrując gęstości elektronowe atomu azotu stwierdzono, że zarówno w diagramach uzyskanych metodą AM1 i PPP, jak też w diagramach skonstruowanych jedynie metodą PPP u pochodnych 4,6-diazafenantrenu gęstości elektronowe przy atomach azotu są niższe niż u pochodnych 1,5- i 1,6-diazafenantrenów.



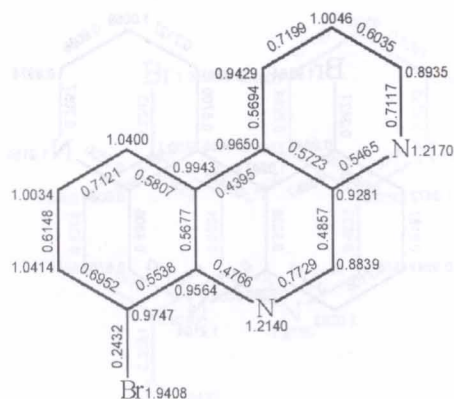
Rys. 1. Diagram molekularny 7-bromodiazafenantrenów 4, 7 i 10 (AM1 i PPP)



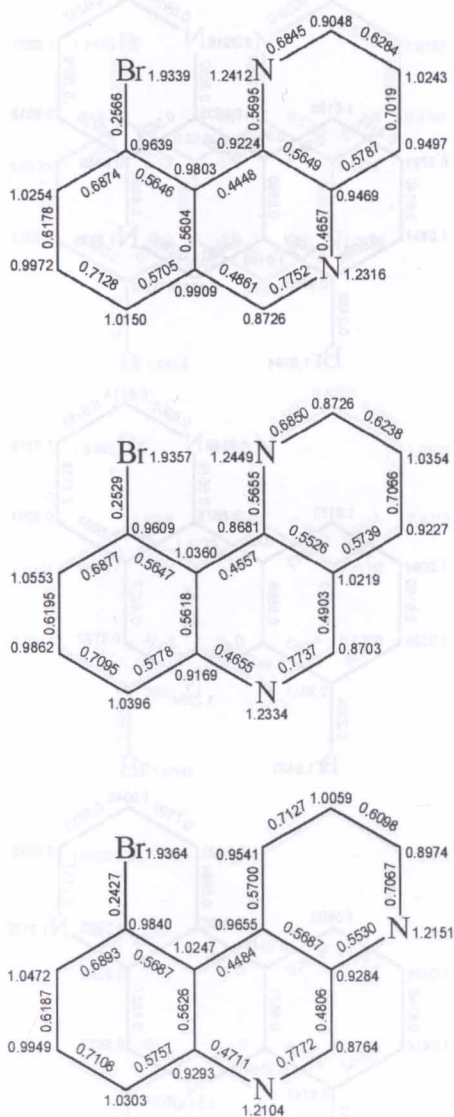
Rys. 2. Diagram molekularny 10-bromodiazafenantrenów 5, 8 i 11 (AM1 i PPP)



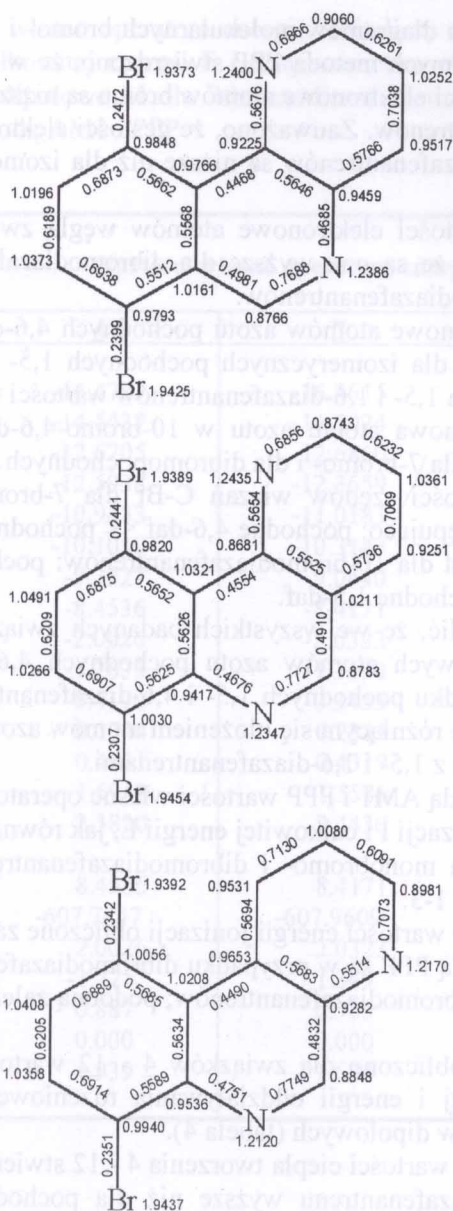
Rys. 3. Diagram molekularny dibromodiazafenantrenów 6, 9 i 12 (AM1 i PPP)



Rys. 4. Diagram molekularny 7-bromodiazafenantrenów 4, 7 i 10 (PPP)



Rys. 5. Diagram molekularny 10-bromodiazafenantrenów 5, 8 i 11 (PPP)

Rys. 6. Diagram molekularny dibromodiazafenantrenów 6, 9 i 12 (PPP)

Przy porównaniu diagramów molekularnych bromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 uzyskanych metodą PPP stwierdzono, że w pochodnych 1,5-diazafenantrenu gęstości elektronowe atomów bromu są niższe niż w pochodnych 1,6- i 4,6-diazafenantrenów. Zauważono, że gęstości elektronowe atomów bromu dla 10-bromodiazafenantrenów są niższe niż dla izomerycznych 7-bromodiazafenantrenów.

