

Elektronenstruktur aromatischer Amine: Photoelektron-Spektren von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin, 5-Methyl-10-phenyl-5,10-dihydrophenazin, Phenoxazin und Phenothiazin

H. Jochen Haink und J. Robert Huber*

Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, D-7750 Konstanz, Postfach 733

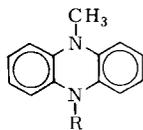
Eingegangen am 26. September 1974

Die Photoelektron-Spektren der Titelverbindungen 1–4 wurden gemessen. Eine Zuordnung der Ionisationspotentiale wird aufgrund eines LCMO-Modells und CNDO/2-Rechnungen vorgenommen. Aus dem Anstieg der Bande der ersten Ionisation wird eine Diskussion der Molekülgeometrien abgeleitet.

Electronic Structure of Aromatic Amines: Photoelectron Spectra of 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazine, 5-Methyl-10-phenyl-5,10-dihydrophenazine, Phenoxazine, and Phenothiazine

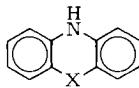
The photoelectron spectra of the title compounds 1–4 have been measured, and the lower ionization potentials have been assigned on the basis of a CNDO calculation. The slope of the onset of the first band in the spectra is related to the geometry of the molecule.

Die Stickstoffheteroaromaten Phenoxazin (3), Phenothiazin (4) und Derivate des Dihydrophenazins (1, 2) sind als gute Elektronendonatoren bekannt. Sie bilden leicht Charge-transfer-Komplexe^{1,2)} und photoionisieren in Lösungen sehr leicht. In alkoholischer Lösung bilden 1, 3 und 4 schon bei Bestrahlung mit Licht der Energie ≈ 3.5 eV die entsprechenden Kationenradikale³⁾. Der Mechanismus dieses Photoionisationsprozesses ist, obwohl in Photochemie und Photobiologie von Wichtigkeit, noch weitgehend ungeklärt. Im Rahmen unserer Untersuchung der Photoionisationsprozesse von Stickstoffheteroaromaten in Lösung haben wir auch die Photoelektronen (PE)-Spektren einiger dieser Verbindungen gemessen und berichten hier über diese Resultate.



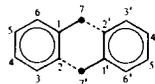
1: R = CH₃

2: R = C₆H₅



3: X = O

4: X = S



1a

¹⁾ R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, S. 358, Academic Press, New York 1969.

²⁾ N. Winograd und T. Kuwana, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4343 (1971).

³⁾ G. N. Lewis und J. Bigeleisen, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2419 (1943); D. Gegion, J. R. Huber und K. Weiss, *ebenda* **92**, 5058 (1970); J. W. Clark-Lewis und K. Moody, *Aust. J. Chem.* **24**, 2593 (1971).

Ergebnisse

Die PE-Spektren zeigt Abb. 1. Die Tab. enthält die experimentell erhaltenen Ionisationspotentiale IP (exp) und die Ergebnisse der MO-Rechnungen sowie die von uns getroffene Zuordnung. Die MO-Rechnungen wurden mit einem leicht modifizierten CNDO/2-Programm durchgeführt (Parametrisierung von *Del Bene* und *Jaffé*⁴⁾, γ -Integral-Näherung von *Weiss*⁵⁾). Dieses Programm bewährte sich nicht nur zur Deutung der Absorptionsspektren größerer Moleküle⁵⁾, sondern es erwies sich auch als sehr brauchbar bei der Interpretation von PE-Spektren⁶⁾. Für **2** wurde keine Rechnung durchgeführt. Für **1** und **4** wurden nicht-planare Geometrien verwendet (s. u.). Diese Modellrechnungen ergeben jedoch eine zu kleine Aufspaltung zwischen σ - und π -Eigenwerten. Aufgrund unserer früheren Erfahrung mit PE-Spektren aromatischer Amine⁶⁾ korrigierten wir deshalb die π -Niveaus um -1.5 eV. Die so korrigierten Werte sind als IP_c(calc) bezeichnet. Auf der Basis von *Koopmans* Theorem ergaben die CNDO/2-Rechnungen die in der Tab. unter IP(calc) und IP_c(calc) aufgeführten Werte.

