

## 247. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

### Teil IV<sup>1)</sup>: LCAO-MO-Modelle des Phenyl-azo-azulens

von F. Gerson und E. Heilbronner

(11. X. 58)

Obschon bekannt ist, dass das in der HÜCKEL'schen Näherung<sup>2)</sup> berechnete LCAO-MO-Modell für  $\pi$ -Elektronensysteme, die sich auch über Heteroatome erstrecken, Resultate liefert, die vor allem in quantitativer oder in manchen Fällen sogar in semiquantitativer Hinsicht nur wenig befriedigend ausfallen, schien es angezeigt, für das uns interessierende System des Phenyl-azo-azulens I<sup>3)</sup> ein solches Modell zu berechnen. In Anbetracht der grossen Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems – das sich über 18 Zentren, von denen nur 2 Heteroatome betreffen, erstreckt – und in Anlehnung an die Erfahrungen, die mit solchen Modellen bereits bei der Deutung von spektroskopischen Daten einfacherer Azo-Verbindungen gemacht worden sind<sup>4)5)</sup>, war zu erwarten, dass es wenigstens als Basis für qualitative Diskussionen und in heuristischer Hinsicht wertvolle Dienste leisten würde.

**1. LCAO-MO-Modelle des Phenyl-azo-azulens.** Es wurden zunächst die Eigenwerte  $E_j = \alpha - w_j\beta$  für 6 Modelle berechnet, in denen die Azo-Bindung rein empirisch<sup>6)</sup> wie folgt berücksichtigt wird ( $\alpha$  = COULOMB-Integral für ein  $2p_z$ -AO des Kohlenstoffs,  $\beta$  = Bindungs-Integral für zwei gebundene  $2p_z$ -AO's des Kohlenstoffs):

Modell	$\alpha_N$	$\beta_{NN}$	$\beta_{CN}$
1	$\alpha$	$\beta$	$\beta$
2	$\alpha + \beta/2$	$\beta$	$\beta$
3	$\alpha + \beta$	$\beta$	$\beta$
4	$\alpha$	$\beta\sqrt{2}$	$\beta/\sqrt{2}$
5	$\alpha + \beta/2$	$\beta\sqrt{2}$	$\beta/\sqrt{2}$
6	$\alpha + \beta$	$\beta\sqrt{2}$	$\beta/\sqrt{2}$

<sup>1)</sup> Teil III: F. GERSON, T. GÄUMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1481 (1958).

<sup>2)</sup> E. HÜCKEL, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.

<sup>3)</sup> Die Numerierung der einzelnen AO's entspricht derjenigen, die den vorliegenden Berechnungen zugrunde gelegt wurde.

<sup>4)</sup> B. PULLMAN & MME A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Paris 1952.

<sup>5)</sup> W. MAIER, A. SAUPE & A. ENGLERT, *Z. physikal. Chem. (Neue Folge)* **10**, 273 (1957); H. H. JAFFÉ, SI-JUNG YEH & R. W. GARDNER, *J. molecular Spectroscopy* **2**, 120 (1958).

<sup>6)</sup> Vgl. auch: R. D. BROWN, *Quart. Reviews* **6**, 63 (1952).

Die Overlap-Integrale  $S_{rs}$  wurden für  $r \neq s$  Null gesetzt und die Konstanten  $a_n$  der Säkulargleichung

$$P(w) = w^{18} + a_{17}w^{17} + a_{16}w^{16} + \dots + a_n w^n + \dots + a_1 w + a_0 = 0 \quad (1)$$

(in der  $w = (\alpha - E)/\beta$  bedeutet) nach einer früher beschriebenen Methode<sup>7)</sup> ermittelt. Die negativen und die fünf niedrigsten positiven Wurzeln  $w_j$  der sechs auf diese Art erhaltenen Polynome  $P(w)$ , deren Konstanten  $a_n$  in der Tab. 1 zusammengefasst sind, finden sich in der Tab. 2 angegeben. Ihre Bestimmung erfolgte, wie auch alle weiteren in der vorliegenden Arbeit erwähnten numerischen Berechnungen, mit Hilfe des elektronischen Rechenautomaten ERMETH des Institutes für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich (Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL).