Rozpatrując gęstości elektronowe atomów węgla związanych z atomem bromu stwierdzono, że są one wyższe dla dibromodiazafenantrenów niż dla 7-bromo- i 10-bromodiazafenantrenów.

Gęstości elektronowe atomów azotu pochodnych 4,6-diazafenantrenów są wyraźnie niższe niż dla izomerycznych pochodnych 1,5- i 1,6-diazafenantrenów; dla pochodnych 1,5- i 1,6-diazafenantrenów wartości te są podobne.

Gęstość elektronowa atomu azotu w 10-bromo-4,6-diazafenantrenie jest znacznie niższa niż dla 7-bromo- i dla dibromopochodnych.

Kolejność wartości rzędów wiązań C-Br dla 7-bromodiazafenantrenów przedstawia się następująco: pochodne 4,6-daf $\ll$ pochodne 1,6-daf $<$ pochodne 1,5-daf, natomiast dla 10-bromodiazafenantrenów: pochodne 1,6-daf $<$ pochodne 4,6-daf $<$ pochodne 1,5-daf.

Należy podkreślić, że we wszystkich badanych związkach gęstości elektronowe pierścieniowych atomów azotu pochodnych 4,6-diazafenantrenu są niższe niż w przypadku pochodnych 1,5- i 4,6-diazafenantrenów, co wiąże się zapewne ze znacznie różniącym się ułożeniem atomów azotu w 4,6-diazafenantrenie w porównaniu z 1,5- i 1,6-diazafenantrenami.

Obliczone metodą AM1 i PPP wartości własne operatora energii orbitali π , wartości energii jonizacji I i całkowitej energii E , jak również wartości momentów dipolowych dla monobromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 przedstawiono w tabelach 1-3.

Stwierdzono, że wartości energii jonizacji obliczone zarówno metodą AM1 i PPP, jak też metodą PPP są w przypadku dibromodiazafenantrenów wyraźnie niższe niż dla monobromodiazafenantrenów; podobną zależność znaleziono dla całkowitej energii.

Metodą AM1 obliczono dla związków 4 - 12 wartości ciepła tworzenia energii elektronowej i energii oddziaływania rdzeniowego, oraz potencjału jonizacji i momentów dipolowych (tabela 4).

W obliczeniach wartości ciepła tworzenia 4 - 12 stwierdzono, że są one dla pochodnych 4,6-diazafenantrenu wyższe niż dla pochodnych 1,5- i 1,6-diazafenantrenów; kolejność jest następująca: 7-bromo-daf $<$ 10-bromo-daf $<$ dibromo-daf.

Porównując wartości energii elektronowej w obrębie pochodnych 1,5-, 1,6- i 4,6-diazafenantrenów, najwyższe wartości występują u bromo-4,6-diazafenantrenów; kolejność jest następująca: dibromo-daf $<$ 10-bromo-daf $<$ 7-bromo-daf.

Tabela 1. Wartości własne operatora energii orbitali π , wartości energii jonizacji I, całkowitej energii E i powinowactwa elektronowego A oraz momenty dipolowe M dla 7-bromodiazafenantrenów 4, 7 i 10 obliczone metodą AM1 i PPP

Orbital cząsteczkowy	Wartości własne operatora energii orbitali π		
	<u>4</u>	<u>7</u>	<u>10</u>
1	-16.4793	-16.4615	-16.5031
2	-14.5437	-14.5024	-14.5548
3	-12.6705	-12.6860	-12.6160
4	-12.5938	-12.3659	-12.4673
5	-10.9483	-11.0183	-11.1253
6	-10.1010	-10.3143	-10.3009
7	-9.3327	-9.0440	-8.9954
8	-8.4536	-8.4171	-8.5067
9	-2.0026	-2.0323	-2.1769
10	-1.2633	-1.3690	-1.3236
11	-0.4190	-0.3453	-0.3109
12	0.1744	0.2315	0.0773
13	0.4631	0.4319	0.4807
14	1.5958	1.5586	1.5243
15	2.3830	2.4436	2.3831
I (eV)	8.4536	8.4171	8.5067
E (eV)	-607.7447	-607.9609	-607.8188
A (eV)	2.0026	2.0323	2.1769
M(x) (D)	-1.725	1.349	0.106
M(y) (D)	0.887	0.905	-1.141
M(z) (D)	0.000	0.000	0.000
M(M) (D)	1.939	1.624	1.146

