

Jürgen Kroner und Hans Bock

Azo-Verbindungen, IX<sup>1)</sup>

## Hückel-MO-Rechnungen an Dialkylamino- und Nitro-azobenzolen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. November 1967)

Die  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den Elektronenspektren von *trans*-Azobenzol-Derivaten  $X-C_6H_4-N=N-C_6H_4-Y$  (1–7) mit extremen Donator/Akzeptor-Substituenten (X, Y = (H), NR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) lassen sich in Hückel-MO- und  $\omega$ -Rechnungen mit einem einheitlichen Parametersatz reproduzieren.

Zusammenhänge zwischen „Farbe und Konstitution“ können bei Azo-Verbindungen<sup>2)</sup> bereits mit dem Hückel-MO-Verfahren befriedigend erfaßt werden. So genügt im Falle der verschiedenartig substituierten Azodicarbonsäure- und Phenylazocarbonsäure-Derivate (YOC–N=N–COY<sup>3)</sup> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–N=N–COY<sup>1)</sup>; Y = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NR<sub>2</sub>, OR, OK) ein einziger Parametersatz, um vorzügliche Korrelationen zwischen den gemessenen  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien sowie CO-Valenzschwingungsfrequenzen und den berechneten Größen zu erreichen. Im folgenden werden die Hückel-MO-Rechnungen auf Dialkylamino- und Nitro-azobenzole ausgedehnt, deren  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge infolge der starken Substituenten-Effekte bis zu 10000/cm = 1.24 eV langwellig verschoben sind.

Das Azobenzol- $\pi$ -System war seit der ersten Registrierung seines Elektronenspektrums durch *Hartley* im Jahre 1887<sup>4)</sup> immer wieder Gegenstand spektroskopischer und theoretischer Studien: So wurden die Banden in den Spektren substituierter

<sup>1)</sup> VIII. Mittel.: *H. Bock, E. Baltin und J. Kroner*, Chem. Ber. **99**, 3337 (1966).

<sup>2)</sup> *H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin und J. Kroner*, Angew. Chem. **77**, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 457 (1965); vgl. auch *H. Bock und G. Rudolph*, Chem. Ber. **94**, 1457 (1961), **98**, 2273 (1965), sowie *H. Bock und E. Baltin*, ebenda **98**, 2844 (1965).

<sup>3)</sup> *H. Bock und J. Kroner*, Chem. Ber. **99**, 2039 (1966).

<sup>4)</sup> *W. N. Hartley*, J. chem. Soc. [London] **51**, 152 (1887); vgl. auch *E. C. C. Baly und W. B. Tuck*, ebenda **89**, 982 (1906), sowie *A. Hantzsch und J. Lifschitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3011 (1912).

Azobenzole zugeordnet<sup>5-17)</sup>, gemessene und nach dem Hückel-MO-Verfahren berechnete Anregungsenergien<sup>18)</sup> mit denen von Stilben und Benzalanilin verglichen<sup>19-21)</sup>, die  $n_g/n_a$ -Aufspaltung der beiden n-Terme diskutiert<sup>22-25)</sup> sowie SCF-CI-Rechnungen durchgeführt<sup>26,27)</sup>. Die nachstehende Hückel-MO-Interpretation der Elektronenspektren von Dialkylamino-/Nitro-azobenzolen unter Einschluß der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sollte weitere Aufschlüsse über das Azobenzol- $\pi$ -System liefern.

## A. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der durchwegs bekannten *trans*-Azobenzol-Derivate **1–7** wurden in Cyclohexan, Dioxan und Methanol vermessen. Die Dioxan-Spektren sind in den Abbild. 1 und 2 wiedergegeben, die zugehörigen Daten in Tab. 1 zusammengestellt.

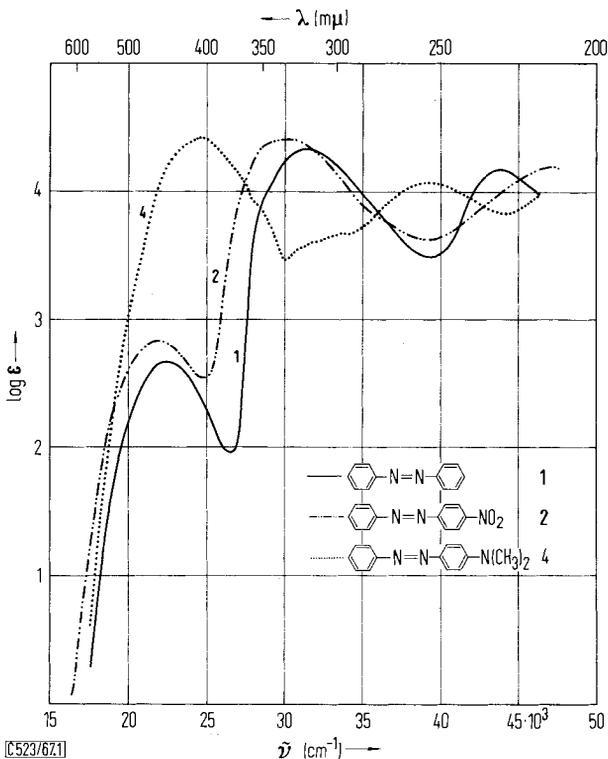
Die Elektronenspektren der Azobenzole **1–7** (Abbild. 1 und 2) zeigen im Bereich 20000–45000/cm — abgesehen von diversen Schultern — zwei oder drei ausgeprägte Maxima, die jeweils  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Azo-Gesamtchromophors sowie lokalen „ $\Phi \rightarrow \Phi^*$ “-Anregungen der aromatischen Teilsysteme<sup>28)</sup> zuzuordnen sind (Tab. 1).

