

Spektroskopische Eigenschaften organischer Azoverbindungen

Von Hermann Rau^[*]

Azoverbindungen sind durch einen tiefliegenden $^1(n,\pi^*)$ -Elektronenzustand charakterisiert, dem im Absorptionsspektrum eine langwellige, schwache Bande entspricht. Kopplungen dieses Zustands mit anderen tiefliegenden Molekülzuständen sind die Ursache der für verbotene Übergänge hohen Intensität, der Strukturlosigkeit der „Azo-Bande“ und der Fluoreszenzunfähigkeit fast aller organischer Azoverbindungen.

1. Einführung

Die Azogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ hat einer großen Klasse von organischen Farbstoffen ihren Namen gegeben. Dennoch hat diese Atomgruppierung bei den Spektroskopikern vergleichsweise wenig Interesse gefunden. Der Grund mag in den Auswirkungen zweier Regeln zu suchen sein, mit denen man das spektroskopische Verhalten der Azoverbindungen kennzeichnen kann:

1. Die Azogruppe hat eine „strukturzerstörende Wirkung“^[1];
2. Azoverbindungen emittieren nicht.

So ist die Information, die sich aus Absorptions- und Emissionsspektren erhalten läßt, sehr begrenzt.

als sie im Zusammenhang mit den Kopplungsverhältnissen der niedrigsten Anregungszustände eine Rolle spielen.

2. Grundlagen

2.1. Molekulare Energiezustände

2.1.1. Reine stationäre Zustände

Aus spektroskopischen Experimenten weiß man, daß ein molekulares System Strahlung nur in ganz charakteristischen Portionen $h\nu$ absorbieren oder emittieren kann und daß es dabei von einem Energiezustand in einen anderen übergeht (Abb. 1 a). Dabei muß der Spinzustand erhalten

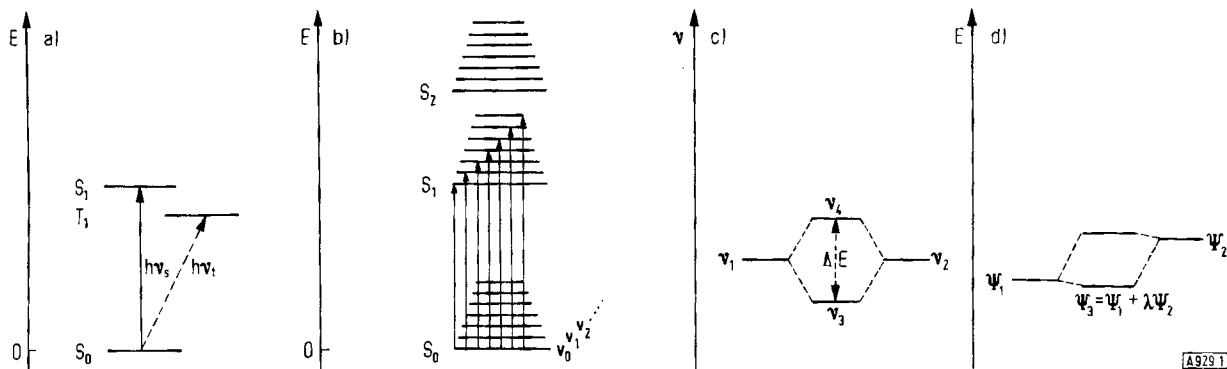


Abb. 1. a) Stationäre Zustände; b) Born-Oppenheimer-Zustände; c) gekoppelte klassische Oszillatoren; d) gekoppelte Molekülzustände.

Durch Suchen nach Ausnahmen von diesen Regeln ist es aber möglich, die molekularen Ursachen der spektroskopischen Eigenheiten zu erhellen. Dabei müssen theoretische Überlegungen in größerem Umfang herangezogen werden und die Schlüsse wegen des Mangels an experimentellen Daten notwendigerweise etwas spekulativ bleiben.

Nur ein Gebiet der Spektroskopie der Azoverbindungen ist ausführlich bearbeitet worden: die Photochemie, speziell die *cis-trans*-Isomerisierung aromatischer und der Photozerfall aliphatischer Azoverbindungen. Beide Prozesse sollen im folgenden nur insoweit beachtet werden,

bleiben ($S_0 \rightarrow S_1$), ein Multiplizitätswechsel ($S_0 \rightarrow T_1$) ist verboten.

Diese Zustände sind dadurch charakterisiert, daß sich das molekulare System nicht nur kurzzeitig in ihnen befindet. Man beschreibt sie durch stehende Materiewellen. Die Wellenfunktion enthält alle Informationen über den Zustand. Für den Spektroskopiker interessant sind Energie, Symmetrie und Lebensdauer. Ein Zustand, in dem das Molekül verbleibt, ist ein reiner stationärer Zustand.

2.1.2. Quasistationäre Zustände

Zustände, wie wir sie mit spektroskopischen Mitteln beobachten, können aber gar keine reinen stationären Zustände sein, da die Spektroskopie ja gerade Übergänge registriert. Jedoch sind die spektroskopisch zu erfassenden

[*] Doz. Dr. H. Rau
Abteilung für Physikalische Chemie der
Universität Hohenheim (LH)
7 Stuttgart 70, Postfach 106

Zustände normalerweise so langlebig, daß sie als quasi-stationär anzusehen und durch eine einzige Wellenfunktion beschreibbar sind.

Besonders geeignet zur Beschreibung solcher Zustände sind die Born-Oppenheimer(BO)-Funktionen. Die inneren Koordinaten des Moleküls zerfallen in der BO-Näherung in drei voneinander unabhängige Sätze der Elektronenbewegung, der Schwingung und der Rotation. Bei Molekülen in Lösung kann die Rotationsstruktur nur in ganz seltenen Fällen beobachtet werden, wir werden deshalb die Rotation unberücksichtigt lassen. Dann kann man in der BO-Näherung die Gesamtfunktion des vibronischen Zustands als Produkt der Elektronen- und Schwingungsfunktionen

$$\psi = \theta(r, q) \cdot \varphi(q) \quad (1)$$

darstellen, wobei r die Menge der Elektronen- und q die der Schwingungskordinaten ist.

Daraus resultiert ein Termschema wie in Abbildung 1 b, in dem Elektronen- mit Schwingungszuständen $v_0, v_1, v_2 \dots$ kombiniert sind, wobei die individuellen Eigenschaften der Zustände erhalten bleiben.

2.1.3. Nicht-stationäre Zustände

In Wirklichkeit ist die Unabhängigkeit der Koordinaten nur eine Näherung, die von jedem realen System mehr oder weniger gut erfüllt wird. Elektronen- und Schwingungszustände können unter sich und miteinander gekoppelt sein.

Da die Molekülzustände die Eigenschaften von Oszillatoren haben, entstehen bei Wechselwirkung zwischen zwei Zuständen zwei neue Zustände mit größerer und kleinerer Energie (Abb. 1 c). Die Aufspaltung ΔE ist von der Stärke der Kopplung abhängig.

Im Formalismus der Wellenmechanik werden gekoppelte Zustände durch Mischen von Wellenfunktionen gefaßt (Abb. 1 d):

$$\psi = \psi_1 + \lambda \psi_2 = \psi_1 + \frac{\int \psi_1 V \psi_2 d\tau}{E_1 - E_2} \psi_2 \quad (2)$$

λ , der Mischungskoeffizient, ist das Verhältnis der Kopplungsenergie zwischen den Zuständen ψ_1 und ψ_2 unter der Wechselwirkung V zum Energieabstand $E_2 - E_1$. Die BO-Näherung ist gültig solange $\lambda \ll 1$ ist.

Eine andere Eigenschaft gekoppelter Zustände sei am Beispiel zweier gleicher gekoppelter Pendel demonstriert: Stößt man nur ein Pendel an, so beginnt auch das andere bald zu schwingen, übernimmt die Bewegungsenergie so weit, daß das erste Pendel zur Ruhe kommt, worauf das Spiel mit vertauschten Rollen erneut beginnt. Ein molekulares System wandert zwischen gekoppelten Zuständen hin und her, der einzelne Zustand ist also nicht mehr stationär.

Die Zeit τ_p , die das System braucht, bis es in einen bestimmten Zustand zurückkehrt, hängt von der Kopplungsstärke und von der Kompliziertheit des Systems ab: Je schwächer die Kopplung ist und je mehr Zustände zusammengekoppelt sind, desto länger dauert es, bis der Ausgangszustand wieder erreicht wird, desto größer ist τ_p ^[2].

2.2. Die Azogruppe

Die Azogruppe besteht aus zwei Stickstoffatomen, die durch eine Doppelbindung verknüpft sind und die je ein nichtbindendes Elektronenpaar tragen. Azoverbindungen sind chemisch und photochemisch um so stabiler, je größer die mesomeren und induktiven Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls sind^[3]. Spektroskopisch zeichnen sie sich durch einen tiefliegenden $^1(n, \pi^*)$ -Zustand aus, dem eine langwellige, schwache Absorptionsbande entspricht (z. B. Abb. 2).