Tabelle 1. Konstanten  $a_n$  der Säkulargleichung  $P(w) = 0$

Modell	1	2	3	4	5	6
Bindungs- Integrale	$\beta_{NN} = \beta_{CN} = \beta$			$\beta_{NN} = \beta\sqrt{2}, \beta_{CN} = \beta/\sqrt{2}$		
$\alpha_N =$	$\alpha$	$\alpha + 0,5\beta$	$\alpha + 1,0\beta$	$\alpha$	$\alpha + 0,5\beta$	$\alpha + 1,0\beta$
$a_{18}$	+ 1,00	+ 1,00	+ 1,00	+ 1,00	+ 1,00	+ 1,00
$a_{17}$	0,00	+ 1,00	+ 2,00	0,00	+ 1,00	+ 2,00
$a_{16}$	- 20,00	- 19,75	- 19,00	- 20,00	- 19,75	- 19,00
$a_{15}$	0,00	- 18,00	- 36,00	0,00	- 17,50	- 35,00
$a_{14}$	+ 164,00	+ 159,75	+ 147,00	+ 165,25	+ 161,00	+ 148,25
$a_{13}$	+ 2,00	+ 133,00	+ 264,00	+ 2,00	+ 125,50	+ 249,00
$a_{12}$	- 716,00	- 685,00	- 596,00	- 733,75	- 702,75	- 613,75
$a_{11}$	- 22,00	- 520,00	- 1017,00	- 23,00	- 476,75	- 929,50
$a_{10}$	+ 1811,00	+ 1689,50	+ 1363,00	+ 1909,25	+ 1788,25	+ 1462,25
$a_9$	+ 86,00	+ 1154,50	+ 2214,00	+ 98,00	+ 1035,00	+ 1963,00
$a_8$	- 2709,00	- 2444,50	- 1775,00	- 2981,50	- 2720,00	- 2053,50
$a_7$	- 146,00	- 1454,00	- 2734,00	- 194,50	- 1293,00	- 2363,50
$a_6$	+ 2350,00	+ 2041,25	+ 1281,00	+ 2754,50	+ 2450,25	+ 1694,50
$a_5$	+ 102,00	+ 983,50	+ 1828,00	+ 185,50	+ 890,50	+ 1558,50
$a_4$	- 1109,00	- 932,25	- 482,00	- 1426,75	- 1249,00	- 797,75
$a_3$	- 16,00	- 310,00	- 583,00	- 78,50	- 300,25	- 501,00
$a_2$	+ 244,00	+ 206,00	+ 88,00	+ 364,00	+ 321,00	+ 198,00
$a_1$	- 6,00	+ 30,00	+ 62,00	+ 10,50	+ 35,50	+ 56,50
$a_0$	- 16,00	- 16,00	- 8,00	- 32,00	- 30,00	- 20,00

Vergleicht man die auf Grund der Eigenwerte  $E_j = \alpha - w_j\beta$  der Phenyl-azo-azulen-Modelle (Tab. 2) und des Azulen-Modells<sup>8)</sup> zu erwartende relative Lage der beiden jeweils langwelligsten Übergänge (vom Typus  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) mit den experimentellen Ergebnissen<sup>9)10)</sup> (siehe weiter unten), so zeigt sich, dass

<sup>7)</sup> E. HEILBRONNER, Helv. **36**, 170 (1953).

<sup>8)</sup> C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, Rev. sci. Instr. **85**, 929 (1947); R. D. BROWN, Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948).

<sup>9)</sup> PL. A. PLATTNER & E. HEILBRONNER, Helv. **30**, 910 (1947).

<sup>10)</sup> F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. **41**, 1444 (1958).

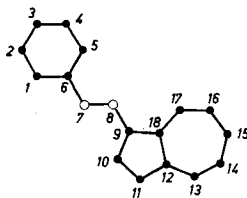
Tabelle 2. *Eigenwerte*  $E_j = \alpha - w_j \beta$  *der LCAO-MO-Modelle 1 bis 6*  
 Die tabellierte Grösse ist  $w_j = (\alpha - E_j)/\beta$

Modell	1	2	3	4	5	6
Bindungs- Integrale	$\beta_{NN} = \beta_{CN} = \beta$			$\beta_{NN} = \beta\sqrt{2}, \beta_{CN} = \beta/\sqrt{2}$		
$\alpha_N =$	$\alpha$	$\alpha + 0,5\beta$	$\alpha + 1,0\beta$	$\alpha$	$\alpha + 0,5\beta$	$\alpha + 1,0\beta$
j = 1	-2,390093	-2,456869	-2,644555	-2,358070	-2,432342	-2,711012
2	-2,134994	-2,203378	-2,275017	-2,093778	-2,195754	-2,276589
3	-1,741871	-1,821686	-1,914699	-1,739940	-1,881612	-1,957077
4	-1,479924	-1,573901	-1,624531	-1,536307	-1,620840	-1,641022
5	-1,327609	-1,356240	-1,375658	-1,334219	-1,349903	-1,356601
6	-1,000000	-1,052121	-1,118142	-1,000000	-1,000000	-1,031363
7	-1,000000	-1,000000	-1,000000	-0,968194	-1,000000	-1,000000
8	-0,778444	-0,818291	-0,840714	-0,835705	-0,861292	-0,871988
9	-0,291657	-0,402150	-0,488996	-0,424366	-0,463882	-0,497565
10	+0,396117	+0,348482	+0,126308	+0,399740	+0,398303	+0,341799
11	+0,556097	+0,420404	+0,405013	+0,694867	+0,605951	+0,411733
12	+0,878033	+0,825904	+0,797868	+0,915781	+0,833781	+0,783660
13	+1,000000	+1,000000	+1,000000	+1,000000	+1,000000	+1,000000
14	+1,357774	+1,256373	+1,188830	+1,410982	+1,241634	+1,137863