- 
- 5) A. Pongratz, G. Markgraf und E. Mayer-Pitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1287 (1938).
  - 6) A. H. Cook, D. G. Jones und J. B. Polya, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1315.
  - 7) G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 361 (1941).
  - 8) P. Ramart-Lucas und M. Martynoff, Bull. Soc. chim. France **1947**, 986.
  - 9) W. R. Brode, J. H. Gould und G. M. Wyman, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4641 (1952).
  - 10) K. Ueno, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4508 (1952).
  - 11) M. Martynoff, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **235**, 54 (1952), **236**, 87 (1953); Bull. Soc. chim. France **1955**, 374.
  - 12) H. Dahn und H. v. Castelmur, Helv. chim. Acta **36**, 638 (1953).
  - 13) P. P. Birnbaum, J. H. Linford und D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc. **49**, 735 (1953).
  - 14) P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France **1957**, 129.
  - 15) E. Sawicki, J. org. Chemistry **22**, 365, 915, 1084 (1957).
  - 16) F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen und B. M. Wepster, Helv. chim. Acta **43**, 1889 (1960); F. Gerson und E. Heilbronner, ebenda **45**, 51 (1962).
  - 17) A. Zenhäusern und H. Zollinger, Helv. chim. Acta **45**, 1882, 1890 (1962).
  - 18) O. Chalvet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **239**, 1135 (1954).
  - 19) W. Maier, A. Saupe und A. Englert, Z. physik. Chem. NF **10**, 273 (1957).
  - 20) H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh und R. W. Gardner, J. molecular Spectroscopy **2**, 120 (1958); H. H. Jaffé und Si-Jung Yeh, J. org. Chemistry **22**, 1281 (1957).
  - 21) J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **44**, 428 (1961); F. Gerson und E. Heilbronner, ebenda **45**, 42 (1962).
  - 22) M. B. Robin und W. T. Simpson, J. chem. Physics **36**, 580 (1962); vgl. auch die Diskussion der  $n_g/n_a$ -Aufspaltung bei Azoalkanen: M. B. Robin, R. R. Hart und N. A. Kuebler, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1564 (1967), sowie bei Diazaphenanthrenen: R. M. Hochstrasser und C. Marzacco, J. chem. Physics **45**, 4681 (1966).
  - 23) R. M. Hochstrasser und S. K. Lower, J. chem. Physics **36**, 3505 (1962).
  - 24) G. Kortüm und H. Rau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 973 (1964).
  - 25) E. Haselbach und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **51**, 16 (1968), Dissertat. E. Haselbach, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1967.
  - 26) R. Basu, Theoret. chim. Acta [Berlin] **2**, 215 (1964).
  - 27) D. L. Beveridge und H. H. Jaffé, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1948 (1966).
  - 28) J. Kroner, G. Hohlneicher und H. Bock, unveröffentlicht.

Tab. 1. Absorptionsmaxima  $\nu_m$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) der *trans*-Azobenzole **1**–**7** mit molaren Extinktionen  $\epsilon_m$  ( $l/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ ) und angenäherten Oszillatorstärken<sup>a)</sup> in Cyclohexan (C), Dioxan (D) und Methanol (M)

