

Quantenchemische Untersuchung der Reaktionsfähigkeit von π -Elektronen-Systemen in angeregtem Singulett- und Triplettzustand

I. Änderungen der Basizität von konjugierten Aminen und N-haltigen Heteroaromaten in angeregtem Zustand

N. TYUTYULKOV, F. FRATEV und D. PETKOV

Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Eingegangen am 2. Mai 1967

Anhand der Methode der Konfigurationenwechselwirkung wurde die Ladungsdichteverteilung in einer Reihe von aromatischen Aminen und N-haltigen Heteroaromaten im angeregten Singulett- und Triplettzustand untersucht. Durch die Untersuchungen wurde die Formulierung der folgenden Regel ermöglicht: im angeregten Singulett- und Triplettzustand ist die Basizität bei den Aminen wesentlich vermindert; die N-haltigen Heteroaromaten weisen im angeregten Singulettzustand eine erhöhte Basizität auf, und im Triplettzustand tritt eine Verminderung der Basizität ein.

The electron density distribution in excited singlet and triplet states of a number of aromatic amines and heterocyclic compounds containing nitrogen atoms is studied using the CI-method. The investigation allows the formulation of the following rule: in excited singlet and triplet states the amines possess significantly reduced basicity; the nitrogen heterocyclic compounds in excited singlet states increase their basicity, whereas in excited triplet states their basicity is decreased.

Au moyen de la méthode d'interaction de configuration, on a étudié la répartition de la densité électronique dans un certain nombre d'amines aromatiques et de composés hétérocycliques azotés dans l'état excité singulet et triplet.

Les études effectuées ont permis d'établir la règle suivante: à l'état excité singulet ou triplet la basicité des amines est sensiblement réduite; la basicité des composés N-hétérocycliques augmente dans l'état excité singulet et diminue dans le triplet.

1. Einleitung

Die quantenchemische Untersuchung der Elektronenstruktur von π -Elektronen-Molekülen in angeregtem Singulett- und Triplettzustand ist von rein theoretischem sowie auch vom praktischen Standpunkt aus betrachtet von großer Bedeutung, da die Erhaltung von experimentellen Informationen über die Elektronenstruktur im angeregten Zustand erschwert oder begrenzt ist.

Für die systematische Untersuchung einiger physikalischen Eigenschaften [14] und der Reaktionsfähigkeit von π -Elektronen-Molekülen in angeregtem Zustand wurde ein auf der Methode der Konfigurationenwechselwirkung in der PPP-Näherung [13] beruhendes Programm für die elektronische Rechenmaschine zusammengestellt. Zum Aufbau der antisymmetrischen Produkte können die Hückel- oder SCF-MOs verwendet werden. Das Programm gibt die Möglichkeit, die

Energie der Singulett- und Triplettübergänge, die Oszillatorenstärken, die Ladungsdichte an den Atomen, die Bindungsordnung und die Dipolmomente für den Grundzustand sowie für den angeregten Singulett- und Triplettzustand, zu errechnen.

In der vorliegenden ersten Mitteilung werden die Ergebnisse der Untersuchung der Elektronendichteverteilung im Singulett- und Triplettzustand von Aminen, deren Aminogruppe in das Konjugationssystem eingeschlossen worden ist, und auch von einigen N-haltigen Heteroaromaten mitgeteilt.

Als Hauptziel der Untersuchung wurde die Aufdeckung eines allgemeinen Zusammenhangs der Änderung der basischen Eigenschaften von Aminen und stickstoffhaltigen Heteroaromaten im angeregten Zustand angesehen. Deshalb wurde die Änderung der π -Elektronenladungsdichte des Stickstoffatoms, die wie bekannt als Maß der Basizität betrachtet wird, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Gleichzeitig wurde auch die π -Elektronenkomponente des Dipolmoments der Moleküle im angeregten Zustand untersucht.

Es sind keine systematischen theoretischen quantitativen Untersuchungen, die die Klärung der Frage der Basizität von Aminen und N-haltigen Heteroaromaten bezweckt hätten, vorhanden. Die an Pyridin und Anilin durchgeführten Untersuchungen von COULSON und JACOBS [1], die Arbeit von MURRELL [12] über Anilin sowie auch die Arbeit von ИТОН [5] sollen hiermit erwähnt werden. In bezug auf die theoretische Untersuchung der Dipolmomente im angeregten Zustand sollen die Untersuchungen der Naphthylamine von MATAGA [10] ebenfalls erwähnt werden.