von diesem Standpunkt aus nur die Modelle 4, 5 und 6 als befriedigend betrachtet werden können. Für die beiden letzteren Modelle wurden die Koeffizienten  $c_{jr}$  der Linearkombinationen  $\Phi_j$  berechnet und in den Tab. 3 (Modell 5) und 4 (Modell 6) vereinigt.

$$\Phi_j = \sum_{r=1}^{18} c_{jr} \chi_r \quad (2)$$

( $\Phi_j$  = zum Eigenwert  $E_j$  gehörige LCAO-MO,  $\chi_r$  = zum Zentrum  $r$  (vgl. Numerierung des Schema I) gehöriges AO)



Schema I

Aus den Koeffizienten  $c_{jr}$  lassen sich nun für den Grundzustand der beiden Modelle 5 und 6 die  $\pi$ -Elektronendichten  $q_r$ , die Bindungsordnungen  $p_{rs}$  und die freien Valenzen  $F_r$  mittels der Rechenvorschriften (3), (4) und (5) ermitteln<sup>4)</sup>.

$$q_r = 2 \sum_{j=1}^9 c_{jr}^2 \quad (3)$$

$$p_{rs} = 2 \sum_{j=1}^9 c_{jr} c_{js} \quad (4)$$

$$F_r = \sqrt{3} - \sum_{s'} p_{rs'} \quad (5)$$

(In (5) ist die Summation nur über jene Zentren  $s'$ , die an  $r$  gebunden sind, auszuführen.)

Tabelle 3. Koeffizienten  $c_{jr}$  der Linearkombinationen  $\Phi_j$  des LCAO-MO-Modells 5

$$(\alpha_N = \alpha + \beta/2, \quad \beta_{NN} = \beta\sqrt{2}, \quad \beta_{CN} = \beta/\sqrt{2})$$

j =	1	2	3	4	5	6	7
w <sub>j</sub> =	-2,432342	-2,195754	-1,881612	-1,620840	-1,349903	-1,000000	-1,000000
r = 1	+0,10971	-0,25444	+0,28417	+0,04303	-0,00884	+0,24618	+0,50000
2	+0,06814	-0,19803	+0,34710	+0,11122	+0,06717	-0,24618	+0,50000
3	+0,05603	-0,18037	+0,36894	+0,13723	+0,09951	-0,49237	0,00000
4	+0,06814	-0,19803	+0,34710	+0,11122	+0,06717	-0,24618	-0,50000
5	+0,10971	-0,25444	+0,28417	+0,04303	-0,00884	+0,24618	-0,50000
6	+0,19872	-0,36067	+0,18759	-0,04147	-0,07911	+0,49237	0,00000
7	+0,37324	-0,40030	-0,30456	-0,21677	-0,12600	0,00000	0,00000
8	+0,41063	-0,29966	-0,39133	-0,15107	-0,03617	-0,24618	0,00000
9	+0,37566	+0,08198	-0,15551	+0,19408	+0,20853	-0,17408	0,00000
10	+0,25183	+0,12786	-0,06133	+0,30504	+0,00437	-0,17408	0,00000
11	+0,23686	+0,19877	+0,04011	+0,30034	-0,20263	0,00000	0,00000
12	+0,32431	+0,30859	+0,13681	+0,18176	-0,27790	+0,17408	0,00000
13	+0,18041	+0,21479	+0,17187	-0,12210	-0,47521	0,00000	0,00000
14	+0,11450	+0,16303	+0,18658	-0,37966	-0,36359	-0,17408	0,00000
15	+0,09810	+0,14318	+0,17921	-0,49327	-0,01560	-0,17408	0,00000
16	+0,12411	+0,15137	+0,15062	-0,41985	+0,34253	0,00000	0,00000
17	+0,20378	+0,18918	+0,10419	-0,18724	+0,47798	+0,17408	0,00000
18	+0,37156	+0,26403	+0,04544	+0,11636	+0,30270	+0,17408	0,00000
j =	8	9	10	11	12	13	
w <sub>j</sub> =	-0,861292	-0,463882	+0,398303	+0,605951	+0,833781	+1,000000	
r = 1	-0,12581	+0,10875	+0,02469	-0,19956	+0,18958	+0,50000	
2	+0,08613	-0,02827	+0,00534	-0,07406	+0,12114	-0,50000	
3	+0,19999	-0,12187	-0,02681	+0,24443	-0,29058	0,00000	
4	+0,08613	-0,02827	+0,00534	-0,07406	+0,12114	+0,50000	
5	-0,12581	+0,10875	+0,02469	-0,19956	+0,18958	-0,50000	
6	-0,19450	+0,07871	-0,01517	+0,19498	-0,27921	0,00000	
7	+0,11896	-0,25596	-0,06128	+0,39734	-0,20698	0,00000	
8	+0,12764	-0,03282	+0,04651	-0,40822	+0,33481	0,00000	
9	-0,17270	+0,51360	+0,06347	-0,15621	-0,21758	0,00000	
10	-0,55769	+0,01504	-0,32877	+0,10798	-0,11681	0,00000	
11	-0,30763	-0,50663	+0,06748	+0,09078	+0,31497	0,00000	
12	+0,29273	-0,25006	+0,30189	-0,16299	-0,14581	0,00000	
13	+0,24107	+0,14421	-0,45833	-0,26734	-0,25487	0,00000	
14	-0,08510	+0,31695	-0,11934	+0,32498	+0,35831	0,00000	
15	-0,31436	+0,00282	+0,50586	+0,07041	-0,04389	0,00000	
16	-0,18566	-0,31565	-0,08215	-0,36765	-0,32172	0,00000	
17	+0,15446	-0,14924	-0,47314	+0,15236	+0,31213	0,00000	
18	+0,31869	+0,24642	+0,27060	+0,27533	+0,06147	0,00000	