Tabela 2. Wartości własne operatora energii orbitali π , wartości energii jonizacji I, całkowitej energii E i powinowactwa elektronowego A oraz momenty dipolowe M dla 10-bromodiazafenantrenów 5, 8 i 11 obliczone metodą AM1 i PPP

Orbital cząsteczkowy	Wartości własne operatora energii orbitali π		
	<u>5</u>	<u>8</u>	<u>11</u>
1	-16.5047	-16.5040	-16.5754
2	-14.3682	-14.3748	-14.4642
3	-13.1350	-13.1522	-13.2479
4	-12.0041	-11.8441	-11.8538
5	-11.0874	-11.1789	-11.3637
6	-10.0914	-10.3465	-10.3758
7	-9.3530	-9.0476	-9.0062
8	-8.4385	-8.4825	-8.5852
9	-2.0362	-2.0623	-2.2153
10	-1.2605	-1.3675	-1.3207
11	-0.4384	-0.3628	-0.3215
12	0.1470	0.2025	0.0471
13	0.4559	0.4265	0.4619
14	1.5789	1.5327	1.4971
15	2.3628	2.4293	2.3635
I (eV)	8.4385	8.4825	8.5852
E (eV)	-615.0118	-615.0100	-615.2712
A (eV)	2.0362	2.0623	2.2153
M(x) (D)	-0.903	2.146	0.924
M(y) (D)	-0.674	-0.655	-2.690
M(z) (D)	0.000	0.000	0.000
M(M) (D)	1.127	2.244	2.845

Tabela 3. Wartości własne operatora energii orbitali π , wartości energii jonizacji I , całkowitej energii E i powinowactwa elektronowego A oraz momenty dipolowe M dla 7,10-dibromodiazafenantrenów 6, 9 i 12 obliczone metodą AM1 i PPP

Orbital cząsteczkowy	Wartości własne operatora energii orbitali π		
	<u>6</u>	<u>9</u>	<u>12</u>
1	-16.5350	-16.5075	-16.5769
2	-14.5441	-14.5313	-14.5876
3	-13.3645	-13.2394	-13.4017
4	-12.6238	-12.5866	-12.5619
5	-11.5241	-11.4242	-11.5036
6	-10.8732	-10.8640	-11.0130
7	-9.8607	-10.2000	-10.2251
8	-9.2904	-8.9833	-8.9438
9	-8.1375	-8.0554	-8.1515
10	-1.9649	-2.0038	-2.1497
11	-1.1482	-1.2789	-1.2353
12	-0.3762	-0.2936	-0.2457
13	0.2563	0.3209	0.1666
14	0.5227	0.4930	0.5260
15	1.6566	1.6084	1.5773
16	2.4374	2.5114	2.4450
I (eV)	8.1375	8.0554	8.1515
E (eV)	-727.9583	-728.1653	-728.4207
A (eV)	1.9649	2.0038	2.1497
$M(x)$ (D)	-1.550	1.532	0.291
$M(y)$ (D)	0.086	0.117	-1.902
$M(z)$ (D)	0.000	0.000	0.000
$M(M)$ (D)	1.552	1.536	1.924

Tabela 4. Wartości ciepła tworzenia energii elektronowej i energii oddziaływania rdzeniowego, oraz potencjału jonizacji i momentów dipolowych dla monobromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 obliczone metodą AM1

	<u>4</u>	<u>7</u>	<u>10</u>
Ciepło tworzenia (kcal)	107.664	107.009	167.800
Energia elektronowa(eV)	-12967.361	-12964.980	-12951.456
Energia oddziaływania rdzeniowego (eV)	10569.637	10567.227	10556.339
Potencjał jonizacji (eV)	9.069	9.004	7.928
Moment dipolowy	0.306	2.979	4.744
M _x (D)	-1.400	-1.350	1.765
M _y (D)	0.000	0.000	0.000
M _z (D)	1.433	3.271	5.062
M(M) (D)			
	<u>5</u>	<u>8</u>	<u>11</u>
Ciepło tworzenia (kcal)	114.973	114.737	177.321
Energia elektronowa(eV)	-13100.606	-13100.273	-13083.829
Energia oddziaływania rdzeniowego (eV)	10703.198	10702.855	10689.125
Potencjał jonizacji (eV)	8.977	8.979	7.253
Moment dipolowy	-0.855	1.822	3.577
M _x (D)	0.538	0.591	3.602
M _y (D)	0.000	0.000	0.000
M _z (D)	1.010	1.915	5.077
M(M) (D)			
	<u>6</u>	<u>9</u>	<u>12</u>
Ciepło tworzenia (kcal)	122.688	121.669	183.914
Energia elektronowa(eV)	-14747.305	-14744.701	-14727.733
Energia oddziaływania rdzeniowego (eV)	12010.414	12007.765	11993.496
Potencjał jonizacji (eV)	9.088	9.033	7.392
Moment dipolowy	0.083	2.764	4.544
M _x (D)	-0.509	-0.391	2.576
M _y (D)	0.000	0.000	0.000
M _z (D)	0.516	2.792	5.224
M(M) (D)			

W obliczeniach energii oddziaływania rdzeniowego zauważono, że wartości te są dla pochodnych 4,6-diazafenantrenu niższe niż dla pochodnych 1,5- i 1,6-diazafenantrenów: kolejność ich przedstawia się: 7-bromo-daf < 10-bromo-daf << dibromo-daf.