Unsere Untersuchungen wurden mit den folgenden Verbindungen durchgeführt: *Amine*: Anilin (I), α -Naphthylamin (II), β -Naphthylamin (III), Diphenylamin (IV), *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin (V, VI, VII), α -Aminobutadien (VIII), α -Aminohexatrien (IX), α -Aminooctatrien (X). *N-haltige Heteroaromaten*: Pyridin (XI), Chinolin (XII), Isochinolin (XIII), Acridin (XIV).

II. Das Rechenverfahren

Als Basisfunktionen zur Konstruktion der antisymmetrischen Produkte wurden in allen Fällen die SCF-MOs genommen. Die Konfigurationenwechselwirkung umfaßt alle einfach angeregten Singulett- und Triplettzustände, mit Ausnahme von IV und XIV, für welche nur 25 Konfigurationen (nach steigenden Werten ihrer diagonalen Hamilton-Matrixelemente) ausgewählt worden sind. Die maximale Breite der Konfigurationenwechselwirkung wurde deshalb gewählt, weil Untersuchungen [14] zeigten, daß die Breite der Konfigurationenwechselwirkung die berechneten Werte der Ladungsdichten wesentlich beeinflußt.

Einige Verbindungen (I, V, VI, VII) aus der ersten Gruppe wurden in der ausgezeichneten Arbeit von KLESSINGER [8] betrachtet, in der außer den Singulettübergängen und den Dipolmomenten des Anilins auch die Ladungsdichten der Atome in den ersten zwei angeregten Singulettzuständen enthalten sind. Da die berechneten und die experimentell bestimmten Anregungsenergien bei den von KLESSINGER untersuchten Verbindungen eine gute Übereinstimmung aufweisen, haben wir für unsere Berechnungen die von ihm festgelegten Parameter verwendet: $\beta_{CC} = -2,3194$ eV, $\beta_{CN} = -2,30$ eV, $\delta\omega_N = -11,47$ eV.

Für die Verbindungen der zweiten Gruppe wurden die Parameter der Arbeit von MATAGA [11] entnommen: $\beta_{CC} = -2,388$ eV, $\beta_{CN} = -2,76$ eV, $\delta\omega_N = -2,89$ eV. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung wurden in allen Fällen mit der Näherung von MATAGA [11] berechnet.

Die Geometrie der aromatischen Amine (I—VII) wurde wie in der Arbeit von KLESSINGER [8] gewählt, und für die Geometrie der N-haltigen Heteroaromaten wurde die Arbeit von MATAGA [11] herangezogen. Für die Polyenamine wurde die *all-trans*-Konfiguration bei Valenzwinkeln $\sphericalangle CCC = 120^\circ$ und der folgenden Alternation der Bindungslängen: $r_{C-C} = 1,42$ Å, $r_{C-C} = 1,39$ Å, $r_{C-N} = 1,43$ Å angenommen.

III. Experimentelle Daten

Die vorhandenen experimentellen Daten über die Basizität der Amine und stickstoffhaltigen Heteroaromaten sind sehr begrenzt.

Die Pionierarbeiten über die Naphthylamine von FÖRSTER [2] und über Pyridin von WELLER [15] weisen darauf hin, daß die Basizität der aromatischen Amine im angeregten Singulettzustand abnimmt, daß aber, wenn das N-Atom im Ring eingebaut ist, die Basizität im angeregten Singulettzustand steigt. Die an Acridin von KOKUBUN [9] erhaltenen qualitativen Ergebnisse sind ähnlich. JACKSON und PORTER [6] haben 1961 die *pK*-Konstanten einiger Amine und N-haltiger Heteroaromaten im Triplettzustand qualitativ bestimmt.