Tabelle 4. Koeffizienten  $c_{jr}$  der Linearkombinationen  $\Phi_j$  des LCAO-MO-Modells 6

$$(\alpha_N = \alpha + \beta, \quad \beta_{NN} = \beta\sqrt{2}, \quad \beta_{CN} = \beta/\sqrt{2})$$

j =	1	2	3	4	5	6	7
w <sub>j</sub> =	-2,711012	-2,276589	-1,957077	-1,641022	-1,356601	-1,031363	-1,000000
r = 1	+0,10825	-0,11240	+0,36843	+0,03228	-0,00670	+0,23887	+0,50000
2	+0,05486	-0,08039	+0,39399	+0,07644	+0,05697	-0,26313	+0,50000
3	+0,04047	-0,07063	+0,40263	+0,09316	+0,08398	-0,51025	0,00000
4	+0,05486	-0,08039	+0,39399	+0,07644	+0,05697	-0,26313	-0,50000
5	+0,10825	-0,11240	+0,36843	+0,03228	-0,00670	+0,23887	-0,50000
6	+0,23861	-0,17549	+0,32707	-0,02347	-0,06606	+0,50949	0,00000
7	+0,60863	-0,24709	-0,13686	-0,14577	-0,10778	+0,06750	0,00000
8	+0,61706	-0,13530	-0,25615	-0,05434	+0,00585	-0,25325	0,00000
9	+0,27586	+0,24992	-0,07299	+0,24227	+0,21851	-0,14622	0,00000
10	+0,13663	+0,24155	-0,01353	+0,31772	-0,00076	-0,12600	0,00000
11	+0,09455	+0,29999	+0,04651	+0,27912	-0,21953	+0,01627	0,00000
12	+0,11969	+0,44141	+0,10455	+0,14031	-0,29706	+0,14277	0,00000
13	+0,05504	+0,28183	+0,10630	-0,16713	-0,47651	-0,02327	0,00000
14	+0,02952	+0,20021	+0,10349	-0,41458	-0,34937	-0,16679	0,00000
15	+0,02498	+0,17396	+0,09624	-0,51321	+0,00255	-0,14874	0,00000
16	+0,03821	+0,19583	+0,08486	-0,42760	+0,35283	+0,01338	0,00000
17	+0,07861	+0,27186	+0,06983	-0,18850	+0,47610	+0,16254	0,00000
18	+0,17490	+0,42308	+0,05181	+0,11828	+0,29305	+0,15426	0,00000
j =	8	9	10	11	12	13	
w <sub>j</sub> =	-0,871988	-0,497565	+0,341799	+0,411733	+0,783660	+1,000000	
r = 1	-0,10883	+0,11771	-0,19480	-0,08377	+0,08671	+0,50000	
2	+0,07655	-0,03342	-0,03536	-0,01884	+0,04903	-0,50000	
3	+0,17559	-0,13434	+0,20689	+0,09153	-0,12513	0,00000	
4	+0,07655	-0,03342	-0,03536	-0,01884	+0,04903	+0,50000	
5	-0,10883	+0,11771	-0,19480	-0,08377	+0,08671	-0,50000	
6	-0,17145	+0,09199	+0,10194	+0,05333	-0,11698	0,00000	
7	+0,09639	-0,26821	+0,50170	+0,20588	-0,11560	0,00000	
8	+0,07700	+0,04929	-0,52698	-0,23219	+0,20429	0,00000	
9	-0,20672	+0,50140	-0,00341	+0,05180	-0,28412	0,00000	
10	-0,56455	-0,02366	+0,29052	-0,21608	-0,06758	0,00000	
11	-0,28557	-0,51317	-0,09589	+0,03717	+0,33707	0,00000	
12	+0,31554	-0,23168	-0,25775	+0,20077	-0,19657	0,00000	
13	+0,23087	+0,15961	+0,10071	-0,47877	-0,32880	0,00000	
14	-0,11423	+0,31110	+0,22332	-0,00365	+0,45424	0,00000	
15	-0,33047	-0,00482	-0,17704	+0,48027	-0,02717	0,00000	
16	-0,17394	-0,31350	-0,16281	-0,19409	-0,43295	0,00000	
17	+0,17880	-0,15116	+0,23269	-0,40035	+0,36645	0,00000	
18	+0,32985	+0,23828	+0,08328	+0,35893	+0,14577	0,00000	