Nr.	Verbindung	Lösungs- mittel	$\nu_m$	$n \rightarrow \pi^*$ $\epsilon_m$	$f$	$\nu_m$	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\epsilon_m$	$f$	$\nu_m$	$\Phi \rightarrow \Phi^*$ $\epsilon_m$
<b>1</b>		C	22 350	425	0.0080	31 650	(16 100)	(0.39) <sup>b)</sup>	43 700	11 000
		D	22 400	450	0.0084	31 500	21 600	0.52	43 700	14 850
		M	22 650	495	0.0094	31 700	22 200	0.56	43 700	14 500
<b>2</b>		C	21 850	610	0.0111 <sup>c)</sup>	30 400	(22 100)	(0.54) <sup>b)</sup>	—	—
		D	21 850	660	0.0123 <sup>c)</sup>	30 100	26 100	0.65	—	—
		M	22 000	640	0.0121 <sup>c)</sup>	30 300	25 200	0.64	—	—
<b>3</b>		C <sup>d)</sup>	21 250	(380)	(0.0066) <sup>c)</sup>	30 300	(22 500)	(0.41) <sup>b)</sup>	—	—
		D	21 350	530	0.0097 <sup>c)</sup>	29 750	26 800	0.76 <sup>b)</sup>	—	—
		M	21 400	530	0.0132 <sup>c)</sup>	30 300	29 000	0.83 <sup>b)</sup>	—	—
<b>4</b>		C	—	—	—	24 950	(25 400)	(0.48) <sup>b)</sup>	39 500	10 500
		D	—	—	—	24 550	25 700	0.56	39 200	10 850
		M	—	—	—	24 650	24 900	0.52	38 850	8 200
<b>5</b>		C	—	—	—	22 350	(21 000)	— <sup>b)</sup>	39 300	12 200
		D	—	—	—	24 250	(30 300)	— <sup>b)</sup>	—	—
		M <sup>d)</sup>	—	—	—	31 350	(5 940)	— <sup>b)</sup>	38 850	12 000
<b>6</b>		C	—	—	—	22 550	(30 000)	— <sup>b)</sup>	—	—
		D	—	—	—	(30 100)	(3 000)	— <sup>b)</sup>	—	—
		M <sup>d)</sup>	—	—	—	30 750	(6 000)	— <sup>b)</sup>	39 300	8 150
<b>7</b>		C	—	—	—	22 500	28 400	0.55	35 600	10 700
		D	—	—	—	21 550	32 200	0.66	35 200	11 500
		M <sup>d)</sup>	—	—	—	21 200	(18 100)	(0.40)	35 200	(4200)

a) Nach  $f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \Delta\nu_{1/2} \cdot \epsilon_m$  berechnet. Dabei ergeben sich folgende Einschränkungen: b) Langwellige und kurzwellige Hälfte durch Bandenuntergrund gestört; c) Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  aus doppelter langwelliger Hälfte; d) Ungenügend löslich.



Abbild. 1. Elektronenspektren von *trans*-Azobenzol, 4-Nitro- und 4-Dimethylamino-*trans*-azobenzol in Dioxan

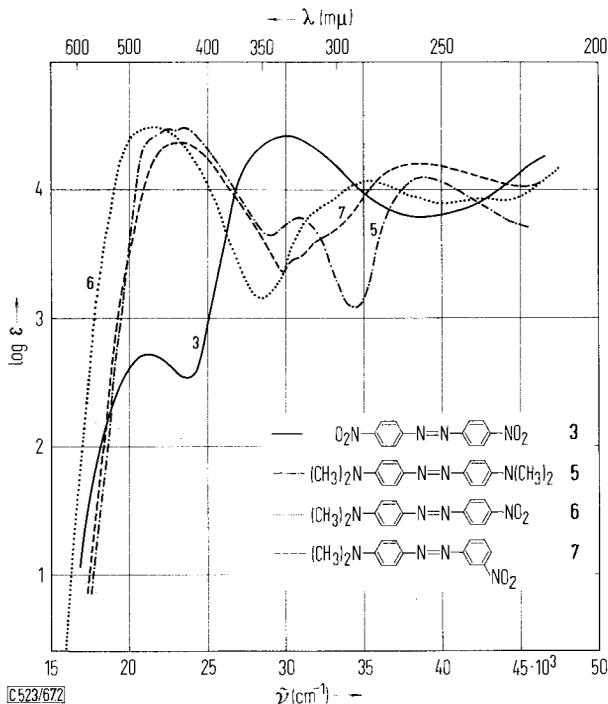
Intensitätsschwache langwellige Absorptionen, die symmetrie- und überlappungs-verbottenen  $n_s \rightarrow \pi^*$ -Übergängen ( ${}^1B_g \leftarrow {}^1A_g$ ) entsprechen, lassen sich in keinem der 4-dialkylamino-substituierten Derivate 4–7 erkennen, da sie von den intensiven  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden überdeckt werden, die bis zu 10000/cm langwellig verschoben sind. Eine solche Deutung wird dadurch gestützt, daß in Cyclohexanlösung die Spektren von 4–7 im langwelligen Anstieg jeweils Schultern zeigen, und daß die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande von 5 auch in Dioxan aufgespalten ist. Bei den Nitro-dialkylamino-azobenzolen 6 und 7, von denen 6 bereits im Grundzustand ein Dipolmoment von 8.16 D<sup>29)</sup> aufweist, enthalten die in der langen Molekülachse polarisierten „ $\pi \rightarrow \pi^*$ “-Übergänge nach SCF-CI-Rechnungen<sup>28)</sup> erhebliche Elektronentransfer-Anteile. Hier finden sich (vgl. Tab. 1) die einzigen signifikanten Solvatochromie-Effekte<sup>30)</sup>, die sich in Analogie zu den entsprechenden Stilben-Derivaten durch eine beträchtliche Erhöhung des Dipolmomentes im angeregten Zustand (4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben:  $\mu^* = 26.5$  D<sup>31)</sup>) erklären ließen. Die Zuordnung der  $\Phi \rightarrow \Phi^*$ -Banden, die in 4-Nitro-azobenzol (2)

<sup>29)</sup> A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, 1. Aufl., Freeman, San Francisco 1963.

<sup>30)</sup> K. Dimroth, Marburger Sitzungsberichte 76, Heft 3, S. 1 (1953).

