

## Theoretische (SCF—CI—MO)-Untersuchung von *trans*-Phenylazonaphthalinen und *trans*-Azonaphthalinen 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 22. April 1971)

### *Theoretical (SCF—CI—MO)-Investigation of Phenylazonaphthalenes and Azonaphthalenes in the Ground and Excited State*

The spectra and the changes in the electronic structure and in the properties of phenylazonaphthalenes and of azonaphthalenes by excitation have been calculated by the *Pariser—Parr—Pople* method. Some relationships have been established, showing smaller changes by the transition from the ground state to the phosphorescence state than to the fluorescence one. Conclusions have been drawn for the influence of different substituents in the azobenzene ( $\text{NH}_2$ , OH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) on the investigated variable.

Nach der Methode von *Pariser—Parr—Pople* wurden die Spektren und die Veränderungen in der Elektronenstruktur und den Eigenschaften von Phenylazonaphthalinen und Azonaphthalinen bei Anregung untersucht. Festgestellt wurden Abhängigkeiten, die auf schwächere Veränderungen beim Übergang aus dem Grund- in den Phosphoreszenzzustand als in den Fluoreszenzzustand hinweisen. Es werden Rückschlüsse auf den Einfluß verschiedener Substituenten im Azobenzol ( $\text{NH}_2$ , OH,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) auf die untersuchten Größen gezogen.

Wegen ihrer für die Praxis wichtigen Eigenschaften sind die Azo-Verbindungen Gegenstand einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Man kann sagen, daß die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten in ihren Spektren sowie die Dipolmomente, die Verteilung der Elektronendichte, ihre Reaktionsfähigkeit und andere Eigenschaften verhältnismäßig gut erforscht sind.

Untersuchungen über die Eigenschaften dieser Moleküle im angeregten Zustand liegen jedoch in unzureichendem Maße vor.

Vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse einer quantenchemischen Untersuchung der *trans*-Diarylazoverbindungen  $Ar-N=N-Ar'$  [ $Ar, Ar' = \text{Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl}$  (Abb. 1)].

Die Hauptaufgabe der Arbeit war es, die früher gewonnenen Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Veränderungen der Elektronenstruktur und der Eigenschaften des *trans*-Azobenzols und seiner Amino-<sup>1</sup> und Hydroxy-<sup>2</sup>Derivate beim Übergang vom Grund- in die angeregten Singulett- und Triplettzustände bei anderen Vertretern der Azofarbstoffe zu überprüfen.

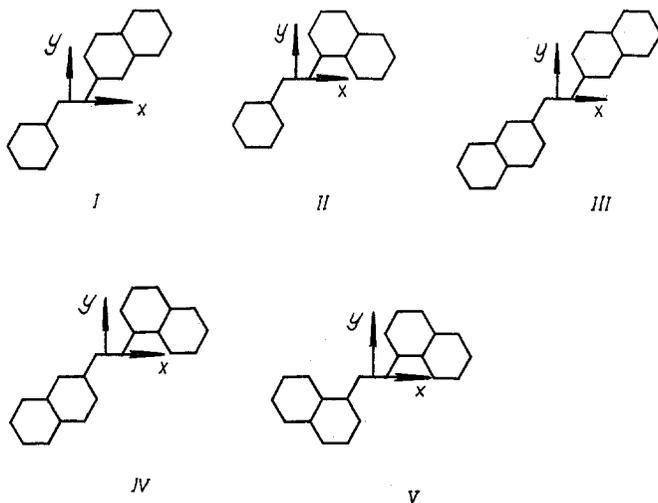


Abb. 1. Untersuchte Verbindungen und räumliche Orientierung (Koordinatensysteme): I: Phenyl-azo-2-naphthalin, II: Phenyl-azo-1-naphthalin, III: 2,2'-Azonaphthalin, IV: 1,2'-Azo-naphthalin, V: 1,1'-Azonaphthalin

Ferner war es von Interesse, den Einfluß, den die Natur der verschiedenen Substituenten ( $NH_2, OH, C_6H_5$ ) auf die Veränderungen der Eigenschaften des Azobenzols während des Anregungsvorganges ausübt, zu untersuchen.