Tab. Experimentell erhaltene und berechnete Ionisationspotentiale (s. Text)
Die den Zuordnungen zugrundeliegenden Symmetrien sind: 1 C_{2v}, 2–4 C_s

Molekül	IP(calc) eV	IP _c (calc) eV	IP(exp) eV	Zuordnung/Bezeichnung	
1	8.40	6.90	6.57	a ₁	π_8
	9.77	8.27	8.00	b ₁	π_7
	10.06	8.56	8.83	b ₂	π_6
	10.46	8.96	9.00	a ₂	π_5
	12.12	10.62	10.27	a ₁	π_4
	12.61	11.11	10.75	b ₁	π_3
	12.46	12.46	11.65	—	σ_1
2			6.43	a'	π_{11}
			7.90	a'	π_{10}
			8.72	a''	π_9
			8.97		π_8
			9.32		π_7
			9.54		π_6
			10.43	a'	π_5
		10.82	a'	π_4	
3	8.61	7.11	7.23	a'	π_8
	9.98	8.48	8.57	a'	π_7
	10.53	9.03	9.30	a''	π_6
	10.62	9.12	9.54	a''	π_5
	13.09	11.59	10.87	a'	π_4
	12.35	12.35	11.50	—	σ_1
4	9.04	7.54	7.31	a'	π_8
	9.98	8.48	8.41	a'	π_7
	10.33	8.83	9.25	a''	π_6
	10.59	9.09	9.44	a''	π_5
	11.64	10.14	10.43	a'	π_4
	10.83	10.83	11.19	—	σ_1

⁴⁾ J. *Del Bene* und H. H. *Jaffé*, J. Chem. Phys. **48**, 1807 (1968).

⁵⁾ J. R. *Huber* und J. E. *Adams*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 217 (1974).

⁶⁾ J. E. *Adams*, H. J. *Haink* und J. R. *Huber*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 436 (1974).

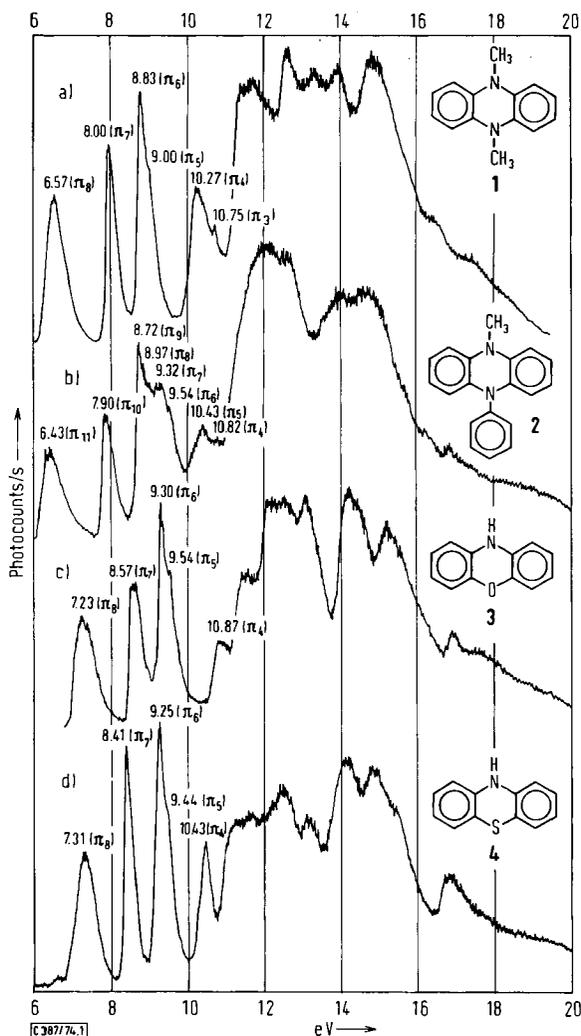


Abb. 1. He I-Photoelektron-Spektren aromatischer Amine
 a) 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (1), b) 5-Methyl-10-phenyl-5,10-dihydrophenazin (2),
 c) Phenoxazin (3), d) Phenothiazin (4)

Diskussion

Die vier Amine 1–4 enthalten jeweils zwei Heteroatome, die symmetrisch im Molekül eingebaut sind. Es soll versucht werden, die Spektren durch Vergleich mit denen einfacher Amine zu interpretieren. In Anlehnung an das in l. c.⁷⁾ verwendete „Exciton“-Modell⁸⁾

⁷⁾ J. V. Morris, U. Brühlmann, O. Serafimov und J. R. Huber, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 1348 (1974).