<sup>31)</sup> J. Czekalla und G. Wick, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 727 (1961); H. Labhart, Tetrahedron [London] Suppl. 2, 19, 223 (1963); E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957).

und 4,4'-Dinitro-azobenzol (**3**) bereits im Bereich der Lösungsmittelleigenabsorption ( $>47000/\text{cm}$ ) liegen, wurde für Azobenzol durch Vergleich mit Azomethan<sup>24)</sup> sowie für substituierte Azobenzole durch SCF-CI-Rechnungen<sup>28)</sup> gesichert.



Abbild. 2. Elektronenspektren von 4,4'-Dinitro-, 4,4'-Bis-dimethylamino- sowie 4-Nitro-4'-dimethylamino- und 3'-Nitro-4'-dimethylamino-*trans*-azobenzol in Dioxan

Die substituentenabhängigen Verschiebungen der  $n \rightarrow \pi^*$ -,  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $\Phi \rightarrow \Phi^*$ -Banden (vgl. Tab. 1) lassen sich wie folgt klassifizieren:

1)  $\text{NO}_2$ -Gruppen verschieben  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden gegenüber denen des Azobenzols langwellig,  $\Phi \rightarrow \Phi^*$ -Banden hingegen kurzwellig. Insgesamt sind die Substituenten-Effekte jedoch wesentlich kleiner als die durch  $\text{NR}_2$ -Gruppen bewirkten.

2)  $\text{NR}_2$ -Gruppen erniedrigen die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $\Phi \rightarrow \Phi^*$ -Anregungsenergien gegenüber denen des Azobenzols um Beträge bis zu  $7000/\text{cm}$ . Die in den Spektren nicht mehr identifizierbaren  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge werden offenbar nur wenig beeinflusst.

3) Die stärkste langwellige Verschiebung ( $\Delta\nu_{\text{m}}^{\pi \rightarrow \pi^*} = 10000/\text{cm}$ ) erfolgt im 4-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol (**6**), in dessen Spektrum ebenfalls kein  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang mehr zu erkennen ist.

Diese Substituenten-Effekte lassen sich bereits mit einem Hückel-MO-Modell befriedigend beschreiben.

## B. Hückel-MO-Rechnungen

Das Hückel-MO-Modell eines isokonjugierten 14-Zentren- $\pi$ -Systems von der Topologie des Azobenzols enthält im Grundzustand je sieben zweifach besetzte bindende ( $\pi$ ) und unbesetzte antibindende ( $\pi^*$ ) Molekülorbitale. Die zum  $\pi$ -System orthogonale, nichtbindenden ( $n$ ) Orbitale der Azo-Stickstoffe lassen sich nach einem Vorschlag von Nagakura<sup>32)</sup> näherungsweise korrigierten Coulomb-Integralen  $\alpha_N$  gleichsetzen, die sich aus den zunächst in die Hückel-MO-Rechnung eingehenden Coulomb-Integralen  $\alpha_{N_0}$  und den berechneten Ladungsdichten  $q_N$  mit Hilfe des Variationsparameters  $\omega$  wie folgt ergeben:

$$n \equiv \alpha_N = \alpha_{N_0} + (1 - q_N)\omega[\beta_0] ; \omega = 1.4 \quad (1)$$

Die induktiven und konjugativen Effekte der Dialkylamino-Gruppen ( $-\text{NR}_2$ ) und Nitro-Gruppen ( $-\text{NO}_2$ ) werden im Rahmen des um eine entsprechende Anzahl von Zentren ( $-\text{NR}_2$ : 1;  $-\text{NO}_2$ : 3) und Elektronen ( $-\text{NR}_2$ : 2;  $-\text{NO}_2$ : 4) erweiterten Modells durch geeignete Parameter  $h_\mu$  für die Coulomb-Integrale  $\alpha_\mu$  und  $k_{\mu\nu}$  für die Resonanzintegrale  $\beta_{\mu\nu}$  berücksichtigt:

$$\alpha_\mu = \alpha_0 + h_\mu\beta_0 ; \beta_{\mu\nu} = k_{\mu\nu}\beta_0 \quad (2)$$

Folgender Parametersatz<sup>33)</sup> (Tab. 2) erlaubt eine Wiedergabe aller unter A. diskutierten spektroskopischen Befunde:

