

Elektronenstruktur (SCF—CI) und physikalische Eigenschaften des *trans*-Azobenzols und seiner Aminoderivate im Grund- und angeregten Zustand

Von

D. Bontschev und E. Ratschin

Lehrstuhl für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie, Burgas, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1970)

Mit der Methode der begrenzten Konfigurationenwechselwirkung (SCF—CI) wurden die Spektren des *trans*-Azobenzols und seiner o-, m- und p-Aminoderivate sowie die Elektronenstruktur und die Dipolmomente der Grund- und angeregten Singulett- und Triplettzustände dieser Moleküle untersucht. Es zeigt sich, daß der Phosphoreszenzzustand (seiner Elektronenstruktur nach) dem Grundzustand nähersteht als der Fluoreszenzzustand.

Electronic Structure (SCF—CI) and Physical Properties of trans-Azobenzene and Its Amino Derivatives in the Ground and Excited State

The spectra, the electronic structure and the dipole moments of the molecules of *trans-azobenzene* and its o-, m- and p-amino derivatives in the ground and excited singlet and triplet states have been studied by the method of limited configurational interaction (SCF—CI). It was shown that the electronic structure of the phosphorescence state is closer to the ground state than the fluorescence state is.

Die bisherigen quantenchemischen Untersuchungen des Azobenzols beschäftigten sich vor allem mit der Deutung des Spektrums und der Elektronenstruktur des Grundzustandes. Eine Ausnahme stellt die Arbeit von *Beveridge* und *Jaffé*¹ dar, in der auch die Elektronenstruktur des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzzustandes des Azobenzols betrachtet und der Zusammenhang zwischen der Elektronendichte der Stickstoffatome und der Basizität des Moleküls analysiert wird. Die Verteilung der Elektronendichte im Azobenzol ist teilweise auch von *Basu*²

¹ D. L. Beveridge und H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1948 (1966).

² R. Basu, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **2**, 215 (1964).

studiert worden. In der Literatur liegen keine Untersuchungen über die Elektronenstruktur der angeregten Zustände von Derivaten des Azobenzols vor.

In der gegenwärtigen Arbeit untersuchten wir die Elektronenstruktur des *trans*-Azobenzols und seiner Monoaminoderivate im Grund- und angeregten Zustand, um allgemeine Gesetzmäßigkeiten in dieser Reihe von Verbindungen feststellen zu können.

Das Rechenverfahren

Die Berechnungen wurden mit der Methode der begrenzten Konfigurationswechselwirkung in der *Pariser—Parr—Pople*-Näherung³ ausgeführt, indem SCF—MO als Basisfunktionen benutzt wurden. Die Breite der Konfigurationswechselwirkung umfaßte die ersten 25, nach steigenden Werten der Diagonalelemente der CI-Energie-Matrix geordneten Singulett- und Triplettzustände.

Bei den Berechnungen wurden folgende *Parameter* benutzt: $\beta_{\text{C-C}} = 2,318 \text{ eV}^4$, $\beta_{\text{N-N}} = -2,30 \text{ eV}$ und $\beta_{\text{C-N}} = -1,60 \text{ eV}^2$, $\beta_{\text{C-N}} = -2,35 \text{ eV}^5$. Die Differenz zwischen den Ionisierungspotentialen des einfach ionisierten Stickstoffatoms und des Kohlenstoffatoms wurde angenommen zu $\Delta I_{\text{N}} = I_{\text{N}} - I_{\text{C}} = -2,89 \text{ eV}$. Derselbe Wert wird auch in^{6, 7} verwendet. Die analoge Differenz für das zweifach ionisierte Stickstoffatom, ΔI_{N}^2 , wurde als Variationsparameter angesehen. Sein optimaler, auf Grund der Spektren der untersuchten Verbindungen bestimmter Wert ist $-10,0 \text{ eV}$. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung wurden in der Näherung von *Mataga* und *Nishimoto*⁷ berechnet:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14,399}{a + R_{\mu\nu}}, \quad (1)$$

wo die Konstante a die folgenden Werte hat: $a_{\text{C-C}} = 1,328$, $a_{\text{N-N}} = 1,115$, $a_{\text{C-N}} = 1,2122$.

