

Jürgen Kroner und Hans Bock

Azo-Verbindungen, IX¹⁾

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 ($X, Y = (H), NR_2, NO_2$) lassen sich in Hückel-MO- und ω -Rechnungen mit einem einheitlichen Parametersatz reproduzieren.

Zusammenhänge zwischen „Farbe und Konstitution“ können bei Azo-Verbindungen²⁾ bereits mit dem Hückel-MO-Verfahren befriedigend erfaßt werden. So genügt im Falle der verschiedenartig substituierten Azodicarbonsäure- und Phenylazocarbonsäure-Derivate ($YOC-N=N-COY$ ³⁾ bzw. $C_6H_5-N=N-COY$ ¹⁾; $Y = CH_3, C_6H_5, NR_2, OR, OK$) 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- π -System war seit der ersten Registrierung seines Elektronenspektrums durch *Hartley* im Jahre 1887⁴⁾ immer wieder Gegenstand spektroskopischer und theoretischer Studien: So wurden die Banden in den Spektren substituierter

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

²⁾ *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).

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

⁴⁾ *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 zugeordnet⁵⁻¹⁷⁾, gemessene und nach dem Hückel-MO-Verfahren berechnete Anregungsenergien¹⁸⁾ mit denen von Stilben und Benzalanilin verglichen¹⁹⁻²¹⁾, die n_g/n_a -Aufspaltung der beiden n-Terme diskutiert²²⁻²⁵⁾ sowie SCF-CI-Rechnungen durchgeführt^{26,27)}. Die nachstehende Hückel-MO-Interpretation der Elektronenspektren von Dialkylamino-/Nitro-azobenzolen unter Einschluß der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sollte weitere Aufschlüsse über das Azobenzol- π -System liefern.

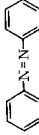
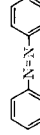
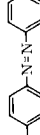
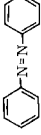
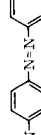
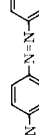
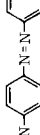
A. Elektronenspektren

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.

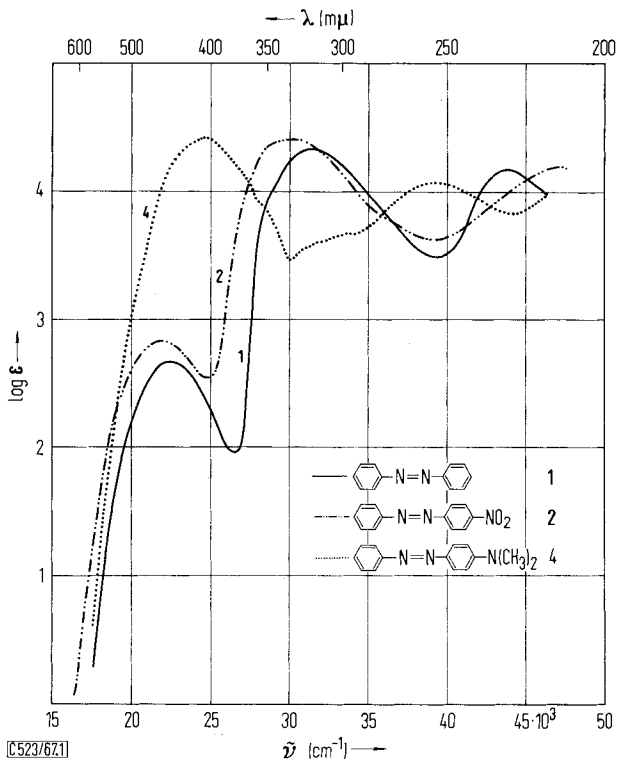
Die Elektronenspektren der Azobenzole **1–7** (Abbild. 1 und 2) zeigen im Bereich 20000–45000/cm — abgesehen von diversen Schultern — zwei oder drei ausgeprägte Maxima, die jeweils $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Azo-Gesamtchromophors sowie lokalen „ $\Phi \rightarrow \Phi^*$ “-Anregungen der aromatischen Teilsysteme²⁸⁾ 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 ν_m (cm^{-1}) der *trans*-Azobenzole **1**–**7** mit molaren Extinktionen ϵ_m ($l/\text{Mol} \cdot \text{cm}$) und angenäherten Oszillatorstärken^{a)} in Cyclohexan (C), Dioxan (D) und Methanol (M)