Tab. 2. Verwendeter Hückel-MO-Parametersatz

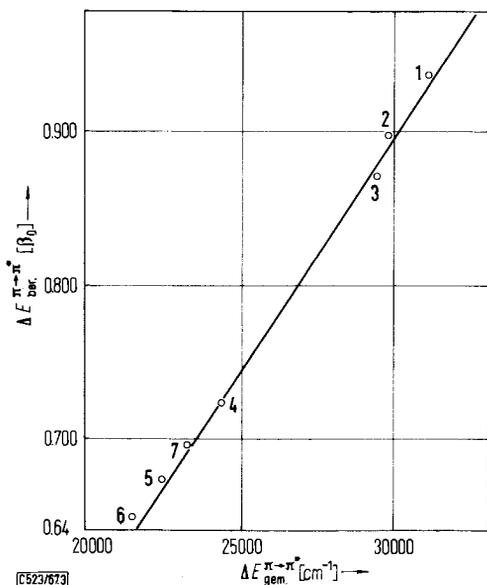
Gruppe	$h_\mu$	$k_{\mu\nu}$
	$h_C = 0$	$k_{C=C} = 1.0$
$-\dot{N}=\dot{N}-$	$h_{\dot{N}} = 0.5$	$k_{\dot{N}=\dot{N}} = 1.0$ $k_{C-\dot{N}} = 1.0$
$\text{R}_2\text{N}-$	$h_{\dot{N}} = 0.8$	$k_{C-\dot{N}} = 1.0, (1.2)^a)$
	$h_{\dot{N}} = 0.8$ $h_{\dot{O}} = 1.2$	$k_{C-\dot{N}} = 0.8$ $k_{\dot{N}-\dot{O}} = 1.2$

<sup>a)</sup> In den Nitro-dialkylamino-azobenzolen (6 und 7) wurde dieser Wert wegen der verstärkten Wechselwirkung mit dem Kern auf 1.2 erhöht.

<sup>32)</sup> S. Nagakura, Bull. chem. Soc. Japan **25**, 164 (1952); vgl. auch M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 1066 (1960); J. Sandström, Acta chem. scand. **16**, 1616 (1962), **17**, 678, 937, 1380 (1963); J. Sandström und S. Sunner, ebenda **17**, 731 (1963); B. Persson und J. Sandström, ebenda **18**, 1059 (1964); J. Sandström und I. Wennerbeck, ebenda **20**, 57 (1966); U. Berg und J. Sandström, ebenda **20**, 689 (1966), sowie l. c. 1.<sup>3)</sup> Auf diese Weise erhält man einen in sich konsistenten Parametersatz, der jedoch durch die Wahl des Erfahrungswertes  $\omega = 1.4$  in gewisser Weise willkürlich bleibt. Eine weitere Einschränkung ist dadurch gegeben, daß die  $\alpha_N$ -Werte für die unsymmetrischen Azo-Verbindungen **2**, **4**, **6** und **7** näherungsweise arithmetisch gemittelt wurden, da sich keine spektroskopischen Anhaltspunkte für eine Aufspaltung in  $n_s$ - und  $n_a$ -Term ergaben.

<sup>33)</sup> Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit (Dissertat. J. Kroner, Univ. München, Februar 1966) erschien eine Arbeit von P. Schuster und O. E. Polansky (Mh. Chem. **97**, 1365 (1966)) über Nitrobenzole, in der folgende stark abweichende  $\text{NO}_2$ -Parameter verwendet wurden:  $h_{\dot{N}} = 1.8$ ,  $h_{\dot{O}} = 1.5$ ,  $k_{C-\dot{N}} = 1.1$ ,  $k_{\dot{N}-\dot{O}} = 1.6$ . Testrechnungen mit diesem Parametersatz ergaben jedoch nahezu identische Resultate (z. B.  $2 \Delta E_{\pi^* \rightarrow \pi} = 0.903 \beta_0$ ;  $3 \Delta E_{\pi^* \rightarrow \pi} = 0.879 \beta_0$ ). Dies bestätigt zugleich die Annahme, daß in Nitro-dialkylamino-azobenzolen der Substituenten-Effekt der  $\text{NR}_2$ -Gruppe überwiegt.

Die Rechnungen liefern die Energiedifferenzen  $\Delta E^{n \rightarrow \pi^*}$  und  $\Delta E^{\pi \rightarrow \pi^*}$  zwischen den  $\pi$ -,  $n$ - und  $\pi^*$ -Niveaus in Einheiten  $[\beta_0]$ ; mit den gemessenen Anregungsenergien (Tab. 1) resultiert eine vorzügliche Korrelation (Abbild. 3).



Abbild. 3. Korrelation gemessener  $[\text{cm}^{-1}]$  und nach dem Hückel-MO-Verfahren berechneter  $[\beta_0]$  Energiedifferenzen  $\Delta E^{\pi \rightarrow \pi^*}$

Wie ersichtlich, liegt das Azobenzol-Wertepaar nahezu auf der eingezeichneten Ausgleichsgeraden  $y = -2,94 \cdot 10^{-3} + 2,97 \cdot 10^{-5}x$ , weshalb der bereits früher verwendete<sup>1,3)</sup> „Azobenzol-Standard“  $0,937 \beta_0 \equiv 31500/\text{cm}$  zur Umrechnung der Hückel-MO-Energiedifferenzen in Wellenzahlen (vgl. Tab. 3) beibehalten wurde. Zum Vergleich enthält Tab. 3 auch die Ergebnisse von Berechnungen nach dem  $\omega$ -Iterationsverfahren<sup>34)</sup>, in welchem nach einem  $\omega$ -Ansatz (1) alle Coulomb-Integrale  $\alpha_{\mu}$  über die Ladungsdichten  $q_{\mu}$  in Iterationsschritten solange korrigiert werden, bis die Werte „self-consistent“ sind. Verwendet wurde wiederum der Hückel-MO-Parametersatz (Tab. 2). Die Rechnungen erreichten mit  $\omega = 0,8$  bei maximal 10 Iterationsschritten Konvergenz; mit Werten des Variationsparameters  $\omega > 0,8$  ergaben sich auch nach 12 Schritten noch keine konstanten Eigenwerte. Die nichtbindenden Energieniveaus ( $n$ ) wurden nach (1) mit  $\omega = 0,8$  erhalten; die Umrechnung in Wellenzahlenwerte erfolgte sinngemäß mit dem hier resultierenden „Azobenzol-Standard“  $0,952 \beta_0 = 31500/\text{cm}$ . Die Ergebnisse (Tab. 3) zeigen, daß die Anwendung des  $\omega$ -Verfahrens bei nitro-dialkylamino-substituierten Azobenzolen keine Vorteile gegenüber Hückel-MO-Rechnungen bietet<sup>1,35)</sup>.