⁸⁾ W. T. Simpson und D. L. Peterson, J. Chem. Phys. 26, 588 (1957); M. Kasha, H. R. Rawls und M. A. El-Bayoumi, Pure Appl. Chem. 11, 371 (1964).

bietet sich an, **1** formal in zwei *N*-Methylanilin-Hälften zu zerlegen (**1a**). Die ersten drei IP im Methylanilin werden den Ionisationen aus den Niveaus $1\pi b_1$, $2\pi a_2$ und $3\pi b_1$ zugeordnet⁹⁾. Aus Gründen der Symmetrie wird durch die Kopplung der zwei Methylaniline zu **1** die Energie von Orbitalen der Symmetrie πa_2 nicht verändert, während man zunächst erwartet, daß die Orbitale der Symmetrie πb_1 symmetrisch aufspalten. Der Vergleich mit dem PE-Spektrum von **1** zeigt, daß tatsächlich bei ca. 9 eV eine starke Bande mit einer Schulter auftritt, die Ionisationen aus Orbitalen entsprechen, die eine hohe Elektronendichte in den Phenylringen aufweisen (πb_2 und πa_2). Die Elektronen sind in diesen Orbitalen ähnlich gebunden wie im Orbital $2\pi a_2$ des Methylanilins, was sich in dem fast gleichen IP = 9.08 eV widerspiegelt⁹⁾. Davor und danach beobachtet man je zwei weitere Banden vor dem σ -Anstieg bei ca. 11 eV, die jedoch nicht symmetrisch zu den IP = 7.76 und 10.33 eV im Methylanilin aufgespalten sind. Um die asymmetrische Aufspaltung zu verstehen, haben wir eine Störungsrechnung 1. Ordnung durchgeführt¹⁰⁾, die einer Kopplung von zwei Methylanilin-Molekülen zu **1** entspricht. Die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Zentren 2 und 7' bzw. 7 und 2' (**1a**) wurden mit Hilfe der HMO-Koeffizienten für Methylanilin berechnet. Dabei wurden nur die beiden obersten, besetzten Orbitale der Symmetrie b_1 berücksichtigt. Die resultierende 4×4 -Matrix wurde diagonalisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Eine analoge Rechnung wurde ausgehend von den HMO-Orbitalen des Anilins und des Phenols für **3** durchgeführt. Wie Abb. 2 zeigt, wird tatsächlich eine nicht symmetrische Aufspaltung der Orbitale erhalten. Vor allem ist die Aufspaltung bei den beiden Orbitalen $4\pi a_1$ und

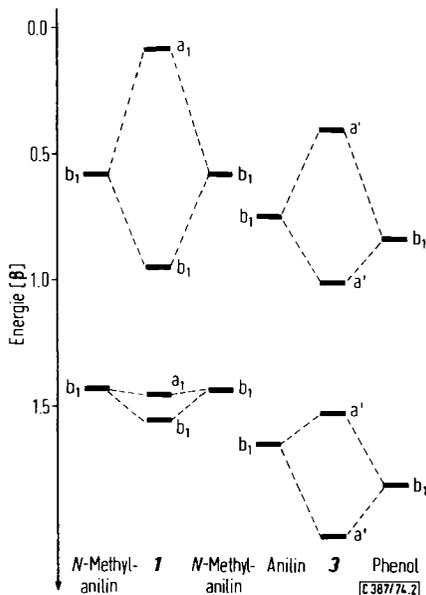


Abb. 2. Ergebnisse der LCMO-Störungsrechnung für **1** und **3**

⁹⁾ J. P. Maier und D. W. Turner, J. C. S. Faraday II **69**, 521 (1972).