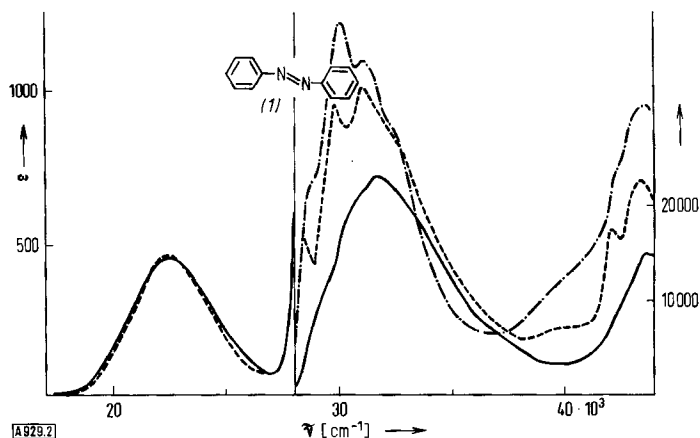
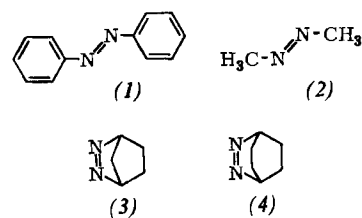


Abb. 2. Absorption von *trans*-Azobenzol in Methylcyclohexan/Isopentan (3:1): — bei Raumtemperatur, ---- bei 77°K; - · - · - in Polyäthylenfolie bei Raumtemperatur.

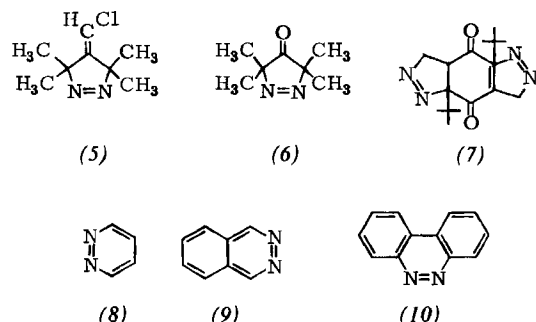
Die Bindungsabstände der Azogruppe in aromatischen und aliphatischen Azoverbindungen sind ungefähr gleich groß. Der N=N-Abstand beträgt 1.23 Å in Azobenzol (1)^[4] und in Azomethan (2)^[5], die Länge der N—C-Bindung 1.41 Å in *trans*-^[6], 1.46 Å in *cis*-Azobenzol^[7] und 1.47 Å in Azomethan^[5] (dies ist praktisch der Abstand einer mesomeriefreien C—N-Bindung^[8]).



Die Bindungswinkel am Stickstoffatom liegen nahe bei 120°^[5,6]. Durch diese Geometrie ist eine *cis-trans*-Isomerie bedingt (vgl. (1) und (2) mit (3) und (4)). Von den beiden Isomeren ist stets die *trans*-Form die stabilere. Beim Azobenzol beträgt der Energieunterschied 12 kcal/mol^[9] und die Aktivierungsenergie für die *cis-trans*-Umwandlung in Lösung 23 kcal/mol^[10], im Festkörper 31 kcal/mol^[11], so daß die beiden Isomeren bei Raumtemperatur in Substanz getrennt werden können. Beim Azomethan ist dies nur bei tiefer Temperatur möglich^[12]. Aromatische *cis*-Azoverbindungen können wegen der sterischen Hinderung der *o*-Wasserstoffatome nicht mehr eben sein. *cis*-Azobenzol

hat eine ebene Azogruppe, die Phenylringe sind jedoch parallel zueinander um 56° aus dieser Ebene herausgedreht^[7].

Die Azogruppe in *cis*-Konfiguration kann auch Teil eines aliphatischen oder aromatischen Ringsystems sein wie in 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]-2-hepten (3), dem entsprechenden



Diazabicycloocten (4), Pyrazolinen wie (5), (6) und (7) oder *o*-Diazinen wie Pyridazin (8), Phthalazin (9) oder Benzo[*c*]cinnolin (10).

system enthalten, sind nur sehr wenige bekannt ((11)^[13] und (12)^[14]); bisher liegen kaum spektroskopische Befunde über sie vor.

Für die Spektroskopie der *cis*- und *trans*-Azoverbindungen ist wichtig, daß sie zu verschiedenen Symmetriegruppen gehören: die *cis*-Verbindungen zur Gruppe C_{2v} , die *trans*-Verbindungen zur Gruppe C_{2h} . Bei aliphatischen Azoverbindungen genügt es, die lokale Symmetrie^[15] zu berücksichtigen (z. B. bei (3)).

3. Besonderheiten der Spektren von Azoverbindungen

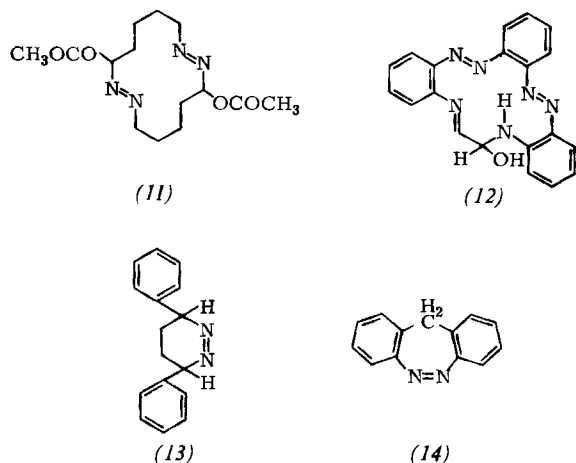
3.1. Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im Absorptionsspektrum

Die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ist vom Typ der Reste beiderseits der Azogruppe abhängig^[3]. Bei aliphatischen Azoverbindungen erscheint die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ca. 28000 cm^{-1} (Tabelle 1), bei aromatischen bei 22000 bis 23000 cm^{-1} . Es ist überraschend, daß die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von Substitutionen an aromatischen Azoverbindungen

Tabelle 1. $n \rightarrow \pi^*$ -Banden und Fluoreszenzausbeute aliphatischer Azoverbindungen.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	ϵ_{\max}	Struktur	Ausbeute [%]	Lit.
<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	28000	13	keine	0	[16, 12]
<i>trans</i> -(CH_3) ₂ CHN=NCH(CH ₃) ₂	28000	17	keine	0	[17]
<i>trans</i> -(CH_3) ₃ CN=NCH(OCOCH ₃)CH(CH ₃) ₂	28000	19	keine	0	[18]
(11)	28000	60	77°K: schwach	0	[19]
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	28400	240	keine	0	[12]
(4)	27000	150	scharf	0.55	[20]
(3)	29500	400	scharf	0.15	[20]
(5)	31000	280	schwach	0.01	[18]
(6)	28000	250	keine	0	[18]
(7)	30500		schwach	≈ 0.01	[18]
3,5-Diphenylpyrazolin	30500	290			[21]
(13)	25900	770			[19]

Diese Verbindungen können natürlich nicht mehr isomerisieren. Moleküle, die eine *trans*-Azogruppe in einem Ring-



gen fast unbeeinflusst bleibt, während die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden im Spektrum beträchtlich verschoben werden (Tabelle 2). Besonders deutlich wird dies bei den *trans*-Diarylazoverbindungen der Tabelle 3.

Tabelle 2. Spektren substituierter *trans*-Azobenzole $p\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$.

R	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande		langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande		Lit.
	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	$\lg \epsilon_{\max}$	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	$\lg \epsilon_{\max}$	
H	22300	2.61	31600	4.35	[22]
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	22500	2.71	31600	4.3	[23]
CH_3	22200	2.83	30000	4.37	[24]
OCH_3	22500	2.8	29000	4.31	[25]
NO_2	22000	2.83	30000	4.35	[17]
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	21500[a]	—	24500	4.36	[25]
$\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	22000	3.4	27900	4.6	[26]

[a] Berechnet.

Tabelle 3. Spektren von *trans*-Diarylazoverbindungen, nach [27].

Verbindung	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande		1. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande		$\lg \epsilon_{\max}$
	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]	$\lg \epsilon_{\max}$	$\tilde{\nu}_{o-o}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]	
Ph—N=N—Ph	22500	2.65	28500	31500	4.35
Ph—N=N-1-Napht	22100	2.95	26000	27000	4.08
Ph—N=N-2-Napht	22400	2.96	26000	27000 [a]	3.8 [a]
1-Napht-N=N-1-Napht	21600	3.17	23500	25000	4.22
1-Napht-N=N-2-Napht	22000	3.18	25000	26300	4.29
2-Napht-N=N-2-Napht	22500	3.18	25500	25500 [a]	4.15 [a]

Ph = Phenyl, Napht = Naphtyl.

[a] Schultern im Anstieg der 2. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande.