Nr.	Verbindung	Lösungs- mittel	ν_m	$n \rightarrow \pi^*$ ϵ_m	f	ν_m	$\pi \rightarrow \pi^*$ ϵ_m	f	ν_m	$\Phi \rightarrow \Phi^*$ ϵ_m
1		C	22 350	425	0,0080	31 650	(16 100)	(0,39) ^{b)}	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
2		C	21 850	610	0,0111 ^{c)}	30 400	(22 100)	(0,54) ^{b)}	—	—
		D	21 850	660	0,0123 ^{c)}	30 100	26 100	0,65	—	—
		M	22 000	640	0,0121 ^{c)}	30 300	25 200	0,64	—	—
3		C ^{d)}	21 250	(380)	(0,0066) ^{c)}	30 300	(22 500)	(0,41) ^{b)}	—	—
		D	21 350	530	0,0097 ^{c)}	29 750	26 800	0,76 ^{b)}	—	—
		M	21 400	530	0,0132 ^{c)}	30 300	29 000	0,83 ^{b)}	—	—
4		C	—	—	—	24 950	(25 400)	(0,48) ^{b)}	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
5		C	—	—	—	22 350	(21 000)	— ^{b)}	39 300	12 200
		D	—	—	—	24 250	(30 300)	— ^{b)}	—	—
		M ^{d)}	—	—	—	31 350	(5 940)	— ^{b)}	38 850	12 000
6		C	—	—	—	22 500	28 400	0,55	35 600	10 700
		D	—	—	—	21 550	32 200	0,66	35 200	11 500
		M ^{d)}	—	—	—	21 200	(18 100)	(0,40)	35 200	(4200)
7		C	—	—	—	23 850	(29 100)	(0,53) ^{b)}	39 500	16 100
		D	—	—	—	23 300	(24 100)	(0,52) ^{b)}	38 750	14 800
		M	—	—	—	23 250	(31 700)	(0,70) ^{b)}	38 500	16 750

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

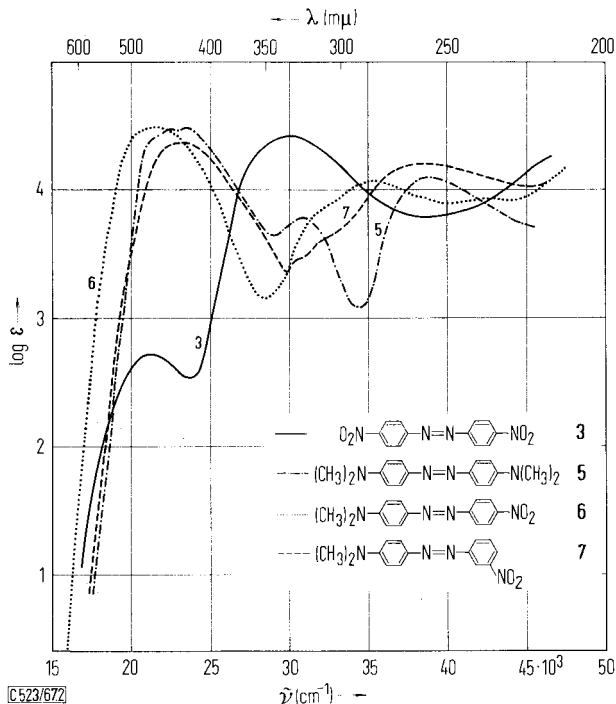
Intensitätsschwache langwellige Absorptionen, die symmetrie- und überlappungs-verbottenen $n_s \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (${}^1B_g \leftarrow {}^1A_g$) entsprechen, lassen sich in keinem der 4-dialkylamino-substituierten Derivate 4–7 erkennen, da sie von den intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden 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 D²⁹⁾ aufweist, enthalten die in der langen Molekülachse polarisierten „ $\pi \rightarrow \pi^*$ “-Übergänge nach SCF-CI-Rechnungen²⁸⁾ erhebliche Elektronentransfer-Anteile. Hier finden sich (vgl. Tab. 1) die einzigen signifikanten Solvatochromie-Effekte³⁰⁾, die sich in Analogie zu den entsprechenden Stilben-Derivaten durch eine beträchtliche Erhöhung des Dipolmomentes im angeregten Zustand (4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben: $\mu^* = 26.5$ D³¹⁾) erklären ließen. Die Zuordnung der $\Phi \rightarrow \Phi^*$ -Banden, die in 4-Nitro-azobenzol (2)

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

³⁰⁾ K. Dimroth, Marburger Sitzungsberichte 76, Heft 3, S. 1 (1953).

³¹⁾ 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 Azomethan²⁴⁾ sowie für substituierte Azobenzole durch SCF-CI-Rechnungen²⁸⁾ 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) 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 NR_2 -Gruppen bewirkten.