### Das Rechenverfahren

Die Berechnungen wurden nach der Methode von *Pariser—Parr—Pople*<sup>3</sup> durchgeführt, wobei die Breite der Konfigurationswechselwirkung die ersten 25 monoangeregten Singulett- und Triplettzustände umfaßt. Eine genaue Beschreibung des Berechnungsschemas und der angewandten Parameter ist in<sup>1</sup> gegeben. Analog wurden auch die Abstände zwischen den Atomen gewählt:  $R_{C-C} = 1,397 \text{ \AA}$ ,  $R_{N=N} =$

= 1,23 Å und  $R_{C-N} = 1,46$  Å bei einer angenommen idealen Geometrie der Aromatenringe.

Die untersuchten Moleküle wurden als planar betrachtet. Für 1,1'-Azonaphthalin trifft das nicht genau zu, wie aus einigen Resultaten von *Badger*, *Buttery* und *Lewis*<sup>4, 5</sup> hervorgeht. Bei diesem Molekül ist die Coplanarität eingeschränkt infolge des Vorhandenseins einer sterischen Hinderung zwischen dem Naphthalinrest und dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Azogruppe. Verglichen mit dem  $\pi$ -isoelektronischen Molekül, bei dem die Azo- durch eine Methingruppe ersetzt wurde, ist die sterische Hinderung aber nicht groß und kann unberücksichtigt bleiben.

Die in der Arbeit benutzte Orientierung der Koordinatenachsen ist in Abb. 1 gezeigt. Als Ausgangspunkt des Koordinatensystems wurde stets der Mittelpunkt der Bindung N=N gewählt.

Die Berechnungen wurden mittels einer Elektronenrechenmaschine Minsk-22 nach einem von der Gruppe für Quantenchemie an der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften aufgestellten Programm durchgeführt.

## Spektren

Die Spektren der Azoverbindungen sind recht gut untersucht. In dieser Hinsicht stellen die Azonaphthaline und Phenylazonaphthaline keine Ausnahme dar. In den Spektren derselben sind drei charakteristische Absorptionsbereiche des sichtbaren und ultravioletten Lichtes, Resultat der  $\pi-\pi^*$ -Elektronenübergänge, beschrieben. Im ersten Bereich treten Banden großer Intensität bei etwa 210—220 nm auf. Diese Bande läßt sich auf Elektronenübergänge in den Aromatenringen zurückführen und findet ein Analogon in dem isolierten Molekül des Naphthalins. Der zweite Absorptionsbereich zeigt mehrere Banden im Intervall 255—290 nm, die ebenfalls auf die Aromatenringe der Naphthalin-Gruppe zurückgehen. Im Intervall 330—390 nm existiert eine dritte intensive Absorptionsbande mit mehreren Peaks. Diese wurde bereits 1937 von *Burawoy*<sup>6</sup> als Resultat der Spannung zwischen Azobrücke und Aromatenringen gedeutet.

Die von uns berechneten Energien der Singulett-Spektralübergänge  $\Delta E^V$  und die Oszillatorstärken  $f$  der Azonaphthaline und Phenylazonaphthaline (Tab. 1) weisen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Ein Vergleich mit den von *Schulze*, *Gerson*, *Murrell* und *Heilbronner*<sup>7</sup> gewonnenen Spektren wird in Abb. 2 gezeigt, wobei die Übergangsintensitäten durch Strecken, die der Oszillatorstärke proportional verlaufen ( $\lg 10^3 f$ ), wiedergegeben sind. In derselben Abbildung wird vergleichsweise das Spektrum des Azobenzols gezeigt,