3.2. Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im Absorptionsspektrum

Auch die Intensitäten der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden substituierter Azobenzole werden durch die Art der Substitution nur wenig beeinflusst (Tabelle 2), bei den Diarylazoverbindungen der Tabelle 3 ist die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande nur von der Art der Reste, nicht von der Substitutionsstelle am Aromaten abhängig.

Die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des *trans*-Azobenzols nimmt mit fallender Temperatur ab (Abb. 2).

Bei den *cis*-Isomeren sind die Intensitäten allgemein größer als bei den *trans*-Azoverbindungen (Tabelle 1, 2 und 4). Dabei erreicht die Oszillatorenstärke des *cis*-Azobenzols schon eine Größenordnung, die normalerweise den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen vorbehalten ist.

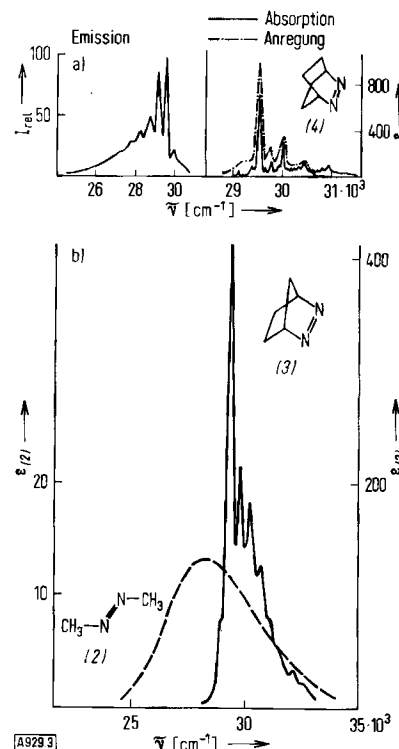
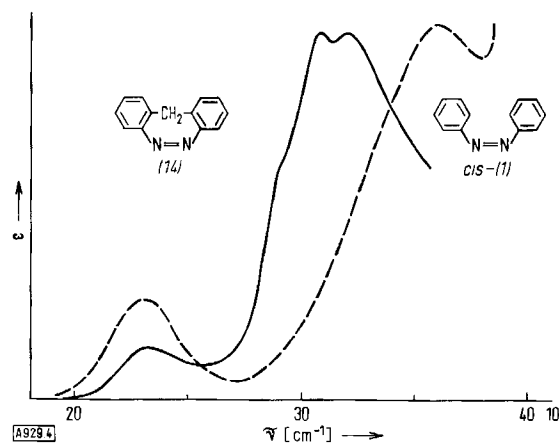
3.3. Schwingungsstruktur der Elektronenbanden

3.3.1. Schwingungsstruktur der langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Bande

Gasspektren zeigen normalerweise die stärkste Ausprägung von Schwingungsstrukturen der Elektronenbanden, und gewöhnlich sind die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden schärfer strukturiert als die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden^[28]. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des gasförmigen Azobenzols ist jedoch ohne Struktur^[29], ebenso sind die langwelligen Banden der Azoalkane unstrukturiert^[17,30]; hingegen sind die Strukturen der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei (3) sowie (4) außerordentlich scharf^[20] (Abb. 3a).

In Lösung ist weder beim *trans*- noch beim *cis*-Azobenzol eine strukturierte $n \rightarrow \pi^*$ -Bande gefunden worden. Auch Tieftemperaturspektren (Abb. 2 und 4) sowie das Spektrum einer Lösung in Polyäthylen zeigen nur kontinuierliche $n \rightarrow \pi^*$ -Banden^[29]. Ebenso ist der Versuch, durch Fixierung des Moleküls an Oberflächen einen Einfluß auf die Form der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande auszuüben, erfolglos geblieben^[31].

Auch in den Lösungsspektren der acyclischen *trans*- und *cis*-Azoaliphaten (Tabelle 1) sind nur unstrukturierte Banden zu finden (Abb. 3b)^[16,17]. Dagegen weisen die cyclischen aliphatischen Azoverbindungen (3) und (4) in unpolaren Lösungsmitteln sehr scharfe Strukturen auf (Abb. 3b)^[20,32]. Bei den Pyrazolinen (5) und (7) beobachtet man im Tieftemperaturspektrum deutliche Strukturen, hingegen hat (6) auch unter diesen Bedingungen eine glatte $n \rightarrow \pi^*$ -Bande (Abb. 5)^[18].

Abb. 3. a) Gasspektren von (4) [20]; b) Absorption von — (3) in Isooctan [32], ---- *trans*-(2) in Hexan.Abb. 4. Absorption von *cis*-Azobenzol ---- und *o,o'*-Azodiphenylmethan — in Methylcyclohexan/Isopentan bei 77°K.

Die *o*-Diazine (8), (9) und (10) zeigen schon bei Raumtemperatur in unpolaren Lösungsmitteln deutlich strukturierte $n \rightarrow \pi^*$ -Banden^[33–35].

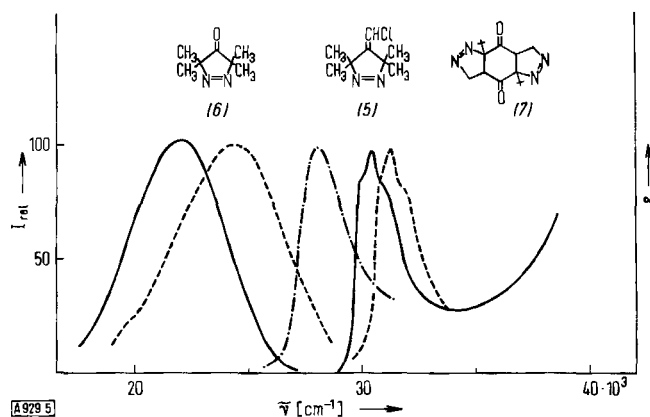


Abb. 5. Absorption und Fluoreszenz von (7) --- und (5) — sowie Absorption von (6) — · —.

Von der cyclischen *trans*-Azoverbindung (11) kann aus Löslichkeitsgründen ein Tieftemperaturspektrum nur in polaren Lösungsmitteln aufgenommen werden. In Äthanol und Äther-Äthanol-Essigester-Gemischen erscheint bei tiefer Temperatur eine Schulter (Abb. 6)^[36] bei der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande.

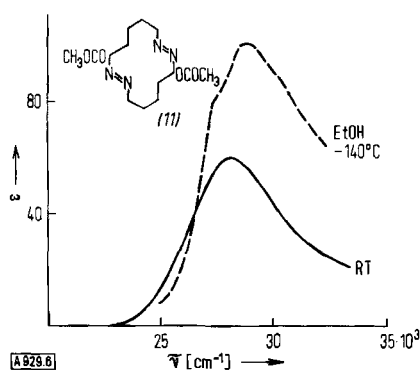


Abb. 6. Absorption von (11).

Das Kristallspektrum von Azobenzol zeigt in Transmission bei 298 und 77°K und in Reflexion bei Raumtemperatur nur eine kontinuierliche $n \rightarrow \pi^*$ -Bande^[29]. Im Tieftemperaturspektrum von Azobenzol in einem Stilben-Wirtskristall konnte bei 77°K eine Andeutung einer Struktur gefunden werden^[37], die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im Spektrum des Azobenzols in einem Bibenzyl-Kristall bei 20°K ist unstrukturiert^[38].

3.3.2. Schwingungsstruktur der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden verhalten sich in bezug auf ihre Schwingungsstruktur ganz anders als die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden. Im Gasspektrum des Azobenzols findet man eine Folge von Schwingungsbanden mit Abständen von 220 cm^{-1} ^[39,40] und von $1300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ ^[29].

In unpolaren Lösungsmitteln deutet sich die Struktur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des *trans*-Azobenzols schon an, scharf wird sie bei seiner Lösung in Polyäthylen oder in festen Gläsern bei 77°K (Abb. 2)^[29].

cis-Azobenzol weist auch bei 77°K keine Struktur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande auf^[20], das verbrückte *o,o'*-Azodiphenylme-

than (14) zeigt jedoch neben einer großen Rotverschiebung und Intensitätserhöhung auch eine Struktur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande mit Maximumabständen von 1400 bis 1600 cm^{-1} (Abb. 4, Tabelle 4)^[19].

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der *o*-Diazine sind stark strukturiert; in dieser Hinsicht dominiert der aromatische Charakter dieser Verbindungen.

3.4. Emission von Azoverbindungen

3.4.1. *trans*-Azoverbindungen

Bisher sind keine^[9] acyclischen *trans*-Azoverbindungen bekannt, die Emission zeigen, auch nicht unter Bedingungen, die normalerweise die Emission begünstigen – wie Deuterierung, Einbau in eine glasige Matrix, Einbau in einen Mischkristall, tiefe Temperaturen etc.

Die cyclische *trans*-Azoverbindung (11) fluoresziert weder in Lösung noch im Kristall, wo die Azogruppen eben sind^[42], auch nicht bei tiefen Temperaturen^[36]. (12) in äthanolischer Lösung fluoresziert sehr schwach bei Raumtemperatur, sehr deutlich bei tiefer Temperatur. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen führen jedoch zum Schluß, daß nicht die Azoform des Moleküls, sondern eine andere – wahrscheinlich tautomere – Form emittiert^[36].