Potencjał jonizacji dla pochodnych 4,6-diazafenantrenu jest niższy niż dla pochodnych 1,5- i 1,6-diazafenantrenów; kolejność tych wartości jest na ogół następująca: 10-bromo-daf << dibromo-daf < 7-bromo-daf.

Dla bromodiazafenantrenów 4 - 12 opierając się na zoptymalizowanej metodą AM1 geometrii cząsteczek, obliczono metodą PPP liczby falowe $\bar{\nu}$ i wartości siły oscylatora w przybliżeniu długości dipola $f(L)$ i szybkości dipola $f(V)$. W celu porównania danych doświadczalnych z obliczonymi stosowano wartości siły oscylatora w przybliżeniu długości dipola.

Dla bromodiazafenantrenów 4 - 12 obliczone metodą AM1 i PPP liczby falowe i wartości siły oscylatora w przybliżeniu długości dipola podano w tabeli 5.

Na rysunku 7 przedstawiono doświadczalne i obliczone widma UV mono- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12, a w tabeli 6 podano obliczone i doświadczalne wartości widm UV dla pasm α , p i β tych związków.

Korelacje doświadczalnych i obliczonych wartości liczb falowych związków 4 - 12 podano na rysunku 8, a korelacje doświadczalnych i obliczonych wartości liczb falowych monobromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 i odpowiednich diazafenantrenów 1 - 3 na rysunku 9.

We wszystkich badanych zależnościach stwierdzono wysoki współczynnik korelacji, $r > 0,98$; wyższych wartości współczynnika korelacji nie udało się uzyskać, ponieważ rozpatrywane związki stanowią układy o dużych cząsteczkach, co w istotny sposób utrudnia obliczenia [21].

Rozważając bromodiazafenantreny 4 - 12, zauważono, że zarówno w obliczeniach metodą AM1 i PPP, jak też jedynie metodą PPP, najlepsze korelacje doświadczalnych i obliczonych liczb falowych uzyskano dla 10-bromo- i dibromodiazafenantrenów.

W korelacjach doświadczalnych i obliczonych liczb falowych rozpatrywanych pochodnych 4 - 12 i odpowiednich diazafenantrenów dla wszystkich monobromodiazafenantrenów i dla dibromodiazafenantrenów w przypadku obliczeń metodą AM1 i PPP oraz dla 10-bromodiazafenantrenów i dibromodiazafenantrenów w przypadku obliczeń metodą PPP uzyskano w równaniu prostej $a > 0$ i $b < 0$; przy wyższych wartościach $\bar{\nu}$ ma miejsce zależność $\bar{\nu}_{obl.} > \bar{\nu}_{dośw.}$, natomiast przy niższych wartościach ($\bar{\nu} < 20$) występuje zależność $\bar{\nu}_{obl.} < \bar{\nu}_{dośw.}$