Tabelle 1. Anregungsenergien und Oscillatorenstärke von Azodiarylen

Nr. des angeregten Zustandes	Phenyl-azo- 2-naphthalin		Phenyl-azo- 1-naphthalin		2,2'-Azonaphthalin		1,2'-Azonaphthalin		1,1'-Azonaphthalin	
	$\Delta E^V$ [eV]	<i>f</i>	$\Delta E^V$ [eV]	<i>f</i>	$\Delta E^V$ [eV]	<i>f</i>	$\Delta E^V$ [eV]	<i>f</i>	$\Delta E^V$ [eV]	<i>f</i>
1	3,735	0,303	3,542	0,706	3,704	0,639	3,485	0,877	3,314	0,858
2	4,022	0,544	4,014	0,016	3,800	0	3,809	0,043	3,947	0
3	4,380	0,352	4,399	0,011	4,024	0,566	4,049	0,017	4,020	0,017
4	4,400	0,260	4,552	0,161	4,263	0	4,225	0,132	4,052	0
5	4,733	0,012	4,624	0,053	4,553	1,320	4,589	0,336	4,578	0
6	5,108	0,075	5,117	0,418	4,701	0	4,629	0,008	4,688	0,088
7	5,404	0,073	5,394	0,003	4,877	0,070	4,864	0,127	5,024	0
8	5,597	0,106	5,412	0,095	5,218	0	5,162	0,533	5,070	0,572
9	5,726	1,155	5,736	0,983	5,563	0	5,387	0,133	5,273	0,198
10	6,016	0,025	5,956	0,020	5,617	0,241	5,513	0,149	5,484	0