Die Resultate dieser Berechnungen sind in den Schematas der Fig. 1 in der üblichen Weise angegeben.

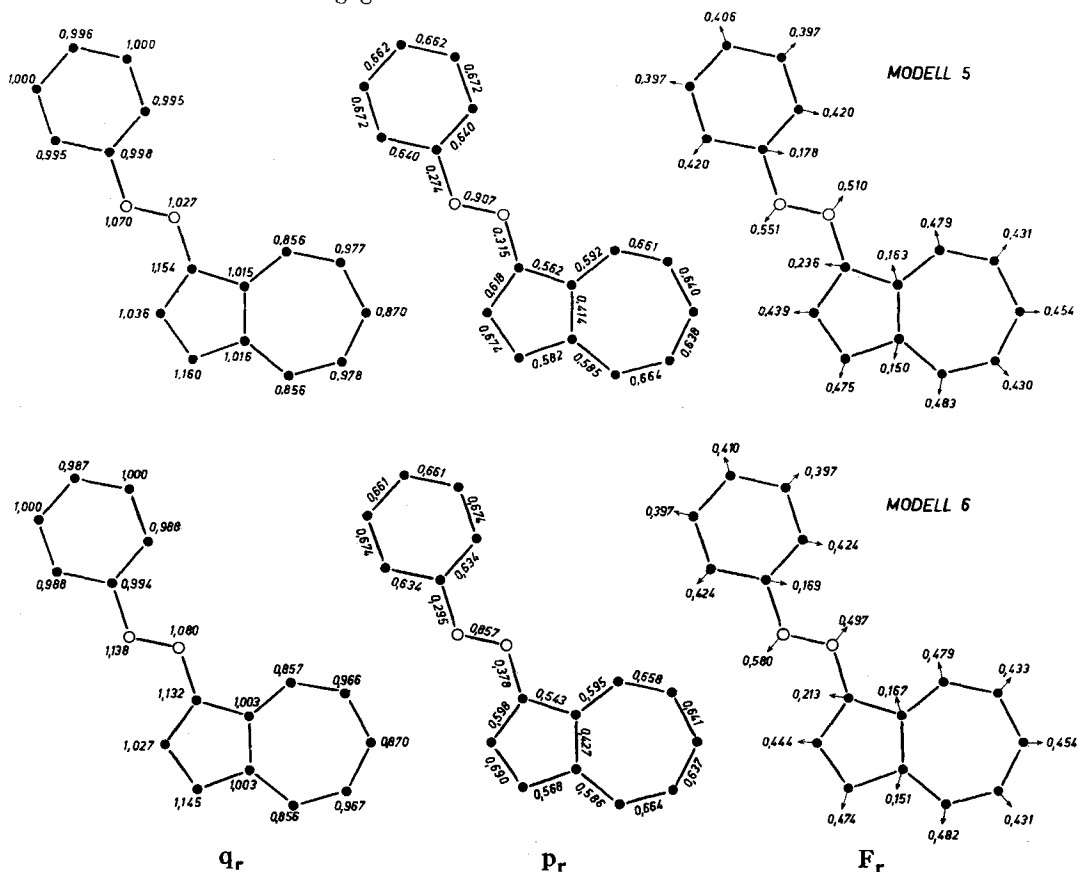


Fig. 1

Elektronendichten  $q_r$ , Bindungsordnungen  $p_r$  und freie Valenzen  $F_r$  für die Modelle 5 und 6 des Phenyl-azo-azulens

**2. Diskussion der Resultate.** Wie ersichtlich, ergeben beide Modelle im wesentlichen die gleiche  $\pi$ -Elektronen-Verteilung. Die Ladungsverteilung im Grundzustand ist somit ein wenig empfindliches Kriterium für die Wahl eines geeigneten Satzes empirischer Parameter.