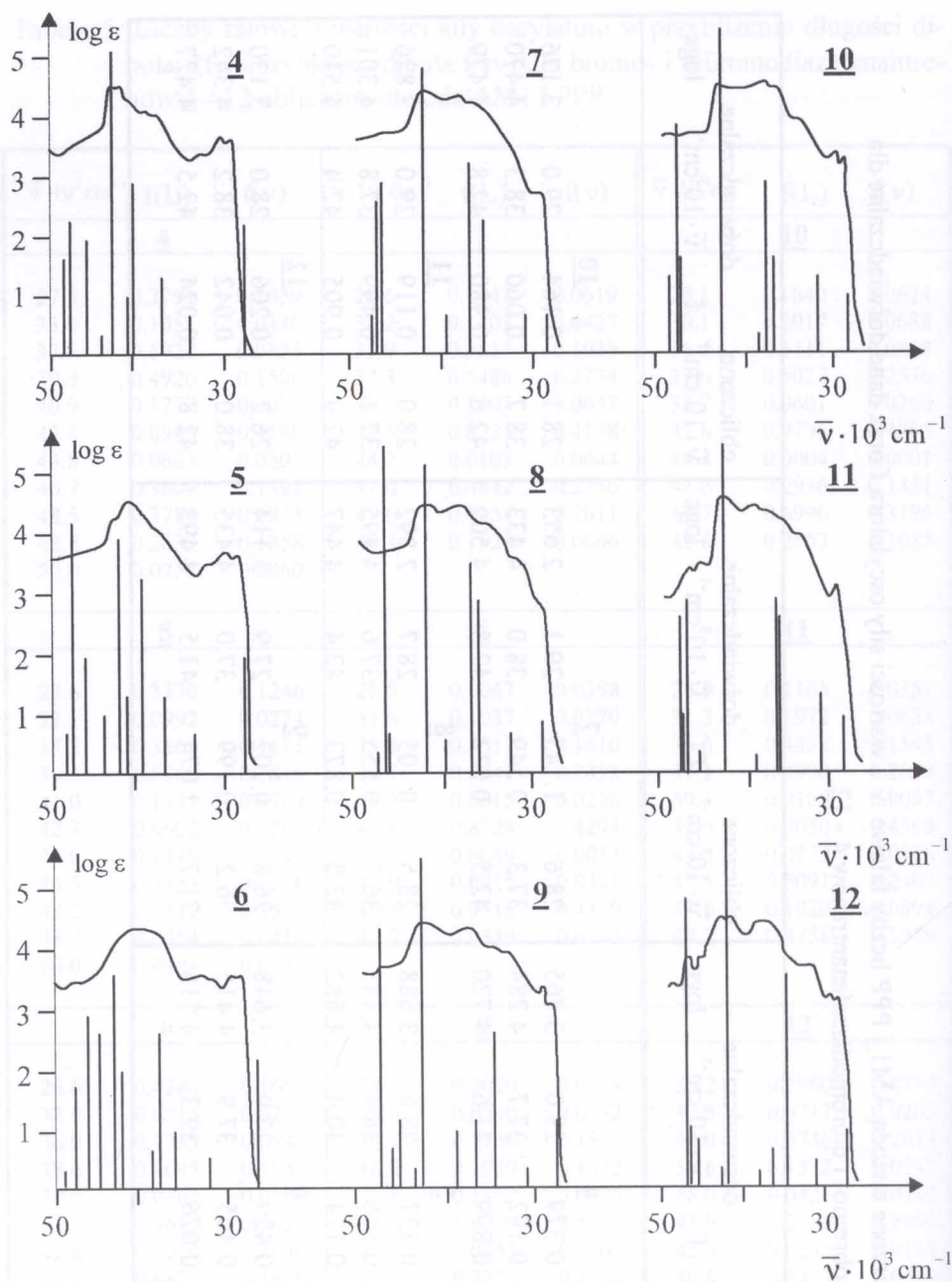
Obliczenia metodą AM1 i PPP przeprowadzono stosując programy [22-24]; widma UV wykonano w roztworze 1,2-dichloroetanu.

Tabela 5. Liczby falowe i wartości siły oscylatora w przybliżeniu długości dipola $f(L)$ i szybkości dipola $f(v)$ dla bromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 obliczone metodą AM1 i PPP