¹⁰⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

$3\pi b_1$ wesentlich geringer als die Aufspaltung der beiden ersten Orbitale, was mit dem Experiment gut übereinstimmt. Das erste IP von **3** sollte nach unserer Rechnung bei höheren Energien liegen, und in Folge der größeren Aufspaltung der Orbitale $4\pi a_1$ und $3\pi b_1$ wird $3\pi b_1$ vermutlich im Gebiet der σ -Ionisationspotentiale liegen. Auch diese Annahmen werden anscheinend durch das Experiment gerechtfertigt. Die sich aus diesem einfachen Modell ergebende Zuordnung ist ebenfalls in der Tab. enthalten, sie stimmt mit den Ergebnissen der CNDO/2-Rechnungen überein.

Ein wesentlicher Nachteil dieses einfachen Verfahrens besteht darin, daß nur planare Geometrien berücksichtigt werden können. Dadurch kann keine Aufspaltung zwischen den Orbitalen der Symmetrie a_2 untereinander und keine Mischung von Orbitalen verschiedener Symmetrie erfolgen. Bei den CNDO/2-Rechnungen wurden hingegen nicht-planare Geometrien berücksichtigt. Die für **1** angenommene Geometrie ist in Abb. 3

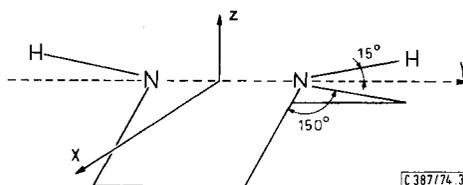


Abb. 3. Geometrie von 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazin (**1**); verwendet für die CNDO/2-Rechnung

dargestellt. Für **3** haben wir eine planare Geometrie verwendet, während bei **4** – entsprechend den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse¹¹⁾ – das Schwefelatom um 0.18 Å aus der Molekülebene herausgehoben wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tab. zusammengestellt. In groben Zügen wird von den CNDO/2-Rechnungen der erste Teil der Spektren richtig wiedergegeben. Bei einzelnen π -Niveaus werden jedoch Abweichungen bis 0.5 eV beobachtet. Dafür lassen sich drei Gründe nennen, die in erster Linie dafür verantwortlich sein dürften:

1. Das Programm wurde für die Reproduktion von UV-Spektren parametrisiert und nicht für den Grundzustand.

2. Die wahre Geometrie der Amine in der Gasphase ist nicht bekannt, es können Abweichungen gegenüber der Kristallstruktur auftreten.

3. Für die Berechnung von **4** wurden keine d-Orbitale berücksichtigt. Von diesen Rechnungen darf daher erwartet werden, daß sie nur ungefähre Ergebnisse liefern. In allen Fällen ist das erste IP nach den Rechnungen eine Ionisation aus einem Orbital mit hoher Elektronendichte an den Heteroatomen. Diese Ionisation entspricht der ersten Bande in den Spektren von Carbazol, Acridan und Diphenylamin⁶⁾.

Die Molekülgeometrie spielt bei aromatischen Aminen in Lösungen eine sehr wichtige Rolle, beeinflusst sie doch das Absorptions-, das Emissions- sowie das photochemische Verhalten dieser Verbindungen^{5, 7, 12)}. Wie wir früher gezeigt haben, können auch aus den PE-Spektren von Carbazol, Acridan, 10,11-Dihydro-5H-dibenz[*b,f*]azepin („Imino-

¹¹⁾ J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe und H. C. Freeman, Chem. Commun. 1968, 1656.

¹²⁾ J. E. Adams, W. W. Mantulin und J. R. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5477 (1973).

bibenzyl¹³⁾ und Diphenylamin Hinweise dafür abgeleitet werden, daß in der genannten Reihenfolge die Planarität der Moleküle abnimmt⁶⁾. *Boschi, Clar und Schmidt*¹³⁾ konnten in einer umfassenden Arbeit über die PE-Spektren kondensierter Aromaten zeigen, daß die Form einer Bande über die Geometrie eines Moleküls Auskunft geben kann. Unsere Spektren lassen ähnliche Schlüsse zu. Dazu haben wir die Bande der ersten Ionisationen der Verbindungen Carbazol, Acridan, Diphenylamin und 1–4 übereinander gezeichnet (Abb. 4). Der Anstieg der Banden ist durch eine gestrichelte Linie ver-