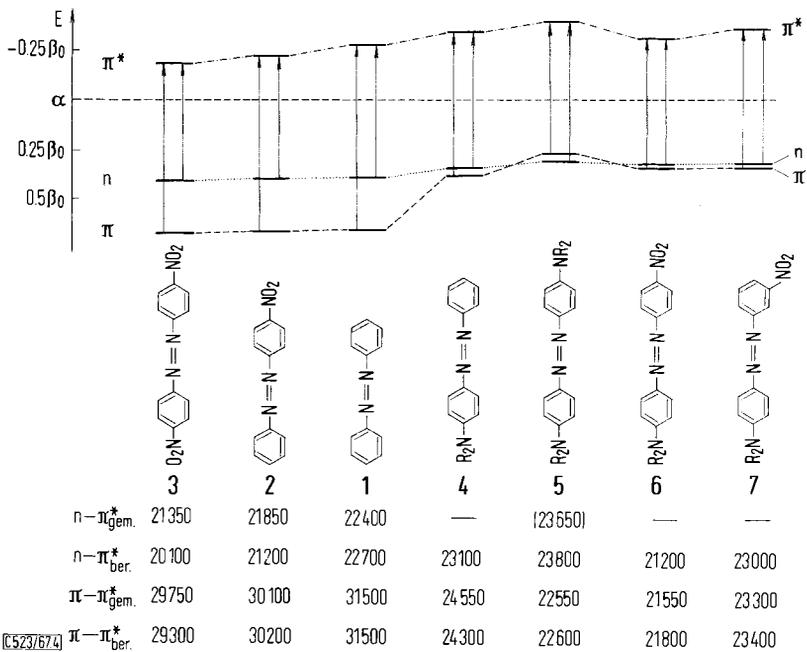
<sup>34)</sup> A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, 2. Aufl., S. 115, Wiley, New York 1962.

<sup>35)</sup> J. N. Murrell, S. F. A. Kettle und J. M. Tedder, Valence Theory, 1. Aufl., S. 287, Wiley, New York 1965.

Tab. 3. Vergleich der in Dioxan gemessenen und nach dem Hückel-MO- sowie dem  $\omega$ -Verfahren berechneten  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien substituierter Azobenzole

Nr.	Verfahren	$n \rightarrow \pi^*$ gem. $\nu_{\text{m}}(\text{cm}^{-1})$	$q_{\text{N1}}/q_{\text{N2}}$	$n \rightarrow \pi^*$ ber. $\alpha_{\text{N}}(\beta_0)$	$\nu_{\text{m}}(\text{cm}^{-1})$	$\pi \rightarrow \pi^*$ gem. $\nu_{\text{m}}(\text{cm}^{-1})$	$E_{\pi}(\beta_0)$	$\pi \rightarrow \pi^*$ ber. $E_{\pi}^*(\beta_0)$	$\nu_{\text{m}}(\text{cm}^{-1})$
1	HMO	22 400	1,072	0,399	22 700	31 500	0,660	-0,277	31 500
	$\omega$		1,063	0,450	24 800		0,655	-0,297	31 500
2	HMO	21 850	1,058/1,076	0,407	21 200	30 100	0,674	-0,225	30 200
	$\omega$		1,057/1,061	0,452	22 800		0,663	-0,238	29 800
3	HMO	21 350	1,062	0,413	20 100	29 750	0,687	-0,184	29 300
	$\omega$		1,056	0,455	21 600		0,670	-0,197	28 700
4	HMO	—	1,148/1,072	0,346	23 100	24 550	0,383	-0,340	24 300
	$\omega$		1,106/1,072	0,429	26 200		0,413	-0,363	25 700
5	HMO	(23 650)	1,135	0,311	23 800	(22 550)	0,275	-0,398	22 600
	$\omega$		1,109	0,413	27 700		0,308	-0,425	24 200
6	HMO	—	1,065/1,178	0,330	21 200	21 550	0,346	-0,302	21 800
	$\omega$		1,070/1,121	0,423	24 200		0,374	-0,308	22 600
7	HMO	—	1,075/1,174	0,325	23 000	23 300	0,337	-0,359	23 400
	$\omega$		1,073/1,122	0,422	26 400		0,368	-0,376	24 600

Die Substituenten-Effekte der Dialkylamino- und Nitro-Gruppen lassen sich am besten mit Hilfe eines Hückel-MO-Schemas der obersten besetzten ( $n, \pi$ ) und des untersten unbesetzten Energieniveaus ( $\pi^*$ ) diskutieren (Abbild. 4).