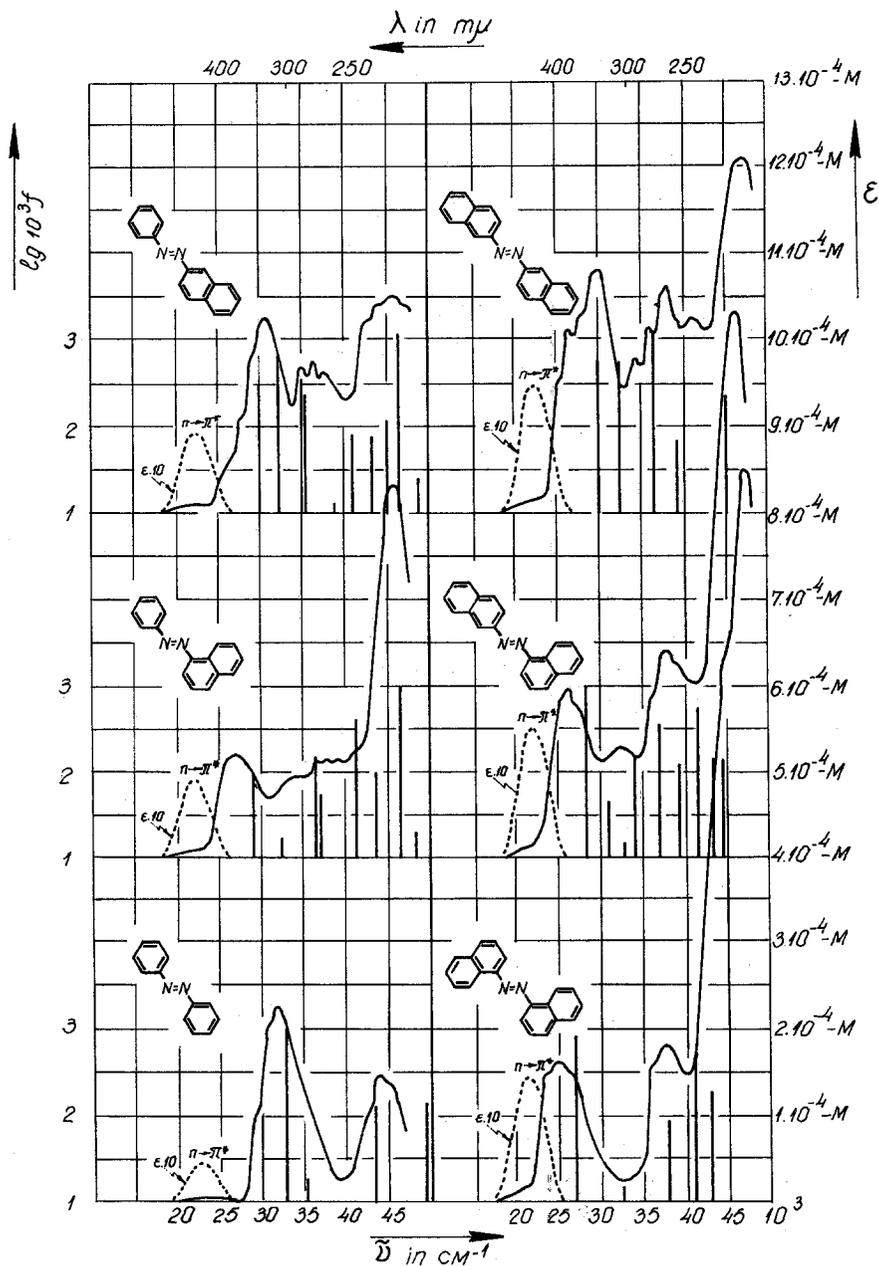


Abb. 2. Absorptionsspektren und berechnete Linienspektren der Diaryl-azoverbindungen. Die einzelnen Spektren sind um folgende Werte gegeneinander verschoben: Azobenzol und 1,1'-Azonaphthalin:  $M = 0$ , Phenyl-azo-1-naphthalin und 1,2'-Azonaphthalin:  $M = 4 \cdot 10^4$ , Phenyl-azo-2-naphthalin und 2,2'-Azonaphthalin:  $M = 8 \cdot 10^4$

wobei unsere früher gewonnenen Resultate<sup>1</sup> hinsichtlich Lage und Intensität der Spektralübergänge in diesem Molekül benutzt wurden.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß der langwellige  $\pi-\pi^*$ -Übergang im Azobenzol gegenüber Substituenten, die die Spannung zwischen Azobrücke und Benzolring erhöhen, sehr empfindlich ist. Die Anellierung eines oder zweier zusätzlicher Benzolringe führt zu einer Verschiebung in den roten Bereich, die bei einigen Verbindungen recht groß ist.

Die Abhängigkeit des langwelligen  $\pi-\pi^*$ -Überganges vom Typ der Arylreste  $Ar$  und  $Ar'$  wurde von *Badger* und *Buttery*<sup>4</sup> nach der Methode der Molekülorbitale in der Näherung von *Hückel* berechnet. Unsere Berechnungen nach der Methode von *Pariser—Parr—Pople* ergänzen diese Untersuchung und zeigen eine vollkommene Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. Hinsichtlich des Ausmaßes der Rotverschiebung im langwelligen Spektralbereich der Azodiaryle gilt die Reihe: Phenylazo-2-naphthalin  $\rightarrow$  2,2'-Azonaphthalin  $\rightarrow$  Phenylazo-1-naphthalin  $\rightarrow$  1,2'-Azonaphthalin  $\rightarrow$  1,1'-Azonaphthalin (die berechneten Wellenlängen sind entsprechend  $\lambda_{\max} = 332 \rightarrow 335 \rightarrow 350 \rightarrow 356 \rightarrow 374$  nm).

Der durch die Anellierung eines oder zweier Benzolringe zur Struktur des Azobenzols hervorgerufene bathochrome Effekt kann mit dem Effekt der Substitution mit einer OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe<sup>1, 2</sup> verglichen werden. Es ist logisch, daß dabei die Anellierung in Position 2 mit dem para-eingeführten Substituenten und die Anellierung in Position 1 mit dem ortho-Substituenten verglichen wird. Die Wirkung der anellierten Benzolringe erwies sich als etwas schwächer als die der OH-Gruppe. Es ist also zu bemerken, daß in Übereinstimmung mit dem Experiment die bathochrome Wirkung der Substituenten bei dem langwelligen  $\pi-\pi^*$ -Übergang des Azobenzols in der Reihenfolge  $H < C_6H_5 < OH < NH_2$  ansteigt<sup>8</sup>.