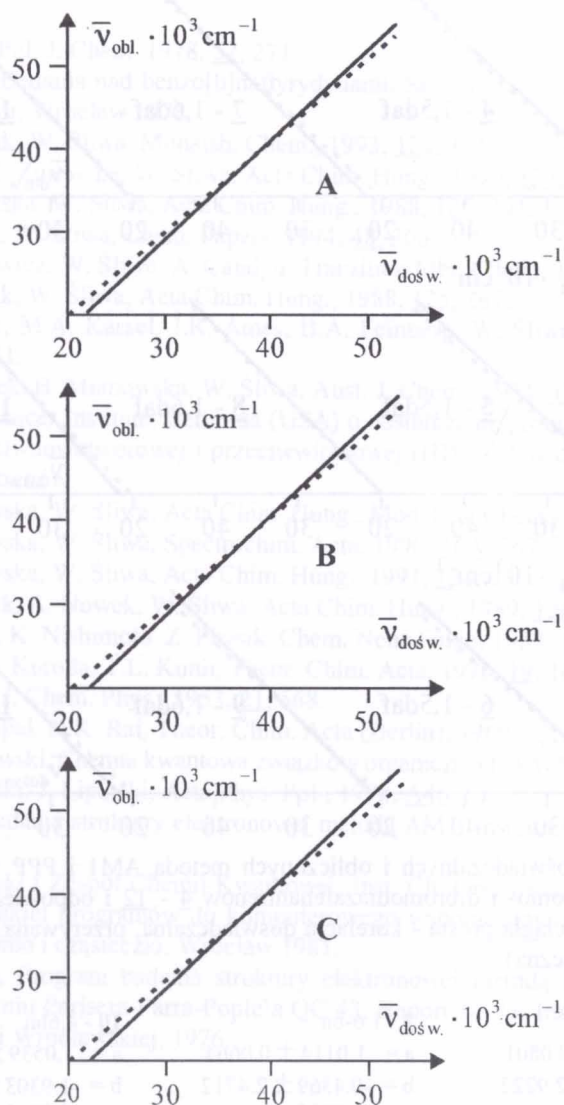
$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f(L)$	$f(v)$	$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f(L)$	$f(v)$	$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f(L)$	$f(v)$
<u>4</u>			<u>7</u>			<u>10</u>		
27.9	0.3791	0.1559	28.6	0.1447	0.0619	28.1	0.1640	0.0624
33.0	0.1051	0.0340	31.2	0.1402	0.0427	30.1	0.2017	0.0688
37.3	0.1923	0.0853	35.9	0.3613	0.1035	36.4	0.3111	0.0838
39.9	0.4926	0.1506	37.3	0.5486	0.2774	37.6	0.5027	0.2576
40.9	0.1777	0.0977	39.7	0.1403	0.0647	38.7	0.0601	0.0260
42.6	0.8985	0.4186	42.5	0.8224	0.4138	42.6	0.9796	0.4865
43.8	0.0603	0.0302	44.7	0.0103	0.0044	44.4	0.0004	0.0001
46.7	0.3604	0.1398	47.0	0.4842	0.2156	47.6	0.2936	0.1431
48.5	0.3784	0.1873	47.6	0.4154	0.2011	47.7	0.6996	0.3196
48.8	0.2633	0.1358	48.3	0.1529	0.0666	48.6	0.2652	0.1085
50.0	0.0258	0.0060						
<u>5</u>			<u>8</u>			<u>11</u>		
27.6	0.3370	0.1246	28.5	0.1047	0.0398	28.0	0.1185	0.0351
33.1	0.0992	0.0274	31.6	0.1037	0.0270	31.3	0.1972	0.0633
37.2	0.3267	0.1111	35.9	0.4517	0.1510	36.6	0.4432	0.1545
39.5	0.5062	0.1816	36.7	0.5547	0.2823	37.1	0.4990	0.2609
41.0	0.1741	0.0769	39.9	0.0615	0.0226	39.1	0.0189	0.0037
42.3	0.6922	0.3269	42.8	0.8728	0.4294	42.9	0.9050	0.4364
44.0	0.1440	0.0644	45.0	0.0089	0.0033	44.8	0.0273	0.0126
46.5	0.3453	0.1248	47.0	0.0917	0.0441	47.5	0.5091	0.2403
48.2	0.7311	0.3573	47.4	0.9316	0.4359	47.8	0.1820	0.0894
48.7	0.0854	0.0419	47.9	0.0339	0.0100	48.2	0.4758	0.1959
50.0	0.0484	0.0137						
<u>6</u>			<u>9</u>			<u>12</u>		
26.6	0.4286	0.1682	26.8	0.2020	0.0778	26.2	0.2060	0.0713
32.0	0.0715	0.0217	29.9	0.0540	0.0132	30.0	0.0717	0.0202
36.9	0.1753	0.0946	34.7	0.4750	0.1571	35.0	0.5736	0.2073
38.6	0.4645	0.1647	36.2	0.1989	0.1012	36.6	0.1372	0.0747
39.5	0.0762	0.0176	38.8	0.1462	0.0676	38.0	0.0421	0.0169
42.3	0.3617	0.1627	41.7	1.0739	0.5361	41.9	1.2185	0.5957
42.8	0.6210	0.3036	43.0	0.0357	0.0203	42.8	0.0235	0.0141
46.1	0.4824	0.1820	46.0	0.2251	0.1067	46.6	0.1231	0.0596
47.2	0.5053	0.2579	46.5	0.1127	0.0481	47.1	0.1523	0.0662
48.4	0.2852	0.1328	47.6	0.7386	0.3410	47.7	0.8844	0.4030
49.4	0.0455	0.0201	50.0	0.3351	0.1256			

Tabela 6. Obliczone metodą AM1 i PPP liczby falowe $\bar{\nu}$ i wartości siły oscylatora f oraz dane doświadczalne dla monobromo- i dibromodiazaafenantrenów 4 - 12

obliczone					doświadczalne					obliczone					doświadczalne					obliczone					doświadczalne															
$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$					f					$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$					f					$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$					f					$\bar{\nu} \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$					f					
					log ϵ										log ϵ										log ϵ										log ϵ					
α p β	<u>4</u>				27.9	0.379	29.0	3.765	28.6	1.145	29.1	2.653	28.1	0.164	29.0	3.176	37.3	0.192	37.7	4.284	37.3	0.549	38.0	4.433	38.7	0.060	38.3	4.470	42.6	0.899	41.6	4.720	42.5	0.822	42.5	4.509	42.6	0.980	42.8	4.479
	<u>5</u>				27.6	0.337	28.6	3.688	28.5	0.105	28.7	2.892	28.0	0.119	29.0	2.826	39.5	0.506	38.4	4.483	36.7	0.555	37.6	4.495	37.1	0.499	37.8	4.301	41.0	0.174	40.4	4.682	42.8	0.873	42.4	4.447	42.9	0.905	42.4	4.510
	<u>6</u>				26.6	0.429	27.9	3.648	26.8	0.202	27.9	3.114	26.2	0.206	28.0	3.130	38.6	0.465	37.9	4.415	36.2	0.199	37.0	4.435	38.0	0.042	38.2	4.342	39.5	0.076	39.3	4.515	71.7	1.074	41.5	4.493	42.8	0.024	42.5	4.427
α p β	<u>7</u>				27.9	0.379	29.0	3.765	28.6	1.145	29.1	2.653	28.1	0.164	29.0	3.176	37.3	0.192	37.7	4.284	37.3	0.549	38.0	4.433	38.7	0.060	38.3	4.470	42.6	0.899	41.6	4.720	42.5	0.822	42.5	4.509	42.6	0.980	42.8	4.479
	<u>8</u>				27.6	0.337	28.6	3.688	28.5	0.105	28.7	2.892	28.0	0.119	29.0	2.826	39.5	0.506	38.4	4.483	36.7	0.555	37.6	4.495	37.1	0.499	37.8	4.301	41.0	0.174	40.4	4.682	42.8	0.873	42.4	4.447	42.9	0.905	42.4	4.510
	<u>9</u>				26.6	0.429	27.9	3.648	26.8	0.202	27.9	3.114	26.2	0.206	28.0	3.130	38.6	0.465	37.9	4.415	36.2	0.199	37.0	4.435	38.0	0.042	38.2	4.342	39.5	0.076	39.3	4.515	71.7	1.074	41.5	4.493	42.8	0.024	42.5	4.427
α p β	<u>10</u>				27.9	0.379	29.0	3.765	28.6	1.145	29.1	2.653	28.1	0.164	29.0	3.176	37.3	0.192	37.7	4.284	37.3	0.549	38.0	4.433	38.7	0.060	38.3	4.470	42.6	0.899	41.6	4.720	42.5	0.822	42.5	4.509	42.6	0.980	42.8	4.479
	<u>11</u>				27.6	0.337	28.6	3.688	28.5	0.105	28.7	2.892	28.0	0.119	29.0	2.826	39.5	0.506	38.4	4.483	36.7	0.555	37.6	4.495	37.1	0.499	37.8	4.301	41.0	0.174	40.4	4.682	42.8	0.873	42.4	4.447	42.9	0.905	42.4	4.510
	<u>12</u>				26.6	0.429	27.9	3.648	26.8	0.202	27.9	3.114	26.2	0.206	28.0	3.130	38.6	0.465	37.9	4.415	36.2	0.199	37.0	4.435	38.0	0.042	38.2	4.342	39.5	0.076	39.3	4.515	71.7	1.074	41.5	4.493	42.8	0.024	42.5	4.427