2) 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- π -Systems von der Topologie des Azobenzols enthält im Grundzustand je sieben zweifach besetzte bindende (π) und unbesetzte antibindende (π^*) Molekülorbitale. Die zum π -System orthogonale, nichtbindenden (n) Orbitale der Azo-Stickstoffe lassen sich nach einem Vorschlag von Nagakura³²⁾ näherungsweise korrigierten Coulomb-Integralen α_N gleichsetzen, die sich aus den zunächst in die Hückel-MO-Rechnung eingehenden Coulomb-Integralen α_{N_0} und den berechneten Ladungsdichten q_N mit Hilfe des Variationsparameters ω 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_μ für die Coulomb-Integrale α_μ 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 Parametersatz³³⁾ (Tab. 2) erlaubt eine Wiedergabe aller unter A. diskutierten spektroskopischen Befunde:

Tab. 2. Verwendeter Hückel-MO-Parametersatz

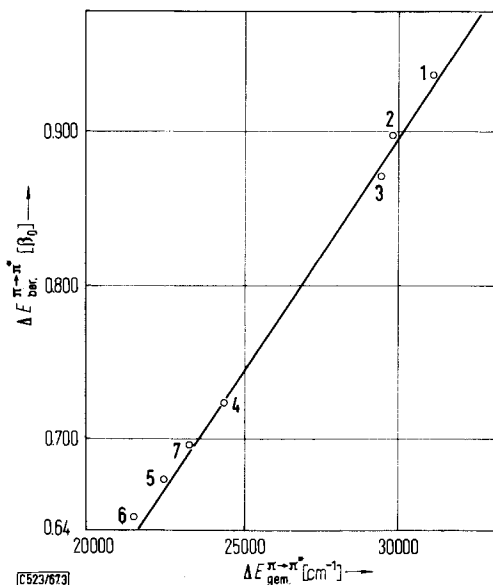
Gruppe	h_μ	$k_{\mu\nu}$
	$h_C = 0$	$k_{C=C} = 1.0$
$-\dot{N}=\dot{N}-$	$h_{\dot{N}} = 0.5$	$k_{\dot{N}=\dot{N}} = 1.0$ $k_{C-\dot{N}} = 1.0$
$\text{R}_2\text{N}-$	$h_{\dot{N}} = 0.8$	$k_{C-\dot{N}} = 1.0, (1.2)^a)$
	$h_{\dot{N}} = 0.8$ $h_{\dot{O}} = 1.2$	$k_{C-\dot{N}} = 0.8$ $k_{\dot{N}-\dot{O}} =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

^{a)} In den Nitro-dialkylamino-azobenzolen (6 und 7) wurde dieser Wert wegen der verstärkten Wechselwirkung mit dem Kern auf 1.2 erhöht.

³²⁾ 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. 1.³⁾ 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 α_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.

³³⁾ 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 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 NR_2 -Gruppe überwiegt.

Die Rechnungen liefern die Energiedifferenzen $\Delta E^{n \rightarrow \pi^*}$ und $\Delta E^{\pi \rightarrow \pi^*}$ zwischen den π -, n - und π^* -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^{1,3)} „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 ω -Iterationsverfahren³⁴⁾, in welchem nach einem ω -Ansatz (1) alle Coulomb-Integrale α_{μ} über die Ladungsdichten q_{μ} 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 ω -Verfahrens bei nitro-dialkylamino-substituierten Azobenzolen keine Vorteile gegenüber Hückel-MO-Rechnungen bietet^{1,35)}.

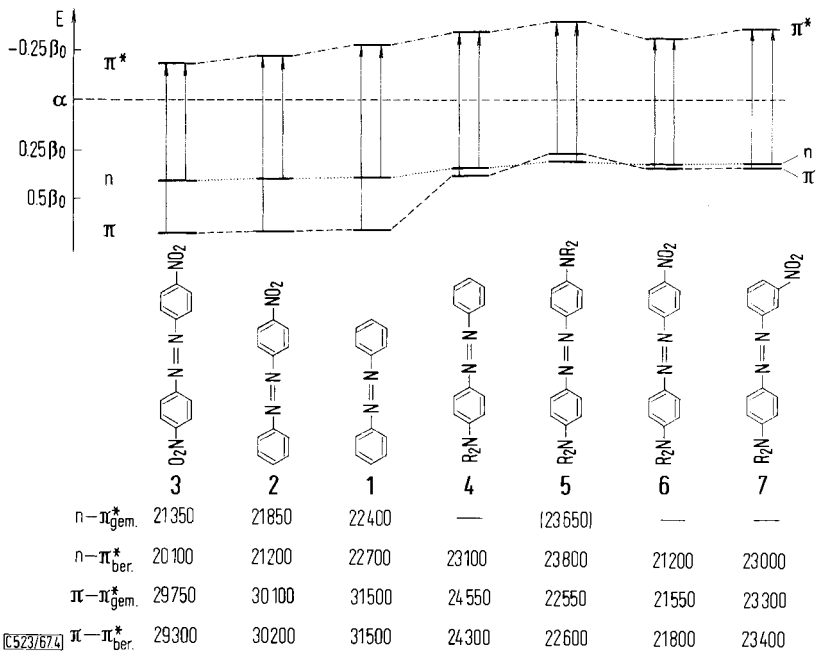
³⁴⁾ A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, 2. Aufl., S. 115, Wiley, New York 1962.