### Bindungsordnungen

Die Untersuchung der Veränderungen in der zentralen N=N-Bindungsordnung ( $P_{N=N}$ ) bei Anregung der Azoverbindungen ist für die Erklärung der Natur der photochemischen *cis—trans*-Isomerisierung von Bedeutung. Die Drehung der einzelnen Atomgruppen um die Azobindung verläuft beim Absinken ihrer Ordnung freier. Es muß deshalb berechnet werden, ob diese Veränderung bei der Anregung zum Singulett- oder zum Triplettzustand stärker ist.

Aus den in Tab. 2 gezeigten Angaben ist zu schließen, daß bei den Phenylazonaphthalinen und Azonaphthalinen die *cis—trans*-Isomerisierung im Fluoreszenz-(ersten Singulett-)Zustand stattfindet:

$$P_{N=N}^V < P_{N=N}^T < P_{N=N}^0 \quad (1)$$

im Gegensatz zum Azobenzol und dessen Monoamino- und Hydroxyderivaten, für welche unsere Berechnungen<sup>1, 2</sup> vorwiegend auf den Phosphoreszenz-(ersten Triplett-)Zustand hinweisen. Die Ungleichung (1) erweist sich aber als unrichtig für die folgenden angeregten Zustände, bei denen der Prozeß der *cis*—*trans*-Isomerisierung im Triplettzustand verlaufen kann. Bei den Phenylazonaphthalinen geschieht das im zweiten, bei den Azonaphthalinen im dritten angeregten Zustand.

Tabelle 2. N—N-Bindungsordnungen und  $\pi$ -Dipolmomente des Grundzustandes (0) und der ersten angeregten Singulett-(V)- und Triplett-(T)-Zustände

Verbindungen	Zustand	$P_{N=N}$	$\mu_{[D]}$	$\mu_{\max[D]}$	$\alpha$
I Phenyl-azo- 2-naphthalin	0	0,928	0,084	—	— 0°15'
	V	0,686	9,812	9,812 (1)	+ 44°
	T	0,819	1,449	3,192 (6)	+ 42°
II Phenyl-azo- 1-naphthalin	0	0,923	0,137	—	+ 37°
	V	0,610	7,789	12,223 (6)	+ 30°
	T	0,732	1,819	3,602 (6)	+ 27°
III 2,2'-Azo- naphthalin	0	0,928	0	—	—
	V	0,651	0	—	—
	T	0,810	0	—	—
IV 1,2'-Azo- naphthalin	0	0,923	0,092	—	+ 68°
	V	0,616	3,769	15,520 (9)	+ 26°
	T	0,769	0,918	1,935 (7)	+ 41°
V 1,1'-Azo- naphthalin	0	0,918	0	—	—
	V	0,613	0	—	—
	T	0,756	0	—	—

Die Veränderung der Bindungsordnung Stickstoff—Stickstoff beim Übergang der Diarylazoverbindungen vom Grund- in den ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand ( $\Delta P^V = P_{N=N}^V - P_{N=N}^0 = 0,24 \div 0,31$ ;  $\Delta P^T = P_{N=N}^T - P_{N=N}^0 = 0,11 \div 0,19$ ) erwies sich als geringer als die entsprechenden Veränderungen bei den in<sup>1, 2</sup> untersuchten Verbindungen. In Hinsicht auf  $\Delta P^V$  gilt das Verhältnis  $H > OH \approx \approx NH_2 > C_6H_5$ , und für  $\Delta P^T$  —  $H > OH > NH_2 > C_6H_5$ . Das beweist, daß die Anellierung eines oder zweier Benzolringe hinsichtlich des Isomerisierungsprozesses im Azobenzol stärker stabilisierend wirkt als die Einführung einer  $NH_2$ - oder  $OH$ -Gruppe als Substituenten.

### Dipolmomente

Die Moleküle der Diarylazoverbindungen besitzen keine polaren Atomgruppen, einige von ihnen weisen auch einen hohen Symmetriegrad auf. Aus diesen Gründen besitzen die symmetrischen 2,2'- und 1,1'-Azo-

naphthaline keine Dipolmomente, während bei den übrigen untersuchten Verbindungen die  $\pi$ -Dipolmomente  $\mu$  im Grundzustand, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, einen sehr kleinen Wert, 0,08 bis 0,14 D, aufweisen. Bei der Anregung bis zum ersten Triplettzustand wachsen die Dipolmomente 10—15fach an und erreichen einen Wert von 0,9 bis 1,8 D. Noch bedeutender ist dieses Anwachsen im ersten Singulettzustand, auf 3,8—9,8 D, wobei sich in beiden Zuständen der niedrigere Grenzwert für  $\mu$  auf das relativ symmetrischere Molekül des 1,2'-Azonaphthalins bezieht.