Abbild. 4. Hückel-MO-Schema der obersten besetzten ( $n, \pi$ ) und des untersten unbesetzten ( $\pi^*$ ) Energieniveaus substituierter Azobenzole

1) Die Erweiterung des Azobenzol- $\pi$ -Systems (1) um eine (2) oder zwei Nitro-Gruppen (3) führt vorwiegend zu einer geringen Absenkung des untersten unbesetzten  $\pi^*$ -Niveaus. Die obersten besetzten Niveaus  $n$  und  $\pi$  bleiben weitgehend unverändert.  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien werden demzufolge nur um relativ kleine Beträge erniedrigt.

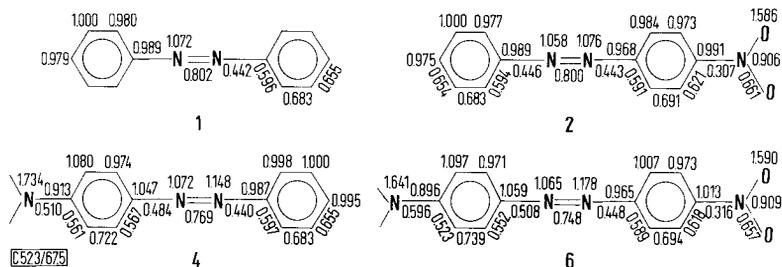
2) Die Erweiterung des Azobenzol- $\pi$ -Systems (1) um einen (4) oder zwei Dialkylamino-Stickstoffe (5) führt demgegenüber zu einer geringen Anhebung des  $n$ - und des untersten unbesetzten  $\pi^*$ -Niveaus sowie zu einer beträchtlichen Anhebung des obersten besetzten  $\pi$ -Niveaus. Die dadurch stark erniedrigte  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie wird der nur wenig veränderten  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie betragsmäßig vergleichbar.

3) Bei Erweiterung des Azobenzol- $\pi$ -Systems (1) um je einen Dialkylamino-Stickstoff und eine Nitro-Gruppe (6 und 7) überlagern sich die Substituenten-Effekte: Gegenüber Azobenzol werden  $n$ - und  $\pi^*$ -Niveau nur wenig, das  $\pi$ -Niveau stark angehoben. Wiederum werden  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien vergleichbar groß.

Daraus ergeben sich in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden die folgenden Aussagen: Dialkylamino-Gruppen beeinflussen den Azobenzol-Chromophor wesentlich stärker als Nitro-Gruppen. Die längstwellige Verschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zeigt 4-Nitro-4'-dialkylamino-azobenzol. Deutlich erkennbare  $n \rightarrow \pi^*$ -

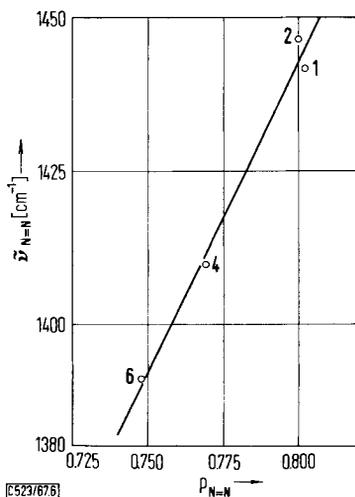
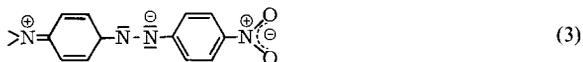
Banden finden sich nur bei Azobenzol sowie bei den Nitro-azobenzolen; in Dialkyl-amino-azobenzol-Derivaten werden sie von den intensiveren  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen überdeckt.

Die unterschiedliche Wechselwirkung von  $\text{NO}_2$ - bzw.  $\text{NR}_2$ -Gruppen mit dem Azobenzol- $\pi$ -System zeigt sich auch in den Hückel-MO-Moleküldiagrammen (Abbild. 5).



Abbild. 5. Hückel-MO-Moleküldiagramme von Azobenzol (1), 4-Nitro- (2), 4-Dimethyl-amino- (4) und 4-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol (6)

Während Ladungs- und Bindungsordnungen des Azobenzol- $\pi$ -Systems durch eine Nitro-Gruppe in 4-Stellung (1  $\rightarrow$  2) kaum verändert werden, beeinflusst eine 4-ständige Dimethylamino-Gruppe (1  $\rightarrow$  4) infolge der Delokalisation des freien Elektronenpaares vor allem die Bindungsordnungen  $p_{\text{C}-\dot{\text{N}}(\text{R}_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{N})}$  und  $p_{\text{N}=\text{N}}$  sowie die Ladungsdichten  $q_{\dot{\text{N}}}$  am  $\beta$ -Azo-Stickstoff. Die stärkere Wechselwirkung im 4-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol (4  $\rightarrow$  6) führt wie ersichtlich zu einer Elektronenverteilung, die der folgenden „Valence Bond“-Struktur entspricht:



Abbild. 6. Korrelation gemessener  $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] mit den berechneten Hückel-MO-Bindungsordnungen  $p_{\text{N}=\text{N}}$

Insgesamt wird die Bindungsordnung  $\rho_{N=N}$  in der Sequenz  $1 \sim 2 \gg 4 > 6$  erniedrigt, ein Sachverhalt, der durch eine lineare<sup>36)</sup> Korrelation mit den gemessenen  $N=N$ -Valenzschwingungsfrequenzen  $\nu_{N=N}$ <sup>37,38)</sup> belegt werden kann (Abbild. 6).

Die lineare Korrelation  $\nu_{N=N}/\rho_{N=N}$  bestätigt zugleich die Wahl des an elektronenspektroskopischen Daten geeichten Parametersatzes, mit dem sich auch bei anderen  $\pi$ -Elektronensystemen wie Stilben, Styrol, Benzalazin oder Biphenyl<sup>39)</sup> die Einflüsse von  $R_2N$ -Donator- und  $NO_2$ -Akzeptor-Gruppen zufriedenstellend interpretieren lassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir auch an dieser Stelle für die großzügige Unterstützung danken. Das Leibniz-Rechenzentrum München stellte uns freundlicherweise die Rechenzeit zur Verfügung.

## Beschreibung der Versuche

Dialkylamino- und nitro-substituierte Azobenzole wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und durch Chromatographie über  $Al_2O_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe I) gereinigt. Analysenreines 4,4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (5) und 3-Nitro-4'-dimethylamino-azobenzol (7) überließ uns freundlicherweise Herr Prof. Dr. E. Heilbronner (Eidgenössische Technische Hochschule, Kanton Zürich). Tab. 4 enthält die analytischen Daten der dargestellten Azobenzol-Derivate.

Tab. 4. Analytische Daten der dargestellten Azobenzole

-azobenzol	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)		Analysen		
				C	H	N
unsubstituiert (1)	67–68° (68,5° <sup>40)</sup> )	$C_{12}H_{10}N_2$ (182,2)	Ber. Gef.	79,09 78,99	5,53 5,56	15,37 15,29
4-Nitro- (2)	134–135° (135° <sup>41)</sup> )	$C_{12}H_9N_3O_2$ (227,2)	Ber. Gef.	63,43 63,55	3,99 4,18	18,49 18,55
4,4'-Dinitro- (3)	215–217° (219° <sup>42)</sup> )	$C_{12}H_8N_4O_4$ (272,2)	Ber. Gef.	52,95 52,82	2,96 3,19	20,58 20,41
4-Dimethyl- amino- (4)	116–117° (117° <sup>40)</sup> )	$C_{14}H_{15}N_3$ (225,3)	Ber. Gef.	74,64 74,11	6,71 6,64	18,65 18,82
4-Nitro-4'- dimethylamino- (6)	232–233° (229–230° <sup>43)</sup> )	$C_{14}H_{14}N_4O_2$ (270,3)	Ber. Gef.	62,21 62,60	5,22 5,32	20,73 20,54

Die *Elektronenspektren* wurden mit einem Cary Spectrophotometer Modell 14 in Uvasolen (Merck, Darmstadt) aufgenommen.

Die *Hückel-MO-* und  $\omega$ -*Rechnungen* wurden an der Rechenanlage Telefunken TR 4 des Leibniz-Rechenzentrums München durchgeführt; die Algol-Programme überließ uns freundlicherweise Herr Dr. G. Hohlneicher (Techn. Hochschule, München).

<sup>36)</sup> In erster Näherung sollte eine lineare Beziehung zwischen  $\bar{\nu}_{NN}^2$  und  $\rho_{NN}$  bestehen; für kleine Bereiche  $\Delta\bar{\nu}_{NN}$  und große Absolutwerte  $\bar{\nu}_{NN}$  sind die Abweichungen von einem qualitativen Zusammenhang zwischen  $\bar{\nu}_{NN}$  und  $\rho_{NN}$  jedoch nur gering.

<sup>37)</sup> R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 650 (1960).

<sup>38)</sup> In **2** findet sich bei 1447/cm eine von mehreren Brücken-Schwingungen (H. Hacker, Univ. München, private Mitteil.).

<sup>39)</sup> J. Kroner, unveröffentlicht.

<sup>40)</sup> D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 2, Springer-Verlag, Berlin 1964.

<sup>41)</sup> R. Angeli und P. Alessandri, Atti Reale Accad. naz. Lincei Rend. [5] **20** II, 171 (1911); vgl. I. c.<sup>5)</sup>.

<sup>42)</sup> A. Laurent und C. Gerhardt, Liebigs Ann. Chem. **75**, 67 (1850); A. Werner und E. Stiasny, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3256 (1899).

<sup>43)</sup> R. Meldola, J. chem. Soc. [London] **45**, 106 (1884).