3.4.2. *cis*-Azoverbindungen

Weder zeigt eine der acyclischen aliphatischen oder aromatischen Azoverbindungen in *cis*-Konfiguration eine Emission, noch die mit dem *cis*-Azobenzol verwandten nichtplanaren Moleküle *o,o'*-Azodiphenylmethan (14) und *o,o'*-Azobibenzyl^[19].

Unter den cycloaliphatischen Azoverbindungen der Tabelle 1 haben die starren Bicyclen höhere Quantenausbeuten der Fluoreszenz als die ebenen Pyrazoline. Das Diazacyclohexen (13) fluoresziert nicht.

3.4.3. *o*-Diazine

Bei diesen Verbindungen ist die Emission eher die Regel als die Ausnahme. Pyridazin (8)^[33] und Benzo[*c*]cinnolin (10)^[35] fluoreszieren, Phthalazin (9)^[43,44] phosphoresziert.

3.4.4. Protonierte Azoverbindungen

Azoverbindungen lösen sich leicht in starken Säuren unter asymmetrischer Protonierung^[45,46]. Dabei verschwindet die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im Absorptionsspektrum. Fast ohne Ausnahme fluoreszieren die protonierten Azoverbindungen^[47]. Ohne den tiefliegenden $^1(n, \pi^*)$ -Zustand sind die protonierten Moleküle jedoch spektroskopisch keine Azoverbindungen mehr.

3.4.5. Hydroxyazoverbindungen

Eine weitere Klasse von Azoverbindungen, die fluoreszieren können, sind die *o*- und *p*-Hydroxy-Derivate. Diese

[*] Einige Ausnahmen werden gegenwärtig untersucht. Der Grund für die Emission dieser Verbindungen scheint die Vertauschung von $^1(n, \pi^*)$ - und $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustand auf der Energieskala zu sein [31, 41].

Fluoreszenz stammt jedoch von der tautomeren Hydrazon-Form^[48,49].

3.5. Lage der Triplett-Zustände bei Azoverbindungen

Nach den üblichen spektroskopischen Verfahren ist bisher noch an keiner Azoverbindung ein Triplett-Zustand beobachtet worden.

Bei Pyridazin^[50] und Benzo[c]cinnolin^[51] konnten die niedrigsten Triplett-Zustände durch das Kristallabsorptionsspektrum bei 4.2 °K als $^3(n,\pi^*)$ - bzw. $^3(\pi,\pi^*)$ -Zustand identifiziert werden, Phthalazin phosphoresziert^[44].

Neben spektroskopischen Messungen können photosensibilisierte Reaktionen Hinweise auf die Lage der Triplett-Terme geben. Azobenzol läßt sich photosensibilisiert isomerisieren, dadurch wird der Triplett-Zustand auf unterhalb 21000 cm⁻¹ festgelegt^[52]. Azoalkane löschen die Phosphoreszenz von Aceton und Biacetyl^[53], der Singulett-Triplett-Abstand beträgt 3000 bis 4000 cm⁻¹. Auch für (3) ergibt sich eine Termdifferenz von ca. 2500 cm⁻¹^[54]. Diese Größenordnungen entsprechen der Erwartung^[30].

4. Elektronenzustände der Azoverbindungen

4.1. (π,π^*)-Zustände

Die Banden der Azoverbindungen, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zuzuordnen sind, zeigen große Ähnlichkeit mit denen der analogen Kohlenwasserstoffe. Für die Berechnung der π -Orbitale und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge stehen leistungsfähige Verfahren auf der Basis der Molekülorbital(MO)-Theorie zur Verfügung.

Ein Ansatz im Rahmen des MO-Modells geht nach Art der „Molecules in Molecule“(MIM)-Konzeption davon aus, daß die Azoverbindungen aus mehr oder weniger stark gekoppelten elektronischen Untereinheiten bestehen sollten, Azobenzol z. B. aus zwei Benzolsystemen und der Azogruppe^[55]. Für diesen Ansatz spricht die Molekülgeometrie (Abschnitt 2.2). Abbildung 7 ist zu entnehmen, daß in der einfachen Hückel-MO-Näherung nur ein geringer Unterschied zwischen dem MO- und MIM-Termschema besteht.

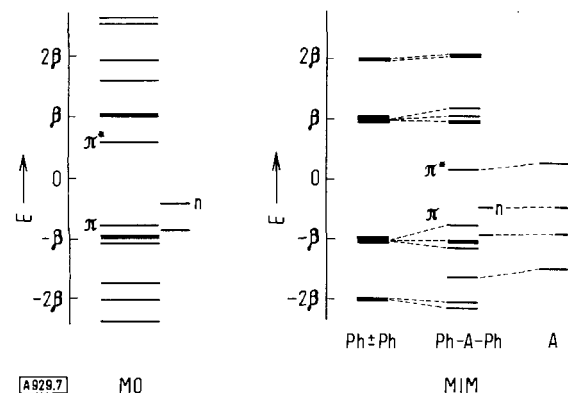


Abb. 7. Termschema von Azobenzol in der Hückel-MO- und -MIM-Näherung.

cis-Azoverbindungen sind meistens nicht eben. Wenn dies in Rechnung gestellt wird, so kann man die gemessenen Lösungsspektren simulieren^[25,56]. Die Wirkung sterischer Faktoren^[54,57-59] auf die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden wird in Abbildung 4 deutlich.

4.2. (n,π^*)-Zustände

4.2.1. MO-Modell

Die n -Orbitale der Azogruppe haben eine Symmetrieeigenschaft des σ -Bindungsgerüsts: Sie sind, im Gegensatz zu den π -Orbitalen, gegen Spiegelung an der Molekülebene symmetrisch. Liegen zwei n -Orbitale wie in der Azogruppe räumlich nahe genug beieinander, so können sie nach der MO-Theorie in ähnlicher Weise kombiniert werden wie die p_z -Orbitale der C-Atome in konjugierten Molekülen. Die beiden n -Orbitale spalten dann auf in ein energetisch höher und ein tiefer liegendes Gruppenorbital (Abb. 1 d und 8). Die Funktionen der neuen Zustände, die bestimmte, im *trans*- und *cis*-Isomeren verschiedene, Symmetrieeigenschaften haben, kann man nach dieser Methode als Linearkombinationen der Ausgangs- n -Orbitale ansetzen. Da die Gruppenorbitale n_a und n_s je doppelt besetzt sind, tragen sie praktisch nichts zur Bindungsenergie bei.

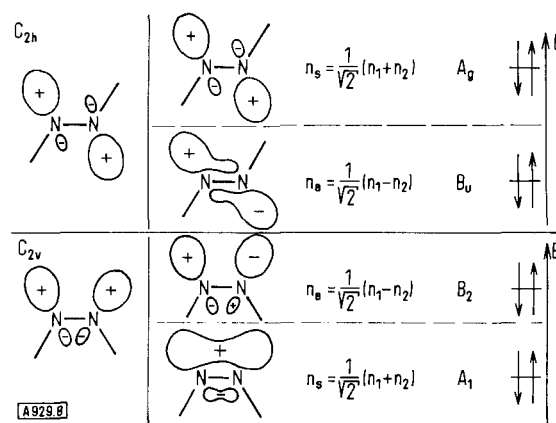


Abb. 8. Die n -Orbitale der *trans*- und *cis*-Azoverbindung im MO-Modell.

Die Größe der n_a - n_s -Aufspaltung ist Gegenstand einer Reihe von theoretischen Untersuchungen im Rahmen der MO-Konzeption gewesen. Es sind kleine^[60] und Aufspaltungen in der Größenordnung von 10000 cm⁻¹^[25,37,61] für aromatische Azoverbindungen und *o*-Diazine errechnet worden. Eine ab-initio-Rechnung ergibt sogar 30000 cm⁻¹ für Diimin HN=NH^[30].

Im MO-Modell sind die Auswahlregeln für *trans*- und *cis*-Azoverbindungen verschieden: Für *trans*-Azobenzol gehört die langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zu einem verbotenen Übergang, hingegen ist der Übergang zum höher liegenden $^1(n_a,\pi^*)$ -Zustand mit Polarisationsrichtung senkrecht zur Molekülebene erlaubt. Beim *cis*-Azobenzol ist es gerade umgekehrt, der Übergang zum energetisch tiefsten $^1(n_a,\pi^*)$ -Zustand ist erlaubt, ebenfalls mit Polarisationsrichtung senkrecht zur Molekülebene.

In der MIM-Modifikation bleibt aus Symmetriegründen die n_a - n_b -Aufspaltung erhalten.

4.2.2. Exciton-Modell

Bei Anregung eines in einem n -Orbital an einem Heteroatom lokalisierten Elektrons in ein π^* -Orbital bleibt am Heteroatom ein positives Loch zurück, das die negative Ladung im delokalisierten π^* -Orbital beeinflussen muß. Die Ladungsverteilung im (n,π^*) - und (π,π^*) -Zustand wird also grundsätzlich verschieden sein. Bei sehr starker Anziehung zwischen Elektron und Loch könnte der (n,π^*) -Zustand im wesentlichen durch ein Elektron-Loch-Paar, ein Exciton, begriffen werden^[62].