Die Berechnungen wurden unter der Annahme einer planaren Struktur der Moleküle ausgeführt. Es wurden dieselben Abstände wie in⁸ verwendet. Bei den Aminoderivaten des Azobenzols wurde für die Länge der C—NH₂-Bindung der Wert 1,43 Å angenommen.

Numerierung der Atome: Die N-Atome der Azogruppe tragen stets die Nummern 7 und 8. In den Amino-azobenzolen erhält das Amino-N-Atom die

³ R. *Pariser* und R. *Parr*, J. Chem. Physics **21**, 466, 767 (1953); I. A. *Pople*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

⁴ I. *Koutecký*, P. *Hochman* und I. *Michl*, J. Chem. Physics **40**, 2439 (1964).

⁵ N. *Tyutyulkov* und G. *Hibaum*, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **14**, 39 (1969).

⁶ N. *Mataga*, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **18**, 285 (1958).

⁷ N. *Mataga* und K. *Nishimoto*, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **13**, 140 (1957).

⁸ Interatomic Distances. Spezial Publikation Nr. 11, Chem. Soc., London 1958.

Nummer 15; es ist stets in cisoider Stellung zur Azogruppe an demjenigen Benzolkern substituiert, welcher mit dem N-Atom 7 verbunden ist.

Räumliche Orientierung (Koordinatensystem): Im Azobenzol ist die x -Achse durch die N-N-Bindung definiert; Ursprung ist der Mittelpunkt der N-N-Bindung. In den Aminoazobenzolen bildet das Amino-N-Atom den Ursprung; das C-Atom, an welchem es substituiert ist, liegt auf der y -Achse.

Spektren

Die berechneten Werte für die N-V-Übergangsenergien ΔE^V und für die Oscillatorenstärke f der untersuchten Moleküle (Tab. 1 und 2) wurden mit den experimentell bestimmten Absorptionsspektren^{9, 10} verglichen (Abb. 1 und 2); die berechneten Übergänge sind durch Linien der Länge $\lg(10^3 \cdot f)$ bezeichnet. Die Abbildungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Übergängen und dem allgemeinen Verlauf der Absorptionskurven. Beim *trans*-Azobenzol stimmen die berechneten Übergangsenergien mit den von *Beveridge* und *Jaffé* erhaltenen Werten¹ sehr gut überein.

Tabelle 1. Azobenzol (Anregungsenergien sowie N—N-Bindungsordnungen und N-Ladungsdichten des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände)

Nr.	ΔE^V [eV]	f	ΔE^T [eV]	$p_{7,8}^V$	$p_{7,8}^T$	q_7^V	q_7^T
0	—	—	—	0,929	—	1,031	—
1	4,063	0,767	2,014	0,531	0,248	1,324	1,053
2	4,370	0,000	2,977	0,765	0,882	1,183	1,051
3	4,375	0,034	3,075	0,766	0,835	1,180	1,027
4	4,907	0,000	3,652	0,587	0,842	1,373	1,108
5	5,361	0,000	3,653	0,694	0,842	1,248	1,108
6	5,377	0,136	3,788	0,689	0,872	1,251	1,072

Da in der Literatur keine experimentellen Daten über die Triplett-spektren gefunden wurden, konnten die berechneten N-T-Übergangsenergien ΔE^T nicht überprüft werden.

Außer den Übergangsenergien ist in Tab. 1 auch die Bindungsordnung der —N=N-Bindung, $p_{7,8}$, und die Elektronendichte der Stickstoffatome ($q_7 = q_8$) im Grundzustand und in den ersten sechs angeregten Singlett- bzw. Triplett-Zuständen des Azobenzols wiedergegeben.

⁹ UV-Atlas of Organic Compounds, vol. III. Verlag Chemie, Weinheim 1968.

¹⁰ *P. Grammaticakis*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **245**, 1145 (1957).