Erwartungsgemäss weist der Siebenring des Azulens-Kerns ein Defizit an negativer Ladung auf, während der Fünfring und die Azo-Gruppe einen Überschuss an solcher Ladung besitzen; der Phenyl-Rest bleibt praktisch neutral. Die Lage des aus den Grössen  $q_r$  berechenbaren Dipolmomentes<sup>11)</sup>, dessen Absolutbetrag ( $\sim 8,3$  D), wie für LCAO-MO-Modelle üblich, um einen Faktor

<sup>11)</sup> Die Berechnung ergibt eigentlich nur den mesomeren Anteil des Dipolmomentes, der aber in Anbetracht der *trans*-Konfiguration des Phenyl-azo-azulens<sup>1)</sup> nur unwesentlich vom Gesamtmoment verschieden sein dürfte.

von 3 zu gross ausfällt, errechnet sich zu  $\alpha_{\text{para}} = 115^\circ$ <sup>12)</sup> (Modell 5) bzw.  $\alpha_{\text{para}} = 119^\circ$  (Modell 6), während der aus den Dipolmomenten bestimmte Winkel in guter Übereinstimmung  $\alpha_{\text{para}} = 133^\circ$  beträgt. Auch hier zeigt sich, dass die Ladungsverteilung nur wenig von der Wahl des Parameters  $\alpha_N$  abhängt.

Die Bindungsordnungen  $p_{\text{rs}}$  entsprechen den zu erwartenden Werten, indem diejenigen für die beiden aromatischen Reste nur wenig von solchen des Azulens und Benzols abweichen. Den grössten  $p_{\text{rs}}$ -Wert weist die Azo-Bindung auf, den geringsten besitzen die C-N-Bindungen (siehe Annahmen für die Grössen  $\beta_{\text{NN}}$  und  $\beta_{\text{CN}}$  der Modelle 5 und 6, weiter oben), wobei die Bindung zwischen den Orbitals 6 und 7 («Phenyl-Seite») schwächer ist als jene zwischen den Orbitals 8 und 9 («Azulen-Seite»).

Ausserdem stützen die aufgeführten Ladungsdichten  $q_r$  und die freien Valenzen  $F_r$  die beiden folgenden Annahmen, welche in den Teilen I–III dieser Reihe gemacht wurden:

1. Die Anlagerung eines Protons in saurem Medium findet an dem zum Phenyl-Rest benachbarten Stickstoffatom statt (siehe relative Basizität, Teil I<sup>10)</sup> und II<sup>13)</sup>):

Modell 5:  $q_7 = 1,070 > q_8 = 1,027$  ( $F_7 = 0,551 > F_8 = 0,510$ )

Modell 6:  $q_7 = 1,138 > q_8 = 1,080$  ( $F_7 = 0,580 > F_8 = 0,497$ )

2. Der Umfang der Konjugation eines Substituenten ist in ortho- und para-Stellung des Phenyl-Restes nicht wesentlich verschieden (siehe Diskussion der Resultate, Teil III<sup>1)</sup>):

Modell 5:  $q_1 = q_5 = 0,995 \approx q_3 = 0,996$  und  $F_1 = F_5 = 0,420 \approx F_3 = 0,406$

Modell 6:  $q_1 = q_5 = 0,988 \approx q_3 = 0,987$  und  $F_1 = F_5 = 0,424 \approx F_3 = 0,410$

Wie im Teil I<sup>10)</sup> gezeigt wurde, besitzt das Phenyl-azo-azulen zwei langwellige Absorptionsbanden, von denen die langwelligere (Bande I) sowohl in ihrer Lage und Grössenordnung der Extinktion als auch in ihrer Feinstruktur weitgehend mit der im sichtbaren Spektralbereich auftretenden Bande  ${}^1A \rightarrow {}^1L$ <sup>14)</sup> des Azulens übereinstimmt (vgl. Fig. 3 des Teils I<sup>10)</sup>).

Feinstruktur der Bande  ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$  des Azulens (Cyclohexan)<sup>15)</sup>:

$\tilde{\nu}$	14350	15110	15810	16570	17260	cm <sup>-1</sup>
$\epsilon$	152	151	309	295	329	

Feinstruktur der Bande I des Phenyl-azo-azulens (Cyclohexan):

$\tilde{\nu}$	15010	15720	16450	17210	(17990) <sup>16)</sup>	cm <sup>-1</sup>
$\epsilon$	328	422	579	596	(634)	
$A\tilde{\nu}$	660	610	640	640	(730)	cm <sup>-1</sup>

<sup>12)</sup> Als  $\alpha_{\text{para}}$  wird der Winkel zwischen den Richtungen des Gruppenmomentes  $\mu_x$  eines Substituenten in para-Stellung des Phenyl-Restes und des Partialmomentes  $\mu_0$  des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens bezeichnet (vgl. Fig. 1 des Teiles III<sup>1)</sup>).