In Molekülen wie den *o*-Diazinen und den Azoverbindungen sind zwei solcher Exciton-Zentren genügend nahe benachbart, so daß die Wechselwirkung der gleich großen Übergangsmomente M_a und M_b zu einer Aufspaltung der Exciton-Zustände führen sollte^[62,63]. Die Aufspaltungen können auch bei kleinem M wegen des geringen Abstands d_{ab} der Zentren in einem Molekül nach^[64]

$$\Delta E = \frac{2M_a M_b}{d_{ab}}$$

bei Azoverbindungen und *o*-Diazinen beträchtlich werden.

Im Exciton-Modell sind die Auswahlregeln für *cis*- und *trans*-Azoverbindungen gleich. Die Lage der Übergangsmomente führt zu den Auswahlregeln für „card-packed-dimers“, der langwellige Exciton-Übergang ist stets verboten, der kürzerwellige erlaubt^[62-64].

Es gibt einen ersten theoretischen Ansatz für ein Modell der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung, das die Elemente des MO- und Exciton-Modells zu vereinen sucht^[65]. Es ist jedoch für Azoverbindungen noch nicht angepaßt.

4.2.3. Ab-initio-Rechnungen

Die halbempirischen MO- und Exciton-Ansätze gehen davon aus, daß die n -Orbitale an den Stickstoffatomen lokalisiert seien. Ab-initio-Rechnungen lassen diese Basis unsicher erscheinen. Berechnungen für Pyrazin nach verschiedenen Verfahren kommen übereinstimmend zum Schluß, daß das höchste besetzte n -Orbital des Grundzustands starke Anteile an σ -Orbitalen anderer Atome habe^[66,67]. Auch für Diimin^[30] wird eine von der Geometrie abhängige Beteiligung der s -Elektronen des Wasserstoffs an den n -Orbitalen der Azogruppe errechnet.

Dieses Rechnungsergebnis stellt die Anwendbarkeit des Exciton-Modells sehr viel stärker in Frage als die des MO-Modells, da hier zumindest die Symmetrieeigenschaften der Gruppenorbitale erhalten bleiben.

4.2.4. Vergleich der Modellansätze mit dem Experiment

Das richtige Modell muß zunächst folgende Eigenschaften der Spektren der Azoverbindungen richtig wiedergeben: Gleiche Energie der $^1(n,\pi^*)$ -Zustände, Aufspaltung der n -Orbitale sowie die Auswahlregeln.

Eine konstante Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden im Spektrum ist mit dem Exciton- und mit dem MIM-Modell zu verein-

baren. Die Exciton-Übergänge sind an den Stickstoffatomen lokalisiert und von den Resten beiderseits der Azogruppe wenig beeinflusst. Ein kritischer Vergleich von Exciton- und MO-Berechnungen gibt der MO-Theorie den Vorzug, da sie besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt^[68].

In der MIM-Modifikation des MO-Ansatzes ist das π^* -Orbital ein gestörtes Orbital der Azogruppe (Abb. 7). Bei Substitution am aromatischen Untersystem verschiebt sich also das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital relativ wenig, hingegen ist das höchste besetzte π -Orbital, ein Orbital der aromatischen Untereinheiten, gegen Substituenten empfindlich. So wird zwar die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei Substitution an den Phenylgruppen des Azobenzols oder beim Übergang zu Azonaphthalinen verschoben, nicht aber die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist in der Azogruppe lokalisiert, ist also kein Charge-transfer-Übergang. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande wird jedoch verschoben, wenn der Substituent an der Phenylgruppe seinerseits Azogruppen trägt – wie in Bis-, Tris-, Tetrakis-azobenzol usw. –, denn dann können auch die n -Orbitale der einzelnen Azogruppen miteinander in Wechselwirkung treten.

Auch die seltsame Ähnlichkeit der Intensitäten (Tabelle 3) der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von *trans*-1,1'- und -2,2'-Azonaphthalin (Symmetrie C_{2h}) sowie *trans*-1,2'-Azonaphthalin (Symmetrie C_s) läßt sich mit dem MIM-Ansatz vereinbaren. Die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ist nur von der Art der Reste an der Azogruppe, nicht von der Gesamtsymmetrie des Moleküls bestimmt, solange die Konfiguration der Azogruppe selbst nicht verändert wird. Wird diese geändert, so steigt die Übergangswahrscheinlichkeit beim *cis*-Isomeren stark an (Tabelle 1). Diese Auswahlregeln sind das stärkste Argument für die Richtigkeit des MO-Modells.

Die experimentelle Prüfung der Aufspaltung der n -Orbitale, wie sie durch die Modelle gefordert wird, ist dadurch erschwert, daß bei den Azoverbindungen nur die eine, langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Bande gut zuzuordnen ist. Es fehlt nicht an Versuchen, schwache Banden in den Spektren aromatischer und aliphatischer Azoverbindungen als den zweiten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu identifizieren^[16,69,70]; als gesichert können diese Zuordnungen aber kaum gelten. Eindeutig jedoch ist wohl die Aufspaltung der n -Orbitale des Grundzustands im Photoelektronenspektrum^[71] zu erkennen, wo sie 26000 cm^{-1} beträgt.

Bei den Diazinen gibt es andererseits Messungen, die auf mehrere schwache Übergänge im Bereich der langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Bande hindeuten^[62,72,73]. Die Ergebnisse sind jedoch teilweise widersprüchlich, eine Identifizierung dieser Übergänge ist nicht gesichert^[94].

4.3. Wechselwirkungen des niedrigsten $^1(n,\pi^*)$ -Zustands mit anderen Molekülzuständen

4.3.1. Schwingungskopplung mit dem niedrigsten $^1(\pi,\pi^*)$ -Zustand

Nach der MO-Theorie, der wir nunmehr den Vorzug geben, ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in den *trans*-Azoverbindungen verboten. Trotzdem ist die beobachtete Intensität

ungewöhnlich hoch, beim *trans*-Azobenzol sogar höher als beim eng verwandten Benzo[*c*]cinnolin, bei dem der Übergang erlaubt ist. Dies muß darauf beruhen, daß der $^1(n,\pi^*)$ -Zustand nicht rein (Abschnitt 2.1.) sondern mit anderen Zuständen gekoppelt ist. Eine solche Kopplung ist möglich, z. B. über eine Deformation des Molekülfeldes bestimmter Symmetrie durch entsprechende Schwingungen oder Abweichungen von der ebenen Atomanordnung.

Das Übergangsmoment M_{00}^{μ} , das die Intensität des Übergangs aus dem schwingungslosen Elektronengrundzustand ($\theta_0^{(0)} \varphi_0^{(0)}$) in den μ -ten Schwingungszustand des Elektronenanregungszustands i ($\theta_i^{(0)} \varphi_i^{(0)}$) angibt, ist

$$M_{00}^{\mu} = e \int \theta_0^{(0)} r \theta_i^{(0)} d\tau \cdot \int \varphi_0^{(0)} q_{\mu} \varphi_i^{(0)} dq = m_0^i \langle \varphi_0^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \quad (3)$$

und unter Berücksichtigung der Schwingungskopplung^[74]

$$M_{00}^{\mu} = m_0^i \langle \varphi_0^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \sum_{j \neq i} m_0^j \frac{\int \theta_0^{(0)} V_{\mu} \theta_j^{(0)} d\tau}{E_j^{(0)} - E_i^{(0)}} \int \varphi_0^{(0)} q_{\mu} \varphi_j^{(0)} dq \quad (4)$$

Dabei sind V_{μ} der Operator der Störung des Kernfeldes durch die Schwingung μ , q_{μ} ihre Normalkoordinate und $E_i^{(0)}$ die Lage des reinen Elektronenterms i im Termschema. Ist der Übergang zum Zustand elektronisch verboten, so ist $m_0^i = 0$, und die beobachtete Intensität muß von Zuständen j „gestohlen“ werden, deren m_0^j groß ist.

In den Integralen sind die Auswahlregeln versteckt, die man durch Verwendung der Charakterentafeln ermitteln kann: Nur wenn der Integrand bei allen Symmetrioperationen, die beim betreffenden Molekül möglich sind, Vorzeichen und Größe behält, ist der Übergang erlaubt.