IV. Ergebnisse

Die experimentellen Absorptionskurven sind für alle untersuchten Moleküle bekannt. Eine Ausnahme bilden α -Aminopolyene, die als Verbindungen unbekannt sind. Da die Energien der Singulettübergänge der Verbindungen (I, V, VI, VII) von KLESSINGER [8] und der Verbindungen (XI, XII, XIII, XIV) von MATAGA [11] untersucht worden sind, wurden in unserer Arbeit Vergleiche mit den experimentellen Absorptionskurven nur für die Verbindungen durchgeführt, die

Tabelle 1

Verbindung	Grundzustand		Erster angeregter Singulett-Zustand				Erster angeregter Triplett-Zustand		
	p_0	q_N^0	$\Delta\varepsilon^V$	f	p^V	Δq_N^V	$\Delta\varepsilon^T$	p^T	Δq_N^T
I	1,85	1,858	4,387	0,046	4,21	-0,186	2,567	2,74	-0,107
II	2,08	1,844	3,879	0,047	3,15	-0,078	1,657	2,39	-0,052
III	2,13	1,854	3,726	0,083	5,62	-0,151	1,706	2,63	-0,035
IV	1,30	1,769	4,343	0,002	2,94	-0,187	2,742	1,67	-0,121
V	2,95	1,873	4,202	0,074	6,15	-0,144	2,433	4,63	-0,102
VI	1,79	1,860	4,278	0,038	3,01	-0,118	2,543	2,68	-0,102
VII	0	1,870	4,031	0,098	0	-0,176	2,507	0	-0,122
VIII	—	1,832	4,669	1,024	—	-0,255	1,347	—	-0,091
IX	—	1,826	3,914	1,391	—	-0,180	0,985	—	-0,040
X	—	1,824	3,456	1,740	—	-0,130	0,784	—	-0,022
XI	0,74	1,168	4,999	0,036	0,71	+0,061	2,669	0,59	-0,044
XII	0,85	1,175	4,170	0,031	0,80	+0,027	1,855	0,68	-0,030
XIII	0,88	1,169	4,157	0,060	0,94	+0,072	1,802	0,89	-0,097
XIV	1,06	1,188	3,555	0,285	0,57	+0,017	1,317	0,48	-0,044

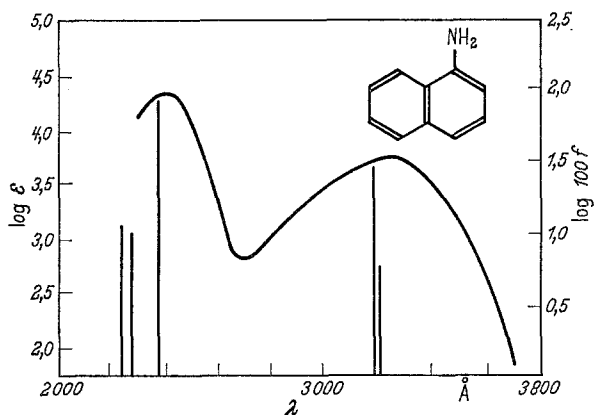
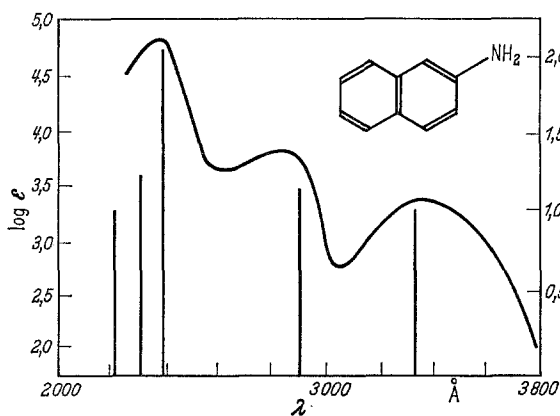
Abb. 1. Spektrum von α -Naphthylamin

Abb. 2

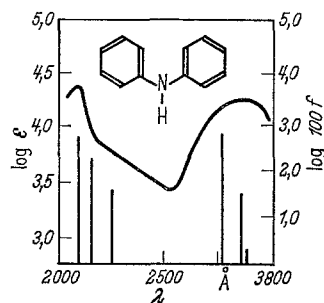
Abb. 2. Spektrum von β -Naphthylamin

Abb. 3

Abb. 3. Spektrum von Diphenylamin

mit den genannten Parametern zum ersten Mal berechnet worden sind. Eine Gegenüberstellung der errechneten mit den experimentell bestimmten Triplett-Anregungsenergien konnte nicht durchgeführt werden, weil keine Informationen über die Triplett-Anregungsenergien vorhanden sind.