Tab. 2 enthält die Übergangsenergien sowie folgende, die Aminoderivate des Azobenzols kennzeichnende Größen: die Elektronenladung des Stickstoffatoms der Aminogruppe (q_{N}), die π -Elektronenkomponen-

Tabelle 2. Mono-amino-azobenzole (erste Anregungsenergien Charakteristika der Elektronenstrukturen des Grund- und des ersten angeregten Singlett- und Triplettzustandes)

Substitution	Zustand	$\Delta E_{[\text{eV}]}$	f	$p_{7,8}$	q_7	q_8	q_{N}	μ	$ \alpha $	ξ'_6	ξ''_6
o	O	—	—	0,905	1,022	1,088	1,743	2,409	109°	-0,166	+0,019
	V	2,692	0,215	0,565	1,374	1,368	1,295	9,930	173°	+0,098	-0,062
	T	1,737	—	0,534	1,315	1,260	1,465	6,338	165°	+0,051	-0,010
m	O	—	—	0,929	1,023	1,039	1,777	2,797	94°	-0,188	+0,027
	V	3,127	0,069	0,623	1,318	1,352	1,371	17,04	134°	+0,113	-0,073
	T	2,209	—	0,580	1,154	1,161	1,693	4,294	116°	-0,100	+0,107
p	O	—	—	0,921	1,025	1,054	1,766	3,540	93°	-0,176	+0,022
	V	3,398	0,742	0,572	1,352	1,312	1,505	17,83	96°	+0,221	-0,053
	T	2,067	—	0,562	1,208	1,165	1,614	8,244	94°	-0,067	+0,065

ten der Dipolmomente μ und den Winkel α zwischen den π -Elektronenkomponenten und der x -Achse. In der Tabelle sind auch die Restladungen der Benzolkerne

$$\xi_6 = \sum_{\mu=1}^6 (1 - q_{\mu})$$

angegeben; ξ'_6 bezieht sich auf den mit der Aminogruppe verknüpften Benzolkern, ξ''_6 auf den entfernteren.

Bindungsordnungen

Die N=N-Bindungsordnung $p_{7,8}$ nimmt beim Übergang vom Grund- zum ersten angeregten Singlett- bzw. Triplettzustand bedeutend ab (Tab. 1 und 2). Dabei ist im Triplettzustand die Abnahme größer, so daß gilt

$$p_{7,8}^{\circ} > p_{7,8}^{\text{V}} > p_{7,8}^{\text{T}}. \quad (2)$$

Beim Azobenzol ist dies besonders stark ausgeprägt: Hier sinkt $p_{7,8}$ von 0,929 auf 0,531 bzw. 0,248, d. h., die Bindung verändert sich von einer typischen Doppelbindung im Grundzustand in eine typische einfache Bindung im Triplett- und Singulettzustand. Diese allgemeine Beschreibung trifft auch für die Aminoderivate zu. Die durch Anregung verursachte Abnahme der Bindungsordnung der Stickstoff—Stickstoff-Bindung beim Azobenzol und dessen Aminoderivaten, welche beim

Stilben^{11, 12, 13} eine Parallele findet, erklärt die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung. Dieser Prozeß ist wahrscheinlich der Grund für die Entfärbung der Azofarbstoffe. Dabei ist es wahrscheinlicher, daß er im Triplett-(Phosphoreszenz-) und nicht im Singulett-(Fluoreszenz-)zustand abläuft, was beim Azobenzol klar ausgeprägt ist. Bei dessen Aminoderivaten stellt aber der kleine Unterschied in den Werten von

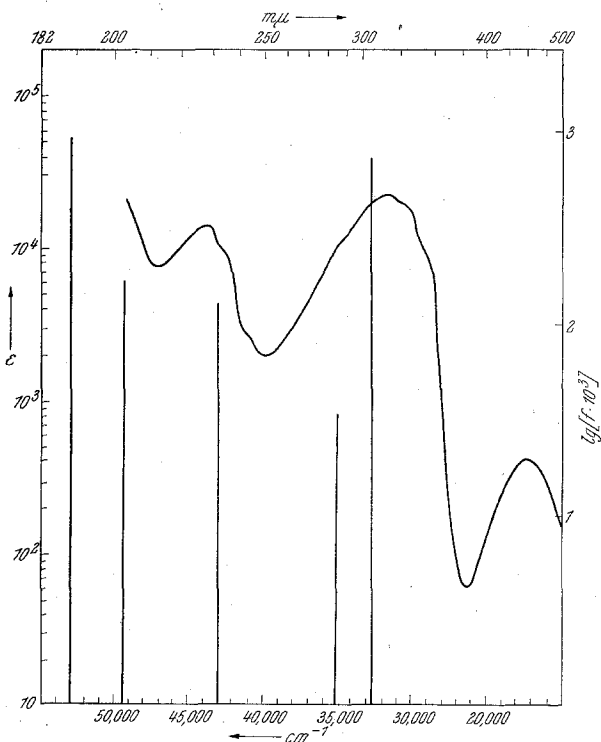


Abb. 1. Absorptionsspektrum und berechnetes Linienspektrum des Azobenzols

$p_{7,8}$ im Triplett- und Singulettzustand fast die gleiche Fähigkeit zur Drehung um diese Bindung sicher.