Rys. 7. Doświadczalne i obliczone metodą AM1 i PPP widma UV bromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12

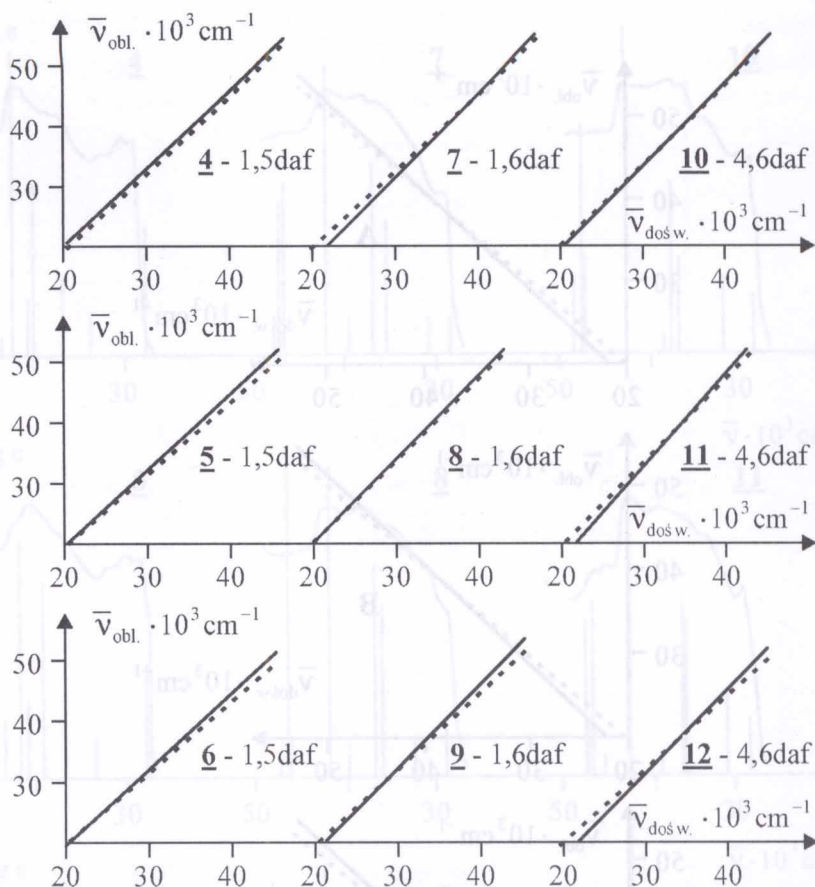


Rys. 8. Korelacja doświadczalnych i obliczonych metodą AM1 i PPP wartości liczb falowych bromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 (ciągła prosta - korelacja doświadczalna, przerywana prosta - korelacja teoretyczna)

A - dla 4, 7 i 10: $a = 1.0783 \pm 0.0304$; $b = -3.1198 \pm 1.1221$; $r = 0.9972$

B - dla 5, 8 i 11: $a = 1.0904 \pm 0.0396$; $b = -3.3997 \pm 1.4469$; $r = 0.9954$

C - dla 6, 9 i 12: $a = 1.1258 \pm 0.0259$; $b = -4.8978 \pm 0.9320$; $r = 0.9982$