Bei den *trans*-Azoverbindungen ist die Kopplung zwischen dem $^1(n,\pi^*)$ - und dem benachbarten intensiven $^1(\pi,\pi^*)$ -Zustand durch eine nicht-ebene Deformationsschwingung möglich. Damit fällt die Polarisationsrichtung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs in die Richtung des Übergangsmoments $m_0^{(\pi,\pi^*)}$. Tatsächlich sind beide Banden des *trans*-Azobenzols in der Molekülebene polarisiert^[17,29,37]. Dies schließt aus, daß dieser $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang erlaubt ist und damit die Anwendbarkeit der Exciton-Theorie. Eine solche Wechselwirkung muß beide gekoppelten Zustände beeinflussen. Man sieht dies direkt beim Vergleich der Schwingungs-

banden des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Tieftemperaturspektrum von Stilben und Azobenzol im Bibenzyl-Wirtsgitter: Die des Azobenzols sind ca. 15mal breiter^[38]. Den Effekt der Kopplung kann man auch gut am Einfluß zunehmender Abweichungen vom planaren Molekülbau auf den erlaubten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der *cis*-Azoverbindungen demonstrieren. Tabelle 4 zeigt die Korrelationen auf zwischen Molekülgeometrie und Schwingungsstruktur, Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande und Fluoreszenzausbeute.

Benzo[*c*]cinnolin ist tatsächlich mehr ein Azo- als eine diazaaromatische Verbindung. Die Absorptions- und Emissionseigenschaften^[75] lassen sich mit dem MIM-Ansatz gut ordnen.

4.3.2. Wechselwirkung mit anderen Zuständen

Es steht außer Zweifel, daß die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei den *trans*-Azoverbindungen vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang „gestohlen“ ist. Dies muß aber nicht den Verlust der Schwingungsstruktur bedeuten, wie das Beispiel der scharf strukturierten Benzol-Bande bei 40000 cm^{-1} aufzeigt.

Das Überlappungsintegral der Schwingungsfunktionen, die sogenannten Franck-Condon(FC)-Faktoren in Gl. (3), ist nur für Schwingungen gleicher Symmetrie von Null verschieden. Man erwartet daher, daß nur totalsymmetrische Schwingungen μ die Struktur der Elektronenbanden bestimmen. Dies wird bei der Benzol-Bande beobachtet, und auch beim *trans*-Azobenzol findet man bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande mit 1400 cm^{-1} die totalsymmetrische N—N-Valenz-^[76] und mit 220 cm^{-1} die totalsymmetrische ebene Deformationsschwingung^[76]. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ist jedoch strukturlos.

Eine solche Bandenform kann durch ein Quasikontinuum oder eine echte Termverbreiterung bedingt sein.

Ein Quasikontinuum liegt dann vor, wenn der Abstand von diskreten Banden kleiner ist als ihre Halbwertsbreite. Dies ist z. B. bei vielatomigen Molekülen niedriger Symmetrie möglich, wo sehr viele Schwingungen mit dem Elektronenübergang angeregt werden können. Die Moleküle von Azobenzol oder Azomethan sind jedoch zu klein und von zu hoher Symmetrie.

Eine echte Termverbreiterung ist dann zu erwarten, wenn nach der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta t \cdot \Delta E = 5.25 \cdot 10^{-12} [\text{cm}^{-1} \text{ s}]$$

Tabelle 4. Korrelation zwischen Molekülgeometrie und spektroskopischen Eigenschaften von *cis*-Azoverbindungen.

Molekül	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande Struktur	ϵ_{\max}	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande Struktur	ϵ_{\max}	Fluoreszenzausbeute [%]
(10)	ausgeprägt 500 cm^{-1}	350	scharf $500, 1250 \text{ cm}^{-1}$	1500	0.7
(14)	keine	970	RT: keine 77°K: schwach 1400 cm^{-1}	9900	—
(2)	keine	1470	keine	5200	—

die wirkliche Lebensdauer $\tau = \Delta t$ eines angeregten vibronischen Zustands klein genug ist. Danach entsprechen Linienbreiten von 220 bzw. 1500 cm^{-1} Lebensdauern von $2.5 \cdot 10^{-14}$ bzw. $3 \cdot 10^{-15} \text{ s}$.

Die natürliche Lebensdauer eines Zustands, τ_0 , die durch die Geschwindigkeit der Resonanzfluoreszenz bestimmt ist, kann aus der Intensität der zugehörigen Absorptionsbande ermittelt werden^[77], sie ist beim $^1(n,\pi^*)$ -Zustand des *trans*-Azobenzols $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Eine Verkürzung ist durch strahlungslose Prozesse möglich, die schneller sind als die Lichtemission. Ein strahlungsloser Übergang zwischen zwei Zuständen ist aber nur möglich, wenn diese gekoppelt sind.

Es ist nun eine Frage der Kopplungsstärke, wie weit die Zustände ihre Individualität behalten und im Spektrum zu identifizieren sind. Wird durch sehr enge Kopplung die Energie von einem schwingfähigen System schon wieder abgeführt, bevor sich die charakteristische Schwingungsbewegung ausbilden kann, so sinkt die wirkliche Lebensdauer unter eine Schwingungsperiode, und die Individualität dieser Schwingung ist nicht mehr zu erkennen. In molekularen Systemen bedeutet dies, daß die BO-Näherung nicht mehr gültig ist. Eine Deutung der Strukturlosigkeit der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei Azoverbindungen wäre die Annahme einer besonders engen Kopplung der Schwingungen im (n, π^*) -Zustand. Dagegen sprechen jedoch theoretische Überlegungen^[73] und die spektroskopische Erfahrung.

Die Tatsache, daß Azoverbindungen nicht fluoreszieren, weist darauf hin, daß die Kopplung von Elektronenzuständen für das Erscheinungsbild der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande der Azoverbindungen verantwortlich ist. Die Prozesse, die bei der Desaktivierung eines angeregten Moleküls wichtig sind, sind in Abbildung 9 skizziert.

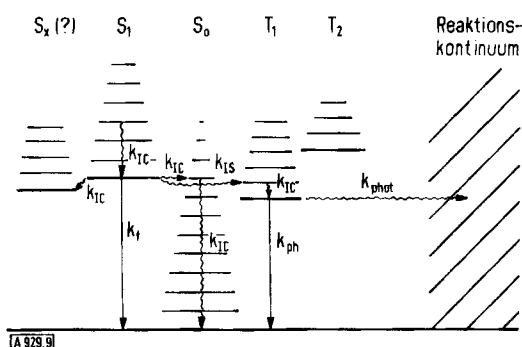


Abb. 9. Desaktivierungsprozesse.

Übergänge im Termsystem lassen sich durch Reaktionskonstanten 1. Ordnung charakterisieren: k_f und k_{ph} sind die der Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz, k_{IC} die der Schwingungsrelaxation innerhalb einer Multiplizität, k_{is} und k_{phot} die des Multiplizitätswechsels und der Photochemie.

Das meistbenutzte Modell der strahlungslosen Desaktivierung^[78-81] beruht darauf, daß letztlich die Gitterschwingungen des Lösungsmittels ψ_f , deren Zahl sehr groß ist, mit dem schwingungslosen angeregten Elektronenzustand ψ' gekoppelt sind, der seine Energie strahlungslos verlieren soll (Abb. 10).

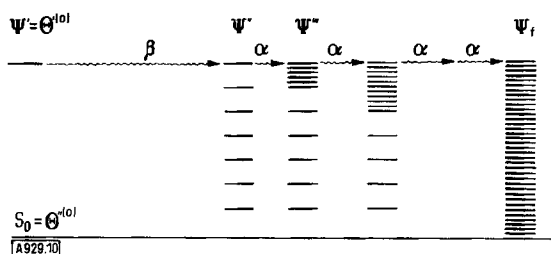


Abb. 10. Kopplungen bei strahlungsloser Desaktivierung.

Wären nur der Anfangszustand $\psi' = \theta_1 \cdot \varphi_0^1$ und der Endzustand $\psi'' = \theta_0 \cdot \varphi_\mu^0$ (Abb. 10), ein hoch angeregter Schwin-

gungszustand des Grundzustands, durch eine kleine Wechselwirkungsenergie β miteinander gekoppelt, so würde das molekulare System zwischen den beiden Zuständen mit einer Frequenz von

$$\frac{1}{\tau} \approx -\frac{\beta}{\hbar} = -\frac{1}{\hbar} \int \theta_1 H' \theta_0 d\tau \langle \varphi_0^1 | \varphi_\mu^0 \rangle \quad (5a)$$

hin und her pendeln, wobei H' der Kopplungsoperator ist. Der Endzustand steht jedoch in Wechselwirkung α mit der Umgebung, den Wärmeschwingungen des Lösungsmittels. α ist nach spektroskopischer Erfahrung weit größer als β , dazu sind die mit dem Endzustand gekoppelten Zustände ψ'', ψ''' etc. sehr zahlreich. Die Energie wird vom „heißen“ Endzustand ψ'' sehr schnell auf so viele niedrig angeregte Schwingungen des Lösungsmittels verteilt, daß die Chance einer Energieakkumulation zum Endzustand ψ'' und der Rückkehr zum Anfangszustand ψ' beliebig klein ist ($\tau_n = \infty$).

In Abbildung 10 ist die Gültigkeit der BO-Näherung vorausgesetzt. Je größer die Kopplung β , desto schneller die strahlungslose Desaktivierung. Dies gilt auch dann, wenn die vibronischen Zustände ψ' und ψ'' ihre Identität weitgehend verloren haben und man daher kaum mehr eine Schwingungsstruktur bei der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande erwarten kann.