<sup>13)</sup> F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1463 (1958).

<sup>14)</sup> Bezeichnung der Übergänge entsprechend: J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949); H. B. KLEVENS & J. R. PLATT, *ibid.* **17**, 470 (1949); H. B. KLEVENS, *ibid.* **18**, 1063 (1950).

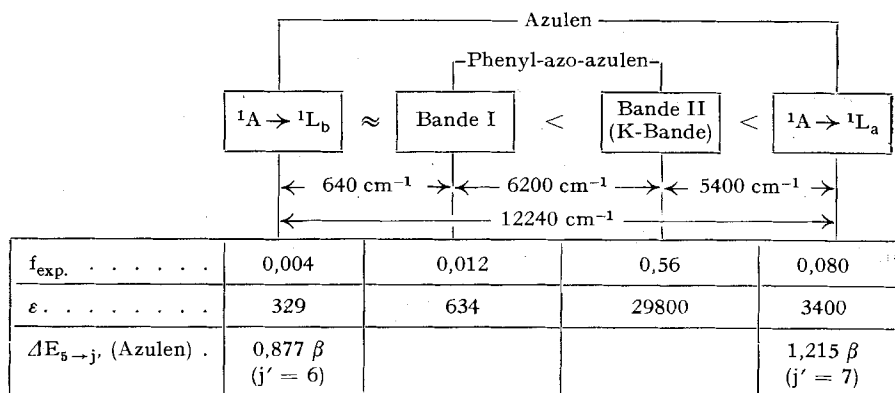
<sup>15)</sup> ELSE KLOSTER-JENSEN, E. KOVATS, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **39**, 1051 (1956).

<sup>16)</sup> Die Lage dieses Maximums lässt sich nur ungenau bestimmen, da es zum Teil bereits vom langwelligen Ausläufer der Bande II überdeckt wird.

Demzufolge ist die Bande I des Phenyl-azo-azulens um ca.  $640\text{ cm}^{-1}$  (d.h. um rund  $-25\text{ m}\mu$ ) relativ zur Bande  ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$  des Azulens hypsochrom verschoben. Das Verhalten dieser Bande I beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Feinsprit deutet darauf hin, dass es sich trotz ihrer niedrigen Extinktion mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht um eine dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuschreibende Bande handelt, wie sie z. B. denjenigen der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Azobenzols vorgelagert ist<sup>17)</sup>).

Die sehr intensive Bande II, deren langwelliger Ausläufer die Bande I zum Teil überdeckt, liegt (anhand von Cyclohexan-Lösungen gemessen) bei  $415\text{ m}\mu$  ( $24100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 29800$ ) und ist somit langwelliger und von beträchtlich höherer Extinktion als die zweite, dem  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ -Übergang zugeordnete Bande des Azulens<sup>18)</sup>:  $\lambda_{\text{max}} = 339\text{ m}\mu$  ( $29500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 3400$ ). Sie ist offensichtlich das Resultat der Konjugation zwischen den durch die Azo-Gruppe gekoppelten Azulen- und Benzol-Kernen und kann, in der auf BURAWOY<sup>19)</sup> zurückgehenden Nomenklatur als K-Bande bezeichnet werden.

Die relative Lage der vier erwähnten Banden (Banden  ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$  und  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$  des Azulens, Banden I und II (K-Bande) des Phenyl-azo-azulens) präsentiert sich wie folgt:



Darin bedeutet  $f_{\text{exp.}}$  die aus den Spektren nach Formel (6) berechnete Oszillatorenstärke der einzelnen Banden und  $\Delta E_{5 \rightarrow j}$  (Azulen) die in der HÜCKEL'schen Näherung berechneten Übergangsenergien zwischen dem Niveau 5 (oberstes, im Grundzustand besetztes Niveau) und den beiden untersten unbesetzten Niveaus 6 und 7.

$$f_{\text{exp.}} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{\text{Bande}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (6)$$

<sup>17)</sup> J. W. SIDMAN, Chem. Reviews **58**, 689 (1958).

<sup>18)</sup> PL. A. PLATTNER & E. HEILBRONNER, Helv. **31**, 804 (1948). – Diese Bande zeigt eine ausgeprägte Feinstruktur. Der angegebene Wert für  $\lambda_{\text{max}}$  bezieht sich auf das höchste Maximum der Bande. Die langwellige Kante, die bei ca.  $400\text{ m}\mu$  liegt, wurde von PLATT & KLEVENS<sup>14)</sup> als für den  $0 \rightarrow 0$ -Übergang charakteristisch angenommen.

<sup>19)</sup> A. BURAWOY, J. chem. Soc. **1939**, 1177.