Folglich kann, wie auch für die Moleküle der Monoamino- und Hydroxiderivate des Azobenzols<sup>1, 2</sup>, eine Beziehung zwischen den  $\pi$ -Dipolmomenten im Grund- ( $0$ ), ersten Singulett- ( $V$ ) und ersten Triplettzustand ( $T$ ) aufgestellt werden:

$$\mu_{\pi}^V > \mu_{\pi}^T > \mu_{\pi}^0 \quad (2)$$

obwohl aus den oben erwähnten Gründen bei den Diarylazoverbindungen die absoluten Werte bedeutend niedriger liegen.

Ein Vergleich der einzelnen Werte der  $\pi$ -Dipolmomente dieser drei Typen Azobenzolderivate zeigt, daß sie sowohl im Grund- als auch im ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand in der Reihenfolge  $H < C_6H_5 < OH \lesssim NH_2$  anwachsen.

Bei einigen der höheren angeregten Zustände können die Dipolmomente der Azodiaryle, wie die Angaben für  $\mu_{\max}$  in Tab. 2 zeigen, ebenfalls recht hohe Werte erreichen. So ist z. B. beim neunten angeregten Singulettzustand des 1,2'-Azonaphthalins  $\mu_{\max} = 15,5$  D. (In Tab. 2 ist die Nummer des angeregten Zustandes in Klammern beim maximalen Wert  $\mu_{\max}$  des Dipolmoments angegeben.)

Die bedeutende Polarisierung der angeregten Zustände der Moleküle beeinflußt deren  $\pi$ -Dipolmomente im Vergleich mit dem Grundzustand nicht nur hinsichtlich der Größe, sondern auch in der Richtung. Die Werte für den Winkel  $\alpha$ , den die  $\pi$ -Komponente des Dipolmoments mit der positiven Richtung der  $x$ -Achse (entsprechend der nach Abb. 1 gewählten Orientierung des Koordinatensystems) bildet, sind ebenfalls in Tab. 2 angegeben. Die Veränderung für  $\alpha$  bei Anregung der Moleküle (dargestellt in Abb. 3) liegt zwischen 7 und 44° und ist, mit Ausnahme des Phenylazo-1-naphthalins, größer beim Übergang vom Grund- in den ersten Singulettzustand,

$$\Delta\alpha^V = |\alpha^V - \alpha^0| > |\alpha^T - \alpha^0| = \Delta\alpha^T \quad (3)$$

wie bei den Monoamino- und Hydroxyderivaten des Azobenzols.

#### Elektronenstruktur im angeregten Zustand

Die Anregung von Molekülen der Diarylazoverbindungen führt zu einer Neuverteilung der Elektronendichte zwischen den einzelnen

Atomen. Die Folge sind nicht nur bedeutende Veränderungen in den Dipolmomenten, sondern in einer Reihe von Fällen findet auch ein Wechsel der wahrscheinlichsten Positionen für einen elektro- und nukleophilen Angriff statt.

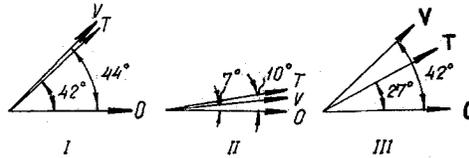


Abb. 3. Relative Richtungen der  $\pi$ -Dipolmomente von Phenyl-azo-2-naphthalin (I), Phenyl-azo-1-naphthalin (II) und 1,2'-Azonaphthalin (0 = Grundzustand, V = erster angeregter Singulettzustand, T = erster angeregter Triplettzustand)

Tabelle 3. N-Ladungsdichten und Restladungen der Phenylringe des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände