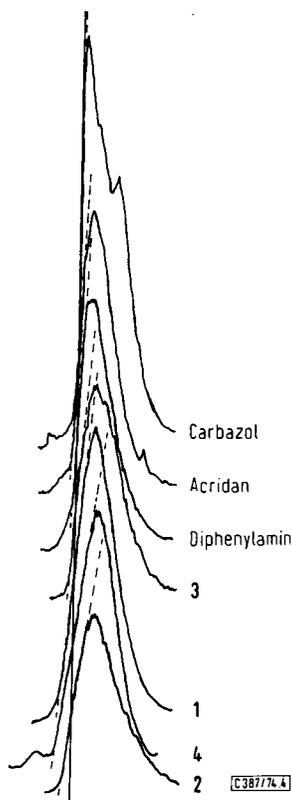


Abb. 4. Vergleich der ersten Ionisationsbanden der Photoelektron-Spektren aromatischer Amine

deutlich. Man erkennt unschwer, daß Carbazol, ein Molekül mit einer planaren Geometrie, den steilsten Anstieg aufweist, und daß die Steigungen in der Reihenfolge Carbazol, Acridan, Diphenylamin, 3, 1, 4, 2 abnehmen. Nimmt man an, daß der Anstieg der Bande im Carbazol durch die Steilheit der 0-0-Bande gegeben ist, so lassen sich im wesentlichen drei Gründe für einen flacheren Anstieg nennen:

1. Die 0-0-Bande verliert zugunsten höherer Anregungen der gleichen Schwingung an Intensität.
2. Die 0-0-Bande verliert zugunsten anderer Normalschwingungen an Intensität, und
3. es werden Schwingungen niedriger Frequenz (z. B. Knickschwingungen) ange-

¹³⁾ R. Boschi, E. Clar und W. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **60**, 4407 (1974).

regt, die zu relativ starken „hot bands“ Anlaß geben. Aus diesen Prämissen können die folgenden Schlüsse gezogen werden: 1. Der Grundzustand des Ions ist gegenüber dem Grundzustand des neutralen Moleküls entlang der betreffenden Koordinate stark verändert; dem Übergang folgt also eine Geometrieänderung längs dieser Koordinate. 2. Das Molekül läßt entweder schon im Grundzustand oder aber infolge der Ionisation weitere intensive Schwingungen zu. Das ist besonders dann der Fall, wenn viele niederenergetische Schwingungen angeregt werden oder eine flexible, nicht-planare Struktur vorliegt. 3. Starke hot bands treten immer dann auf, wenn beim Übergang zum Ion diese Schwingung angeregt werden kann. Das gilt z. B. für Knickschwingungen, wenn die Gleichgewichtslage des Ions gegenüber der des Grundzustands geknickt ist bzw. umgekehrt^{13, 14)}. Wir können deshalb das Abflachen des Anstiegs der Bandenkanten vom Carbazol zu **2** mit Vorsicht so interpretieren, daß diejenigen Moleküle, bei denen die erste Ionisationsbande einen langsamen Anstieg aufweist, leichter knicken bzw. auch im Grundzustand schon geknickt sind und auch bei der einfachen Elektronenanregung leicht in den geknickten Zustand übergehen. Dies wird aufgrund spektroskopischer Befunde in den Absorptions- und Emissionsspektren von **1**⁷⁾ und **3**¹⁵⁾ bestätigt.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Wir danken Prof. E. Heilbronner, Basel, für die Erlaubnis, sein Photoelektronenspektrometer benutzen zu dürfen.

Experimenteller Teil

Vor der Messung wurden die Amine durch mehrfaches Umkristallisieren, teilweise unter Stickstoffatmosphäre, sorgfältig gereinigt. Die gemessenen Proben zeigten die folgenden Schmelzpunkte: **1** 152 °C, **2** 117 °C, **3** 156 °C, **4** 186 °C. Die PE-Spektren wurden mit einem He I-Spektrometer, PE 16 (Perkin-Elmer), mit heizbarem target chamber aufgenommen. Für die Messungen waren Temperaturen zwischen 108 und 144 °C erforderlich; während einer Messung wurde die Temperatur auf ± 1 °C stabilisiert. Die Ionisationspotentiale (IP) wurden durch gleichzeitige Messung der Spektren von Argon und Xenon geeicht. Die Auflösung des Spektrometers betrug 25 meV.

¹⁴⁾ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, N. Y. 1950.

¹⁵⁾ J. R. Huber und W. W. Mantulin, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3755 (1972).