Auf den Abb. 1, 2 und 3 sind die experimentellen Absorptionskurven des α -Naphthylamins [4], β -Naphthylamins [4] und Diphenylamins [3] dargestellt. Die errechneten Energien der Übergänge sind als Linien angegeben, deren Höhe $\log 100 f$ ist (f = die berechnete Oszillatorenstärke). Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, wird in allen Fällen gute Übereinstimmung der errechneten und der experimentell bestimmten Anregungsenergien erreicht.

Tab. 1 enthält die folgende Information: a) *Grundzustand*: π -Elektronenkomponente des Dipolmoments (p^0); π -Elektronenladungsdichte des Stickstoffatoms (q_N^0). b) *Erster angeregter Singulettzustand* (Fluoreszenzzustand): Anregungsenergie ($\Delta \epsilon^V$), Oszillatorenstärke (f), π -Elektronenkomponente des Dipolmoments (p^V), Änderung der Ladungsdichte des Stickstoffatoms ($\Delta q_N^V = q_N^V - q_N^0$).

Tabelle 2. α -Naphthylamin

$\Delta\varepsilon^V$	f	p^V	q_N^V	$\Delta\varepsilon^T$	p^T	q_N^T
—	—	2,08	1,844	—	—	—
3,879	0,047	3,15	1,766	1,657	2,39	1,791
3,896	0,308	7,66	1,641	2,789	2,83	1,762
5,226	0,631	4,32	1,690	3,139	3,25	1,741
5,397	0,078	3,09	1,726	3,730	2,60	1,792
5,481	0,079	5,22	1,608	3,827	3,07	1,816

Tabelle 3. Chinolin

$\Delta\varepsilon^V$	f	p^V	q_N^V	$\Delta\varepsilon^T$	p^T	q_N^T
—	—	0,85	1,175	—	—	—
4,170	0,031	0,80	1,202	1,855	0,68	1,144
4,503	0,208	3,84	1,242	3,065	0,70	1,136
5,714	1,273	2,37	1,275	3,427	0,70	1,262
5,983	0,386	1,28	1,137	3,959	1,08	1,205
6,085	0,269	1,48	1,093	4,020	1,96	1,226

c) *Erster angeregter Triplettzustand* (Phosphoreszenzzustand): Anregungsenergie ($\Delta\varepsilon^T$), π -Elektronenkomponente des Dipolmoments, (p^T), Änderung der π -Elektronenladungsdichte des Stickstoffatoms ($\Delta q_N^T = q_N^T - q_N^0$).

Zur Illustration der Ergebnisse sind in den Tab. 2 und 3 auch die Werte $p^{V(T)}$, $\Delta\varepsilon^{V(T)}$, f , $q_N^{V(T)}$ für die ersten fünf angeregten Zustände des α -Naphthylamins und des Chinolins angegeben worden.

V. Auswertung der Ergebnisse

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, weist die π -Elektronenkomponente des Dipolmoments bei allen untersuchten Aminen im Fluoreszenz- und Phosphoreszenzzustand wesentlich höhere Werte auf als im Grundzustand. Bei den N-Heteroaromaten ist die Änderung des Dipolmoments unbedeutend, und eine einfache Beziehung zwischen den Dipolmomenten im Grundzustand und angeregten Zustand konnte nicht festgestellt werden.

Die experimentellen Untersuchungen von KAWSKY [7] über die Änderung der π -Komponente der Dipolmomente von α - und β -Naphthylamin im ersten angeregten Singulettzustand sind in Tab. 4 zusammengefaßt. In der gleichen Tabelle werden auch die von MATAGA [10] berechneten Werte der Δp angegeben.

Tabelle 4

Verbindung	Δp_{exp}	Δp^a	Δp^b
α -Naphthylamin	4,1	3,68	1,07
β -Naphthylamin	3,4	4,64	3,49

^a Werte berechnete nach MATAGA.

^b Nach unseren Berechnungen.

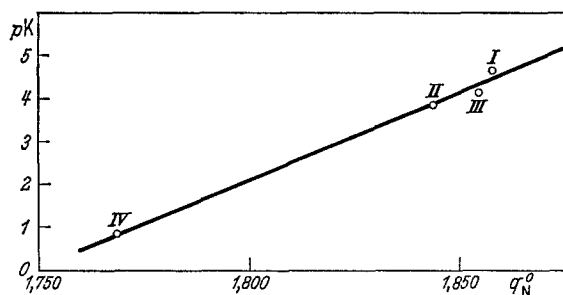


Abb. 4. Korrelation von π -Ladung am N-Atom und experimentellem pK -Wert

Die Berechnungen von Mataga sind ebenfalls nach der ASMO-CI-Methode durchgeführt. Dabei ist die Konfigurationenwechselwirkung stark begrenzt, es werden nur einige einfach angeregte Zustände mitgenommen.