Es muß also bei den Azoverbindungen mindestens einen vibronischen Zustand geben, der bei etwa gleicher Energie wie der $^1(n,\pi^*)$ -Zustand liegt und mit dem der $^1(n,\pi^*)$ -Zustand in Wechselwirkung treten kann.

Als erste Möglichkeit wäre ein hochangeregter Schwingungszustand des Grundzustands zu diskutieren, wie ihn Abbildung 10 zeigt. Die Größe der FC-Faktoren, die in den verschiedenen Fällen zwischen 1 und 10^{-20} betragen können^[79], nimmt jedoch mit dem Unterschied der Schwingungsquantenzahlen im Anfangs- und Endzustand etwa exponentiell ab^[76]. Wegen des großen Energieunterschieds $\psi - S_0$ (Abb. 10) sind die FC-Faktoren sehr klein. Deuterierung des Moleküls, die die FC-Faktoren weiter verschlechtert und damit die Fluoreszenzquantenausbeute normalerweise erhöht^[63,82], bleibt beim Azobenzol ohne Einfluß auf Bandenform und Fluoreszenz. Dies deutet auf einen kleinen Abstand der koppelnden schwingungslosen Elektronenzustände^[83].

Ein Singulett-Zustand S_x (Abb. 9) in der Nähe des $^1(n,\pi^*)$ -Zustands böte von allen Möglichkeiten die der besten Kopplung. Diesem Zustand brauchte selbst gar keine meßbare Absorption zu entsprechen. Bei Azoverbindungen gibt es jedoch keinen Hinweis auf einen solchen Zustand, wohl aber in den Tieftemperaturspektren der *o*-Diazine^[62]. Letzte Sicherheit über Existenz und Identität eines derartigen Singulett-Zustands ist noch nicht erreicht.

Auch eine enge Kopplung des $^1(n,\pi^*)$ -Zustands mit einem Triplett-Zustand T_1 (Abb. 9) könnte das spektroskopische Verhalten der Azoverbindungen erklären. Dabei ist das Verbot der Spinumkehr zu überwinden. Der $^3(n,\pi^*)$ -Zustand liegt nur wenig tiefer als der $^1(n,\pi^*)$ -Zustand, was zu günstigen FC-Faktoren führt. Die Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen entspricht der Spin-

Bahn-Wechselwirkung der Elektronen, die Kopplungsenergie

$$\beta = \int \theta_i \mathbf{H}_{s,o} \theta_i d\tau \langle \phi_0 | \phi_i \rangle \quad (5b)$$

Der Spin-Bahn-Kopplungsoperator $\mathbf{H}_{s,o}$ hat die Symmetrieeigenschaften einer Rotation^[84], es gibt also auch für die strahlungslosen $S \rightarrow T$ -Übergänge symmetriebedingte Auswahlregeln: Bei *cis*-Azoverbindungen ist eine Kopplung zwischen gleichartigen z. B. $^1(n,\pi^*)$ - und $^3(n,\pi^*)$ -Zuständen verboten, in den *trans*-Isomeren erlaubt^[44]. Erlaubt sind dagegen Übergänge zwischen verschiedenartigen Singulett- und Triplett-Zuständen. Voraussetzung für die strenge Gültigkeit dieser elektronischen Auswahlregel ist allerdings die ebene Konfiguration des Moleküls. Man kann danach also strukturierte $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden und $n \leftarrow \pi^*$ -Fluoreszenz nur bei planaren *cis*-Verbindungen erwarten, bei denen der Weg der Desaktivierung über den $^3(n,\pi^*)$ -Zustand versperrt ist, und dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Je starrer das Gerüst gegen nichtebene Deformationsschwingungen ist, desto schärfer die Struktur und desto höher die Fluoreszenzausbeute (Tabelle 1 und 4).

Bei aromatischen Verbindungen kann jedoch der $^3(\pi,\pi^*)$ -Zustand bei niedrigerer Energie liegen als der $^1(n,\pi^*)$ -Zustand. Dann wäre die Chance für eine Fluoreszenz gering. Tatsächlich hat Benzo[*c*]cinnolin, bei dem der niedrigste Triplett-Zustand aufgrund der Schwingungsanalyse als $^3(\pi,\pi^*)$ -Zustand angesprochen wird^[51], nur eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,7%^[75,85].

Ein Einwand mag erhoben werden: Kann die Mischung von Zuständen verschiedener Multiplizität stark genug sein? Kopplungen werden experimentell meistens aus Quantenausbeutemessungen ermittelt; bei den in Frage stehenden Azoverbindungen kann eine Antwort wegen des Fehlens jeder Emission nicht gegeben werden. Die Spin-Bahn-Kopplung hängt jedoch vom Gradienten des Kernfelds ab, und durch ihren *s*-Charakter sind die *n*-Elektronen diesem wesentlich mehr ausgesetzt als π -Elektronen^[81]. Auch begünstigen sämtliche Abweichungen von der ebenen Molekülgestalt diese Kopplung. Für die Photo-Isomerisierung wird ein Weg über das Triplett-System akzeptiert^[52,53,86].

Eine letzte Alternative ist die Kopplung des niedrigsten Anregungszustands mit einem dissoziativen Molekülzustand. Bei den aliphatischen Azoverbindungen ist dieser Fall sicherlich wichtig. Sowohl Schwingungsstruktur als auch Fluoreszenz sind beim photostabileren Chlormethylenpyrazolin (5)^[87] ausgeprägter als beim labileren Ketopyrazolin (6). Auch die Beobachtung der schwachen Schulter der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande von (11) könnte der gegenüber *trans*-Azomethan sehr viel höheren Photostabilität dieser Verbindung^[88] zu verdanken sein.

Die Azobenzole und unter bestimmten Bedingungen auch Azoalkane^[82,86] sind bis auf die *cis-trans*-Isomerie photostabil. Es ist jedoch nicht nötig, daß eine Photoreaktion das Molekül zerstört. Auch einen Übergang des angeregten Moleküls in eine andere Form, z. B. eine gestrecktere, als Zwischenstufe der Isomerisierung durch Inversion am Stickstoffatom^[89,90] noch bevor sich die totalsymmetrische

Deformationsschwingung voll ausbilden kann, kann man durch Kopplung des $^1(n,\pi^*)$ -Zustands des gewinkelten Moleküls mit einem Zustand des Moleküls der Übergangsgeometrie beschreiben. Die FC-Faktoren in Gl. (5) werden um so günstiger, je mehr sich die Geometrien der koppelnden Zustände unterscheiden.

Die Quantenausbeuten der Isomerisierung des Azobenzols sind hoch^[91], die kinetische Analyse fordert Zwischenzustände^[91,92]. Die Abnahme der Quantenausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung^[93] mit fallender Temperatur braucht nicht zu bedeuten, daß der Zwischenzustand nicht erreicht wird, solange der eine Aktivierungsenergie erfordernde Schritt von ihm ausgeht.

Danach könnte nur bei in *trans*- oder *cis*-Geometrie stabilisierten Azoverbindungen Schwingungsstruktur und Fluoreszenz erwartet werden. Auch dies ist weitgehend in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die beiden letztgenannten Möglichkeiten schließen sich nicht aus, der mit dem $^1(n,\pi^*)$ -Zustand koppelnde Zustand ist wahrscheinlich ein Triplett-Zustand mit geänderter Molekülsymmetrie. Wenn man die Existenz eines solchen Zustands akzeptiert, lassen sich die gesamten spektroskopischen und photochemischen Versuchsergebnisse sinnvoll einordnen, insbesondere auch die kinetische Analyse der *cis-trans*-Isomerisierung^[91] und die Sensibilisierung dieser Reaktion^[54,58].

5. Zusammenfassung

Das Absorptionsspektrum der Azoverbindungen ist am besten anhand eines MO-Modells zu verstehen, das die Moleküle als aus gekoppelten elektronischen Untereinheiten aufgebaut annimmt. Das Elektronensystem der Azogruppe ist in den aromatischen Verbindungen merklich gestört, für die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ist jedoch primär die lokale Symmetrie der Azogruppe und nicht die Molekülgeometrie maßgebend.

Die $^1(n,\pi^*)$ -Zustände der Azoverbindungen zeigen ungewöhnliche Kopplungseigenschaften. Durch Schwingungskopplung „stiehlt“ der bei den *trans*-Isomeren verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang seine hohe Intensität, die die des entsprechenden erlaubten Übergangs in einem eng verwandten *cis*-Molekül übertreffen kann, beim benachbarten erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Die Fluoreszenzunfähigkeit und das Fehlen einer Schwingungsstruktur der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei den meisten Azoverbindungen ist auf die enge Kopplung des $^1(n,\pi^*)$ -Zustands mit einem etwas tiefer liegenden Molekülzustand zurückzuführen, die durch symmetriebedingte Auswahlregeln für Elektronenzustände und durch geometrische Faktoren bestimmt ist. Die Identität dieses Zustands ist noch nicht gesichert, das vorliegende experimentelle Material legt eine Identifizierung als Triplett-Zustand, wahrscheinlich mit gegenüber der Konfiguration des Grundzustands stark geänderter Molekülgeometrie, nahe.