Elektronenstruktur im angeregten Zustand

Bei allen betrachteten Zuständen haben die Atome der —N=N— -Bindung eine negative Restladung ($q_{\text{N}} > 1$), während das N-Atom der Aminogruppe eine positive Ladung ($q_{\text{N}} < 2$) besitzt. Dabei gilt für die

¹¹ C. A. Coulson und I. Jacobs, J. Chem. Soc. **1949**, 1984.

¹² D. L. Beveridge und H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5340 (1965).

¹³ N. Tyutyulkov, G. Rasch und D. Bontschev, Teoret. i exper. chim. [Kiew] **3**, 401 (1968).

Atome der —N=N-Bindung im ersten angeregten Zustand folgende Beziehung

$$q_{\dot{N}}^V > q_{\dot{N}}^T > q_{\dot{N}}^O. \quad (3)$$

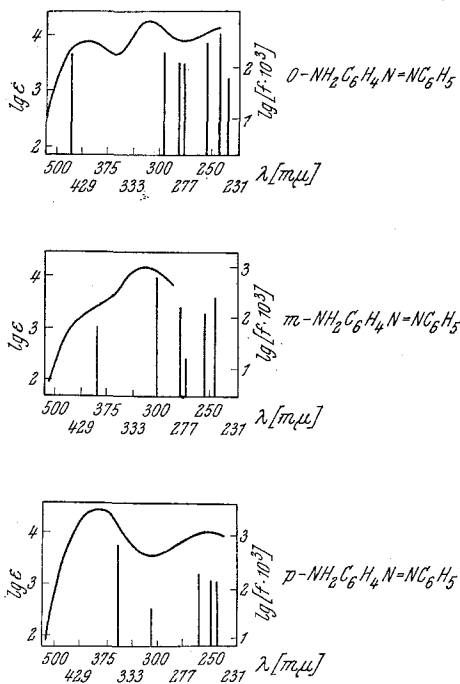


Abb. 2. Absorptionsspektren und berechnete Linienspektren der Monoamino-derivate des Azobenzols

Für das Stickstoffatom der Aminogruppe gilt die Reihenfolge

$$q_{\dot{N}}^O > q_{\dot{N}}^T > q_{\dot{N}}^V. \quad (4)$$

Da die Größe der Elektronenladung des Stickstoffatoms als Maß für seine Basizität angesehen werden kann, zeigt Beziehung (4), daß beim Übergang zum angeregten Zustand die basischen Eigenschaften der Aminogruppe abnehmen. Diese Abnahme ist beim ersten angeregten Singulettzustand bedeutend stärker als beim Triplettzustand ausgeprägt. In den höheren angeregten Zuständen wird diese Regel nicht immer eingehalten. Die erzielten Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der von *Tyutyulkov* und Mitarb.¹⁴ bei aromatischen Aminen festgestellten analogen Abhängigkeit.

¹⁴ *N. Tyutyulkov, F. Fratev und D. Petkov, Theoret. Chim. Acta [Berlin] 8, 236 (1967).*

Der Zusammenhang zwischen den basischen Eigenschaften der Aminogruppe und der Stellung des Substituenten (ortho, meta oder para) im Azobenzol gibt folgendes Bild: Während im Grund- und im ersten Triplettzustand die Elektronenladungen wie folgt abnehmen

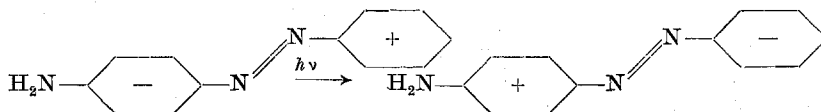
$$q_m > q_p > q_o, \quad (5)$$

gilt für die ersten Singulettzustände die Reihenfolge

$$q_p > q_m > q_o. \quad (6)$$

Der Übergang der Moleküle vom Grund- zum angeregten Zustand verändert auch die Ladungen der Kohlenstoffatome in den Benzolkernen. Dies beeinflusst die Reaktionsfähigkeit der Moleküle, da sich in manchen Fällen die Positionen des nukleophilen und des elektrophilen Angriffs verändern.