³⁵⁾ 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 ω -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
	ω		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
	ω		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
	ω		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
	ω		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
	ω		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
	ω		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
	ω		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, π) und des untersten unbesetzten Energieniveaus (π^*) diskutieren (Abbild. 4).



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

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

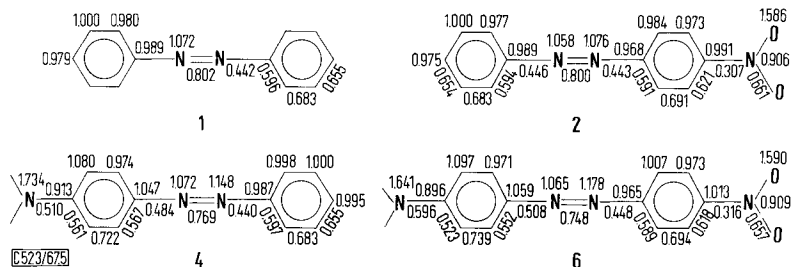
2) Die Erweiterung des Azobenzol- π -Systems (1) um einen (4) oder zwei Dialkylamino-Stickstoffe (5) führt demgegenüber zu einer geringen Anhebung des n - und des untersten unbesetzten π^* -Niveaus sowie zu einer beträchtlichen Anhebung des obersten besetzten π -Niveaus. Die dadurch stark erniedrigte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

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

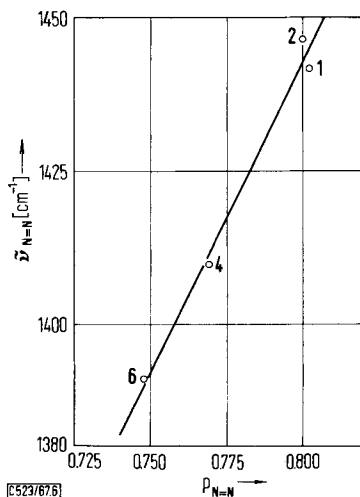
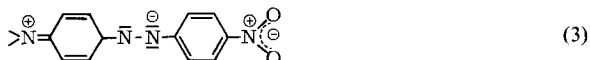
Banden finden sich nur bei Azobenzol sowie bei den Nitro-azobenzolen; in Dialkyl-amino-azobenzol-Derivaten werden sie von den intensiveren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen überdeckt.

Die unterschiedliche Wechselwirkung von NO_2 - bzw. NR_2 -Gruppen mit dem Azobenzol- π -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- π -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 β -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 $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ [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 lineare³⁶⁾ Korrelation mit den gemessenen $N=N$ -Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{N=N}$ ^{37,38)} 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 π -Elektronensystemen wie Stilben, Styrol, Benzalazin oder Biphenyl³⁹⁾ 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° ⁴⁰⁾)	$C_{12}H_{10}N_2$ (182,2)	Ber. 79,09 Gef. 78,99	5,53 5,56	15,37 15,29
4-Nitro- (2)	134–135° (135° ⁴¹⁾)	$C_{12}H_9N_3O_2$ (227,2)	Ber. 63,43 Gef. 63,55	3,99 4,18	18,49 18,55
4,4'-Dinitro- (3)	215–217° (221° ⁴²⁾)	$C_{12}H_8N_4O_4$ (272,2)	Ber. 52,95 Gef. 52,82	2,96 3,19	20,58 20,41
4-Dimethyl- amino- (4)	116–117° (117° ⁴⁰⁾)	$C_{14}H_{15}N_3$ (225,3)	Ber. 74,64 Gef. 74,11	6,71 6,64	18,65 18,82
4-Nitro-4'- dimethylamino- (6)	232–233° (229–230° ⁴³⁾)	$C_{14}H_{14}N_4O_2$ (270,3)	Ber. 62,21 Gef. 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 ω -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).

³⁶⁾ In erster Näherung sollte eine lineare Beziehung zwischen $\bar{\nu}_{NN}^2$ und ρ_{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 ρ_{NN} jedoch nur gering.

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

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

³⁹⁾ J. Kroner, unveröffentlicht.

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

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

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

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