Hinsichtlich der Änderung der Basizität können aus Tab. 1 die folgenden Schlußfolgerungen, die mit den experimentell gefundenen Konzepten übereinstimmen, gezogen werden:

Die Anregung der Moleküle von Aminen führt in allen Fällen zu wesentlicher Abnahme der π -Ladungsdichte am Stickstoffatom und weiterhin zur entsprechenden Verminderung der Basizität. Dabei ist die Verminderung im Singulettzustand in allen Fällen größer als im Triplettzustand:

$$|\Delta q_N^V| > |\Delta q_N^T|.$$

Die Änderung der Ladungsdichte bei Anregung überschreitet in allen Fällen die Änderung der Ladungsdichte beim Übergang von einer zu einer anderen Verbindung, d. h. die Änderung der Basizität ist bei Anregung viel größer als bei Änderung der Struktur, der Lage der Aminogruppe oder bei Annullierung. Ähnliches scheint für die nächsten höheren Singulett- und Triplettzustände zu gelten (Tab. 2 und 3).

Auf Abb. 4 wird die Korrelation zwischen der π -Elektronenladungsdichte des Stickstoffatoms und den experimentell gefundenen pK -Werten für den Grundzustand von Anilin, α - und β -Naphthylamin und Diphenylamin [16] dargestellt. Aus diesem Korrelationsdiagramm werden die pK -Werte der Amine im angeregten Zustand entnommen (s. Tab. 5). Wie aus der Tab. 5 zu ersehen ist, stimmen für das β -Naphthylamin die berechneten Werte mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut überein, was als Hinweis auf die Anwendbarkeit der Korrelationsabhängigkeit zur Berechnung der pK -Werte von Aminen im angeregten Zustand dienen kann.

Die Anregung der stickstoffhaltigen Heteroaromaten zum ersten Singulettzustand ist mit einer Erhöhung der π -Ladungsdichte am Stickstoffatom verbunden, was eine Steigerung der Basizität bedeutet. Die Änderung der Ladung von N-Heteroaromaten ist wesentlich geringer als bei den Aminen. Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungsergebnisse von WELLER [15]. Die Anregung zum ersten Triplettniveau führt in allen Fällen zur Verminderung der Ladungsdichte des Stickstoffatoms und demzufolge zur Abnahme der Basizität.

Tabelle 5

Verbindung	pK^V		pK^T	
	berechnet	exp	berechnet	exp ^a
Anilin	-3,1	—	0,1	—
α -Naphthylamin	0,8	—	1,7	—
β -Naphthylamin	-1,8	-2,0	2,9	3,1 - 3,3
Diphenylamin	-6,7	—	-4,0	—

^a pK Werte nach JACKSON und PORTER.

Während die Änderung der Ladungsdichte beim Stickstoffatom für die Amine in allen angeregten Singulett- und Triplettzuständen nur in einer Richtung verläuft, ist bei den stickstoffhaltigen Heteroaromaten keine solche Regelmäßigkeit festzustellen.

Es besteht keine einfache Korrelationsabhängigkeit zwischen den pK -Werten und der Ladungsdichte des Stickstoffatoms der Heteroaromaten. Hier handelt es sich im allgemeinen um einen symbaten Zusammenhang. Die Abwesenheit einer einfachen Abhängigkeit ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Basizität der Heteroaromaten vor allem von der Elektronendichte der $n(S)$ -Elektronen des Stickstoffatoms bestimmt wird.