Die Anregung der Moleküle ist auch von einer beträchtlichen intramolekularen Ladungsübertragung begleitet. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, besitzt im Grundzustand der mit der Aminogruppe verbundene Benzolkern immer eine negative Restladung (0,17—0,19), der entferntere hingegen eine positive (0,02—0,03). Im Fluoreszenzzustand werden beide Ringe umgeladen, und zwar der mit der Aminogruppe verbundene positiv (0,10—0,22) und der entferntere negativ (0,05—0,07).



Im Phosphoreszenzzustand erfolgt eine derartige Umladung nur im Falle von o-Aminoazobenzol.

Dipolmomente

Die beträchtlichen Veränderungen der Elektronendichte der Atome bei Anregung führen zu einer Veränderung der Dipolmomente der Aminoazobenzole. Zwischen ihren π -Elektronenkomponenten im O-, V- und T-Zustand besteht die Beziehung

$$\mu_{\pi}^V > \mu_{\pi}^T > \mu_{\pi}^O, \quad (7)$$

die früher für andere Klassen Verbindungen festgestellt wurde⁵. Sie wird aber bei den höheren angeregten Zuständen nicht eingehalten.

Es wurde auch der Winkel α , den die Richtung des π -Dipolmomentes mit der x -Achse einschließt, bestimmt (Tab. 2). Die Richtung des π -Dipolmomentes ändert sich mit dem ersten Singulett- und Triplettübergang beim o-Aminoazobenzol bedeutend, beim m-Aminoazobenzol etwas schwächer, während beim p-Derivat die Veränderung gering ist

(Abb. 3): In diesen drei Fällen besteht aber zwischen den Winkeländerungen die Ungleichung

$$\Delta \alpha^V = |\alpha^V - \alpha^O| > |\alpha^T - \alpha^O| = \Delta \alpha^T \quad (8)$$

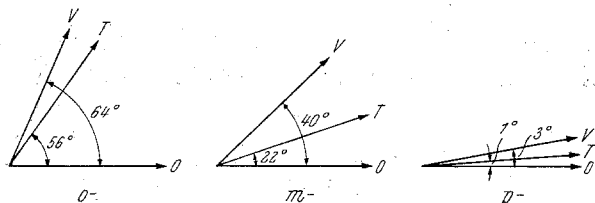


Abb. 3. Relative Richtungen der π -Dipolmomente der Mono-amino-azobenzole (O = Grundzustand, V = erster angeregter Singulettzustand, T = erster angeregter Tripletzustand)

Beurteilung der Ergebnisse

Beim Azobenzol und dessen Aminoderivaten existiert also eine kennzeichnende Besonderheit der angeregten Zustände, die darin besteht, daß sich einige Eigenschaften beim Übergang vom Grund- zum ersten Tripletzustand weniger stark ändern als beim Übergang zum ersten Singulettzustand. Diese Besonderheit ist durch die Beziehungen (3) bis (7) und durch die Umladung der Benzolringe bei Anregung ausgedrückt. Nur bei der $N=N$ -Bindungsordnung $p_{7,8}$ sind die Verhältnisse umgekehrt. Es könnte somit die Schlußfolgerung gezogen werden, daß beim Azobenzol und seinen Monoaminoderivaten die Elektronenstruktur des Phosphoreszenzzustands dem Grundzustand näher steht als die des Fluoreszenzzustandes. Dies entspricht der bei anderen Klassen Verbindungen festgestellten Regel^{5, 15, 16}:

$$|L^V - L^O| > |L^T - L^O| \quad (9)$$

worin L eine die Elektronenstruktur und die physikalischen Eigenschaften des Moleküls kennzeichnende Größe bedeutet.

Die Verfasser erachten es für ihre angenehme Pflicht, Herrn Prof. *Tyutyulkov* vom Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, für wertvolle Diskussionen den verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹⁵ N. Tyutyulkov, Comm. Dept. Chem. Bulg. Acad. Sci. **2**, Nr. 3, 639 (1969).

¹⁶ N. Tyutyulkov und D. Bontschev, Mh. Chem. **100**, 1941 (1969).