Eingegangen am 16. Februar 1972 [A 929]

[1] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 305; Chem. Ber. 90, 1320 (1957).

[2] W. Siebrand, J. Luminescence 1/2, 122 (1970).

- [3] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kroner, *Angew. Chem.* 77, 469 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 457 (1965).
- [4] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Springer Verlag, Berlin 1955, Bd. 1, 4. Teil, S. 404.
- [5] H. Boersch, *Monatsh. Chem.* 65, 331 (1935).
- [6] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1939, 232.
- [7] G. C. Hampson u. J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1941, 409.
- [8] F. Klages: Lehrbuch der organischen Chemie. de Gruyter, Berlin 1957, Bd. 2, S. 542.
- [9] E. Müller: Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 389.
- [10] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* 1938, 633.
- [11] M. Tsuda u. K. Kuratani, *Bull. Chem. Soc. Japan* 37, 1284 (1964).
- [12] R. F. Hutton u. C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 745 (1964).
- [13] S. Hünig u. J. Cramer, *Angew. Chem.* 80, 1000 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 943 (1968).
- [14] P. Skrabal u. H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 54, 1069 (1971).
- [15] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 19, 101 (1951).
- [16] G. Kortüm u. H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 68, 973 (1964).
- [17] M. B. Robin u. W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 36, 580 (1962).
- [18] H. Rau, *J. Luminescence* 1/2, 191 (1970).
- [19] H. Rau, unveröffentlicht.
- [20] B. S. Solomon, T. F. Thomas u. C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2249 (1968).
- [21] C. G. Overberger u. J. Anselme, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 869 (1962).
- [22] DMS-UV-Atlas. Verlag Chemie, Weinheim 1967, Bd. III, Sp. C 7/5.
- [23] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Springer Verlag, Berlin 1951, Bd. 1, 3. Teil, S. 310.
- [24] P. P. Birnbaum u. D. W. G. Style, *Trans Faraday Soc.* 50, 1192 (1954).
- [25] G. Hohlneicher u. W. Sängler in E. D. Bergmann u. B. Pullman: Quantum Aspects of Heterocyclic Compounds in Chemistry and Biochemistry, Proceedings of an International Symposium held in Jerusalem, 31. 3.–4. 4. 1969. Academic Press, New York 1970, S. 193.
- [26] H. Dahn u. H. v. Castel-Mur, *Helv. Chim. Acta* 36, 638 (1953).
- [27] J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 44, 428 (1961).
- [28] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14 (1950).
- [29] H. Rau u. G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71, 644 (1967).
- [30] M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1564 (1967).
- [31] H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 1347 (1971).
- [32] S. G. Cohen, R. Zand u. C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2895 (1961).
- [33] B. J. Cohen, H. Baba u. L. Goodman, *J. Chem. Phys.* 43, 2902 (1965).
- [34] R. C. Hirt, F. T. King u. J. C. Cavagnol, *J. Chem. Phys.* 25, 574 (1956).
- [35] E. Lippert u. W. Voss, *Z. Phys. Chem. Frankfurt* 31, 321 (1962).
- [36] H. Rau, unveröffentlicht.
- [37] R. M. Hochstrasser u. S. K. Lower, *J. Chem. Phys.* 36, 3505 (1962).
- [38] R. H. Dyck u. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 36, 2326 (1962).
- [39] Y. Kanda, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C. Chem.* 1, 189 (1950).
- [40] S. Imanishi u. T. Tachi, *J. Chem. Soc. Japan* 64, 521 (1943).
- [41] H. Bisle u. H. Rau, unveröffentlicht.
- [42] R. Allmann u. I. Kawada, *Angew. Chem.* 80, 1001 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 944 (1968).
- [43] R. Müller u. F. Dörr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 63, 1150 (1959); E. C. Lim u. J. Stanislaus, *J. Chem. Phys.* 53, 2096 (1970).
- [44] H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72, 408 (1968).
- [45] E. Haselbach u. E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4531.
- [46] F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen u. B. M. Wepster, *Helv. Chim. Acta* 43, 1889 (1960).
- [47] H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71, 48 (1967).
- [48] H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72, 637 (1968).
- [49] G. Gabor, Y. Frei, D. Gegiou, M. Kaganowitch u. E. Fischer, *Isr. J. Chem.* 5, 193 (1967).
- [50] R. M. Hochstrasser u. C. Marzzacco, *J. Chem. Phys.* 46, 4155 (1967).
- [51] R. M. Hochstrasser u. C. Marzzacco, *J. Chem. Phys.* 45, 4681 (1966).
- [52] E. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 796 (1968).
- [53] R. E. Rebbert u. P. Ausloos, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 1847 (1965).
- [54] P. S. Engel, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5731 (1967).
- [55] H. Suzuki: Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. Academic Press, New York 1967, Kap. 19, 20, 23.
- [56] D. L. Beveridge u. H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1948 (1966).
- [57] M. Ashraf El-Bayoumi u. F. M. Abdel Halim, *J. Chem. Phys.* 48, 2536 (1968).
- [58] W. H. Laarhoven, R. J. F. Nivard u. E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79, 1153 (1960).
- [59] H. Suzuki: Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. Academic Press, New York 1967, Kap. 14, 15, 18.
- [60] H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh u. R. W. Gardner, *J. Mol. Spectry.* 2, 120 (1958).
- [61] S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* 1959, 1240.
- [62] M. A. El Sayed u. G. W. Robinson, *Mol. Phys.* 4, 273 (1961); *J. Chem. Phys.* 34, 1840 (1961); 35, 1896 (1961).
- [63] B. J. Cohen u. L. Goodman, *J. Chem. Phys.* 46, 713 (1967).
- [64] M. Kasha, H. R. Rawles u. M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* 11, 371 (1965).
- [65] R. A. Harris u. L. M. Falicov, *J. Chem. Phys.* 55, 2931 (1971).
- [66] E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 46, 4737 (1967).
- [67] M. Hackmeyer u. J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 54, 3739 (1971).
- [68] D. R. Kearns u. M. Ashraf El-Bayoumi, *J. Chem. Phys.* 38, 1508 (1963).
- [69] J. E. Parkin u. K. K. Innes, *J. Mol. Spectry.* 15, 407 (1965).
- [70] M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. Wiberg u. G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* 51, 45 (1969).
- [71] E. Haselbach u. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 684 (1970).
- [72] R. M. Hochstrasser u. C. Marzzacco, *J. Chem. Phys.* 48, 4079 (1968).
- [73] R. M. Hochstrasser u. C. Marzzacco, *J. Chem. Phys.* 49, 971 (1968).
- [74] z. B. R. M. Hochstrasser: *Molecular Aspects of Symmetry*. Benjamin, New York 1966, Kap. 18.
- [75] E. M. Kreidler, Dissertation, Universität Stuttgart 1966.
- [76] H. Stammreich, *Experientia* 6, 225 (1950).
- [77] Th. Förster: *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951, § 32.
- [78] G. W. Robinson u. R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* 37, 1962 (1962); 38, 1184 (1963).
- [79] G. R. Hunt, E. F. McCoy u. I. G. Ross, *Austr. J. Chem.* 15, 591 (1962); J. P. Byrne, E. F. McCoy u. I. G. Ross, *ibid.* 18, 1589 (1965).
- [80] M. Bixon u. J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 48, 715 (1968); 50, 3284, 4061 (1969); J. Jortner u. R. S. Berry, *ibid.* 48, 2757 (1968).
- [81] B. R. Henry u. M. Kasha, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 19, 161 (1968).
- [82] G. D. Johnson, L. M. Logan u. I. G. Ross, *J. Mol. Spectry.* 14, 198 (1964).
- [83] E. C. Lim u. J. D. Laposa, *J. Chem. Phys.* 41, 3257 (1964).
- [84] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 17, 665 (1949); S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*. Prentice-Hall, Eaglewood Cliffs, N. J. 1969, S. 191.
- [85] H. Rau u. H. Bisle, unveröffentlicht.
- [86] I. I. Abram, G. S. Milne, B. S. Solomon u. C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1220 (1969).
- [87] A. C. Day, persönliche Mitteilung.
- [88] H. Rau, unveröffentlicht.
- [89] D. Gegiou, K. A. Muszkat u. E. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 12 (1968).
- [90] Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.* 11, 35 (1966).
- [91] H. Stegemeyer, *J. Phys. Chem.* 66, 2555 (1962); S. Yamashita, H. Ono u. O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 1849 (1962).
- [92] U. B. Hezel, Dissertation, Universität Tübingen 1966.
- [93] S. Malkin u. E. Fischer, *J. Phys. Chem.* 66, 2482 (1962).
- [94] R. M. Hochstrasser u. D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* 56, 528 (1972).