Rys. 9. Korelacja doświadczalnych i obliczonych metodą AM1 i PPP wartości liczb falowych bromo- i dibromodiazafenantrenów 4 - 12 i odpowiednich diazafenantrenów (ciąga prosta - korelacja doświadczalna, przerywana prosta - korelacja teoretyczna):

4 - 1,5-bn

$a = 1.0228 \pm 0.0801$
 $b = -0.5054 \pm 2.9222$
 $r = 0.9880$

5 - 1,5-bn

$a = 1.0257 \pm 0.739$
 $b = -0.4067 \pm 2.6847$
 $r = 0.9898$

6 - 1,5-bn

$a = 1.0284 \pm 0.0789$
 $b = -0.6742 \pm 2.8355$
 $r = 0.9881$

7 - 1,6-bn

$a = 1.0114 \pm 0.0664$
 $b = -0.4369 \pm 2.4712$
 $r = 0.9915$

8 - 1,6-bn

$a = 1.0123 \pm 0.679$
 $b = -0.3818 \pm 2.5182$
 $r = 0.9911$

9 - 1,6-bn

$a = 1.0460 \pm 0.0714$
 $b = -1.7656 \pm 2.6214$
 $r = 0.9908$

10 - 4,6bn

$a = 1.0539 \pm 0.692$
 $b = -1.9303 \pm 2.5743$
 $r = 0.9915$

11 - 4,6-bn

$a = 1.0729 \pm 0.727$
 $b = -2.7005 \pm 2.6943$
 $r = 0.9909$

12 - 4,6-bn

$a = 1.1000 \pm 0.0731$
 $b = -3.7688 \pm 2.7067$
 $r = 0.9913$

LITERATURA

1. W. Śliwa, Pol. J. Chem. 1978, 52, 271.
2. W. Śliwa, Badania nad benzo[h]naftyrydynami; Ser. Stud. i Mat. 13/8, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1978.
3. G. Matusiak, W. Śliwa, Monatsh. Chem., 1993, 124, 161.
4. T. Girek, T. Zujewska, W. Śliwa, Acta Chim. Hung., 1990, 127, 711.
5. B. Bachowska, W. Śliwa, Acta Chim. Hung., 1988, 125, 491.
6. A. Gaudyn, W. Śliwa, Chem. Papers, 1994, 48, 306.
7. N. Zelichowicz, W. Śliwa, A. Gaudyn, Transition Met. Chem., 1987, 12, 423.
8. G. Matusiak, W. Śliwa, Acta Chim. Hung., 1988, 125, 267.
9. P. Kovacic, M.A. Kassel, J.R. Ames, B.A. Feinberg, W. Śliwa, J. Biopharm. Sci., 1990, 1, 331.
10. L. Chrząstek, B. Mianowska, W. Śliwa, Aust. J. Chem., 1994, 47, 2129.
11. 8 ofert z Cancer Institute, Bethesda (USA) o dostarczenie próbek do badania aktywności przeciwnowotworowej i przeciwwirusowej (HIV) cykloadduktów pochodnych diazafenantrenów.
12. B. Mianowska, W. Śliwa, Acta Chim. Hung., Models in Chem., 1994, 131, 761.
13. B. Mianowska, W. Śliwa, Spectrochim. Acta, 1990, 46A, 767.
14. B. Mianowska, W. Śliwa, Acta Chim. Hung., 1991, 128, 93.
15. G. Matusiak, A. Nowek, W. Śliwa, Acta Chim. Hung., 1989, 126, 187.
16. N. Mataga, K. Nishimoto, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 1957, 13, 140.
17. T. Ohta, H. Kuroda, T.L. Kunii, Theor. Chim. Acta, 1970, 19, 167.
18. R. Pariser, J. Chem. Phys., 1953, 21, 568.
19. C.I. Khetrpal, D.K. Rai, Theor. Chim. Acta (Berlin), 1969, 13, 308.
20. A. Gołębiowski, Chemia kwantowa związków organicznych, PWN, Warszawa 1973.
21. H. Chojnacki, J. Lipiński, Acta Phys. Pol., 1974, A46, 61.
22. Program badania struktury elektronowej metodą AM1, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski.
23. H. Chojnacki i Zespół Chemii Kwantowej, Inst. Ch. Org. i Fiz. Politechniki Wrocławskiej, Pakiet programów do komputerowego wspomagania dydaktyki z zakresu budowy atomu i cząsteczki, Wrocław 1981.
24. J. Lipiński, Program badania struktury elektronowej metodą MO ICAO SCF CI w przybliżeniu Parisera-Parra-Pople'a QC 43; Raport Nr 74, Instytut Ch. Org. i Fiz. Politechniki Wrocławskiej, 1976.

Wanda Śliwa
Barbara Mianowska

The AM1/PPP study of electronic structure of 1,5-, 1,6- and 4,6-diazaphenanthrene bromo derivatives

Abstract: The electronic structure of six bromo- 1,5-, 1,6- and 4,6-diazaphenanthrenes and three dibromodiazaphenanthrenes has been calculated by SCF CI PPP method, with the use of AM1 method for the geometry optimization. Molecular diagrams as well as calculated wave number and oscillator strength values are given. Good correlations of calculated and experimental UV spectroscopy data were found.