Verbindungen	Zustand	$q_{N_1}$	$q_{N_2}$	$\xi_6^1$	$\xi_6^2$	$\xi_6^3$	$\xi_6^4$
I Phenyl-azo-2-naphthalin	0	1,031	1,031	—	+ 0,031	+ 0,028	+ 0,006
	V	1,251	1,237	—	— 0,007	+ 0,278	+ 0,162
	T	1,087	1,089	—	+ 0,044	+ 0,102	+ 0,034
II Phenyl-azo-1-naphthalin	0	1,035	1,033	—	+ 0,030	+ 0,033	+ 0,008
	V	1,270	1,280	—	+ 0,033	+ 0,277	+ 0,225
	T	1,115	1,123	—	+ 0,057	+ 0,121	+ 0,066
III 2,2'-Azo-naphthalin	0	1,032		+ 0,006	+ 0,028		
	V	1,265	$q_{N_1} = q_{N_2}$	+ 0,082	+ 0,147	$\xi_6^3 = \xi_6^2$	$\xi_6^4 = \xi_6^1$
	T	1,093		+ 0,016	+ 0,081		
IV 1,2'-Azo-naphthalin	0	1,035	1,033	+ 0,005	+ 0,028	+ 0,033	+ 0,008
	V	1,264	1,269	+ 0,044	+ 0,090	+ 0,208	+ 0,169
	T	1,117	1,117	+ 0,013	+ 0,067	+ 0,130	+ 0,032
V 1,1'-Azo-naphthalin	0	1,037		+ 0,011	+ 0,036		
	V	1,262	$q_{N_1} = q_{N_2}$	+ 0,150	+ 0,201	$\xi_6^3 = \xi_6^2$	$\xi_6^4 = \xi_6^1$
	T	1,125		+ 0,039	+ 0,117		

Wesentlich verändert sich auch die negative Restladung der Atome der Azogruppe,  $q_{N_1}$  und  $q_{N_2}$ , wie aus Tab. 3 ersichtlich ist. (Mit  $q_{N_1}$  und  $q_{N_2}$  sind die Stickstoffatome bezeichnet, die links bzw. rechts vom Zentrum des in Abb. 1 gezeigten Koordinatensystems liegen.) Beim Übergang aus dem Grund- in den ersten angeregten Singulettzustand ist dieses Anwachsen größer ( $q_{N^V} - q_{N^0} = 0,22 \div 0,25$ ) als beim Übergang in den ersten Triplettzustand ( $q_{N^T} - q_{N^0} = 0,06 \div 0,09$ ). Diese Veränderungen zeigen geringere absolute Werte als bei den Monoamino- und

Hydroxyderivaten des Azobenzols<sup>1, 2</sup>. Die für letztere aufgestellte Beziehung

$$q_N^V > q_N^T > q_N^0 \quad (4)$$

bleibt aber bestehen.

In einigen der höheren angeregten Zustände erreicht die Elektronendichte  $q_{N_1}$  und  $q_{N_2}$  höhere Werte, die aber 1,314 für die Singulett- und 1,208 für die Triplettzustände nicht übersteigen.

Die Konzentration der Elektronendichte in den Stickstoffatomen bei Anregung ist das Ergebnis einer bedeutenden Ladungsübertragung von den Phenylringen, welche sich ihrerseits positiv aufladen. In Tab. 3 sind die Restladungen bei den Phenylringen entsprechend für den weiter entfernten und den näheren links vom Zentrum des Koordinatensystems mit  $\xi_6^1$  und  $\xi_6^2$  und für den näheren und den weiter entfernten rechts — mit  $\xi_6^3$  und  $\xi_6^4$  bezeichnet.