Die Anregung der Moleküle führt auch zu einer wesentlichen Änderung der Ladungsdichten der Kohlenstoffatome. Auf Abb. 5 und 6 wird die Änderung der Ladungsdichte (q) der Kohlenstoffatome im Fluoreszenzzustand (V), Phosphores-

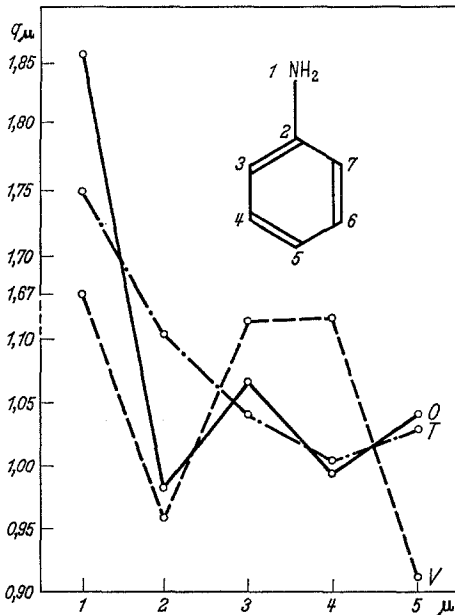


Abb. 5. Anilin

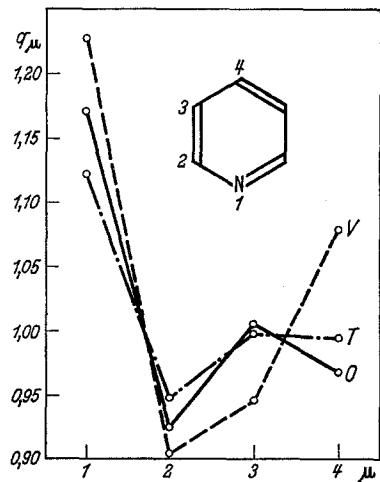


Abb. 6. Pyridin

Abb. 5 und 6. Ladungsdichteverteilung von Anilin/Pyridin im Grundzustand (0) sowie im angeregten Singulett-(V)- und Triplett-(T)-Zustand

zenzzustand (T) und Grundzustand (0) für Anilin und Pyridin dargestellt. Wenn die Ladungsdichte eines Atoms zur Bestimmung des Zentrums einer nukleophilen oder elektrophilen Reaktion herangezogen wird, dann zeigen die Abbildungen, daß die Reaktionsstellen für den Grundzustand und die angeregten Zustände unterschiedlich sein können.

In unserer folgenden Arbeit werden die Ergebnisse einer Untersuchung von Aminoderivaten der N-Heteroaromaten und von Oxyderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe mitgeteilt werden.

Literatur

1. COULSON, C. A., and J. JACOBS: *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1984.
2. FÖRSTER, T.: *Z. Elektrochemie* **54**, 42 (1950).
3. GOWENLOCK, B., and J. TROTMAN: *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 1454.
4. HIRSHBERG, J.: *Canad. J. Res.* **27**, 437 (1949).
5. ITOH, R.: *J. phys. Soc. Japan* **13**, 389 (1958); **14**, 1224 (1959).
6. JACKSON, G., and G. PORTER: *Proc. Roy. Soc. [London] A* **260**, 13 (1961).
7. KAWSKI, A.: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci., Math., Astron., Phys.* **12** (3), 179 (1964).
8. KLESSINGER, M.: *Theoret. chim. Acta* **5**, 236 (1966).
9. KOKUBUN, H.: *Z. physik. Chemie (Frankfurt)* **13**, 386 (1957). — *Naturwissenschaften* **44**, 233 (1957).
10. MATAGA, N.: *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 654 (1963).
11. —, u. K. NISHIMOTO: *Z. physik. Chemie (Frankfurt)* **13**, 140 (1957).
— *Z. physik. Chemie (Frankfurt)* **18**, 285 (1958).
12. MURRELL, J. N.: *Proc. phys. Soc. [London] A* **68**, 969 (1955).
13. PARISER, R., and R. PARR: *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953).
— *J. chem. Physics* **24**, 250 (1956).
POPLE, J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
— *Proc. phys. Soc. [London] A* **68**, 81 (1955).
14. TYUTYULKOV, N., u. F. FRATEV: *Theoret. chim. Acta* **5**, 376 (1966).
15. WELLER, A.: *Z. Elektrochemie* **61**, 956 (1957).
16. *Spravotschnik chimika (Chemisches Wörterbuch)*, B III, 98, 100, 102: Moskau-Leningrad 1964.

Prof. Dr. N. TYUTYULKOV
Bulgarische Akademie der Wissenschaften
Institut für organische Chemie
Sofia 13, Bulgarien