Mit einer einzigen Ausnahme liegt sowohl im Grund- als auch im ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand in den Phenylringen eine positive Restladung vor, die für die der Azobindung näher gelegenen Ringe ( $\xi_6^2$  und  $\xi_6^3$ ) bedeutend größer ist. Folglich tritt bei den untersuchten Diarylazoverbindungen die bei den Monoamino- und besonders bei den Hydroxyderivaten des Azobenzols<sup>1, 2</sup> beobachtete Umladung der Phenylringe bei Anregung aus dem Grund- in den ersten Singulettzustand nicht in Erscheinung. Der Grund dafür ist das Fehlen stark polarer Atomgruppen als Elektronendonoren. Die einzige Ausnahme bildet das Molekül des Phenylazo-2-naphthalins, bei dem einer der im Grundzustand positiv geladenen Phenylringe ( $\xi_6^1 = +0,031$ ) im Fluoreszenzzustand eine, wenn auch recht geringe, negative Restladung ( $\xi_6^1 = -0,007$ ) erhält.

### Allgemeine Beurteilung der Ergebnisse

Aus der Untersuchung der Veränderungen hinsichtlich Elektronenstruktur und Eigenschaften der Azodiaryle bei Anregung kann auf eine größere Nähe des ersten Triplettzustandes zum Grundzustand geschlossen werden. Die Beziehungen (1) bis (4), wie auch einige andere Ergebnisse der Arbeit, zeigen, daß beim Übergang aus dem Grund- in den ersten angeregten Singulettzustand bedeutende Veränderungen in den Eigenschaften der Moleküle auftreten. Folglich läßt sich auch für diese Verbindungen die bereits früher für andere Klassen von Verbindungen gegebene Beziehung

$$|L^V - L^0| > |L^T - L^0| \quad (5)$$

aufstellen<sup>1, 9, 10</sup>, wo  $L$  eine charakteristische Eigenschaft des Moleküls (Bindungsordnung Stickstoff—Stickstoff, Größe und Richtung des  $\pi$ -Dipolmoments, Elektronendichte der Stickstoffatome u. a.) darstellt.

Der Vergleich des Einflusses verschiedener Substituenten (OH, NH<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) auf die Eigenschaften des Azobenzols und deren Veränderungen bei Anregung führt ebenfalls zu einigen wichtigen Beziehungen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Anellierung eines oder zweier zusätzlicher Benzolringe einen schwächeren Einfluß als die Einführung einer NH<sub>2</sub>- oder OH-Gruppe in das Azobenzolmolekül auf die Stärke der Rotverschiebung im langwelligen Absorptionsbereich des Spektrums, auf die Veränderung der Ordnung der zentralen Bindung Stickstoff—Stickstoff sowie auf die Elektronendichte der Stickstoffatome bei Anregung, auf die Größe der Dipolmomente und die Ladungsübertragung zwischen den beiden Benzolringen ausübt.

Herrn Prof. *Tyutyulkov* vom Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, sei an dieser Stelle für wertvolle Diskussionen und Hinweise aufrichtiger Dank ausgesprochen.

#### Literatur

- <sup>1</sup> *D. Bontschev* und *E. Ratschin*, Mh. Chem. **101**, 1454 (1970).
- <sup>2</sup> *D. Bontschev* und *E. Ratschin*, C. r. Bulg. Acad. Sci. **24** (1971) (im Druck).
- <sup>3</sup> *R. Pariser* und *R. Parr*, J. Chem. Phys. **21**, 466, 767 (1953), *I. A. Pople*, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- <sup>4</sup> *G. M. Badger* und *R. G. Buttery*, J. chem. Soc. **1953**, 2156.
- <sup>5</sup> *G. M. Badger* und *G. E. Lewis*, Nature **167**, 403 (1951), J. chem. Soc. **1953**, 2151.
- <sup>6</sup> *A. Burawoy*, J. chem. Soc. **1937**, 1865.
- <sup>7</sup> *J. Schulze*, *F. Gerson*, *J. N. Murrell* und *E. Heilbronner*, Helv. chim. Acta **44**, 428 (1961).
- <sup>8</sup> *W. R. Brode*, *J. H. Could* und *G. M. Wyman*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4645 (1952).
- <sup>9</sup> *N. Tyutyulkov* und *G. Hibaum*, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **14**, 39 (1969).
- <sup>10</sup> *N. Tyutyulkov* und *D. Bontschev*, Mh. Chem. **100**, 1941 (1969).