Aus der vorstehenden Zusammenstellung ergeben sich für ein adäquates LCAO-MO-Modell des Phenyl-azo-azulens die folgenden Forderungen:

a) Die beiden den Banden I und II (K-Bande) zuzuordnenden Übergangsenergien  $\Delta E_I = \Delta E_{9 \rightarrow 10} = E_{10} - E_9$  (vgl. Tab. 2) und  $\Delta E_{II(K\text{-Bande})} = \Delta E_{9 \rightarrow 11} = E_{11} - E_9$ <sup>20)</sup> sollen entsprechend der Lage der Banden I und II (K-Bande) relativ zu den Banden  ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$  und  ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$  des Azulens, ca.  $0,9\beta$  ( $\Delta E_I$ ) bzw.  $1,0\beta$  bis  $1,1\beta$  ( $\Delta E_{II(K\text{-Bande})}$ ) betragen.

b) Die aus dem Modell berechenbaren Übergangswahrscheinlichkeiten (siehe weiter unten), d. h. die Erwartungswerte  $f_{\text{theor.}}$  für die Oszillatorenstärke der Banden I und II (K-Bande) sollen die durch die experimentellen Oszillatorenstärken ausgedrückten Verhältnisse qualitativ richtig widerspiegeln. (Auf eine quantitative Übereinstimmung muss verzichtet werden, da bekannt ist, dass die mittels der LCAO-MO-Theorie in der HÜCKEL'schen Näherung berechneten  $f_{\text{theor.}}$ -Werte als eine Folge der Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, um rund eine Zehnerpotenz zu hoch ausfallen<sup>4)</sup>).

Berechnet man die  $\Delta E_{9 \rightarrow 10}$ - und  $\Delta E_{9 \rightarrow 11}$ -Werte aus den in Tab. 2 enthaltenen Daten, so sieht man, dass nur die Modelle 4, 5 und 6 der Forderung a) entsprechen:

Modell	1	2	3	4	5	6
$\Delta E_{9 \rightarrow 10}$ . . .	0,688	0,750	0,615	0,824	0,862	0,840 $\beta$
$\Delta E_{9 \rightarrow 11}$ . . .	0,848	0,822	0,894	1,119	1,070	0,910 $\beta$

(Betreffend die Zuordnung der einzelnen Übergänge zueinander siehe weiter unten). Aus diesem Grund wurden nur für die Modelle 5 und 6 die in den Tab. 3 und 4 vereinigten Koeffizienten  $c_{j r}$  der Linearkombinationen  $\Phi_j$  (Formel (2)) und aus ihnen die Übergangswahrscheinlichkeiten  $Q_{9 \rightarrow 10}^2$  und  $Q_{9 \rightarrow 11}^2$  sowie die entsprechenden Oszillatorenstärken  $f_{\text{theor., } 9 \rightarrow 10}$  und  $f_{\text{theor., } 9 \rightarrow 11}$  entsprechend den durch die Formeln (7) bis (9) ausgedrückten Näherungen<sup>4)</sup> berechnet.

$$Q_{\xi, j \rightarrow j'} = \int \left( \sum_{r=1}^{18} (c_{j r} \chi_r) (\xi_r) (c_{j' r} \chi_r) \right) d\tau. \quad (7)$$

$$\begin{aligned} j &= 9 \\ j' &= 10, 11 \\ \xi &= x, y \end{aligned}$$

$$Q_{j \rightarrow j'}^2 = Q_{x, j \rightarrow j'}^2 + Q_{y, j \rightarrow j'}^2. \quad (8)$$

$$f_{\text{theor., } j \rightarrow j'} = 1,085 \cdot 10^{-6} \bar{\nu} G Q_{j \rightarrow j'}^2. \quad (9)$$

Die Resultate dieser für die Modelle 5 und 6 ausgeführten Berechnungen lauten:

	Modell		Bande
	5	6	
$Q_{9 \rightarrow 10}^2$ . . . . .	0,62	3,65	I
$Q_{9 \rightarrow 11}^2$ . . . . .	3,20	0,31	II
$f_{\text{theor., } 9 \rightarrow 10}$ . . . . .	0,11	0,65	I
$f_{\text{theor., } 9 \rightarrow 11}$ . . . . .	0,84	0,09	II

<sup>20)</sup>  $\Delta E_{9 \rightarrow 10}$  ist in allen von uns hier untersuchten Modellen 1 bis 6 grösser als  $\Delta E_{9 \rightarrow 11}$ .

Es zeigt sich, dass zwischen den Modellen 5 und 6 insofern eine Inversion stattfindet, als im Modell 6 die langwelligere Bande I die intensivere und, entsprechend den Werten der Koeffizienten  $c_{10,r}$  der LCAO-MO  $\Phi_{10}$  die der schwachen Bande II vorgelagerte K-Bande des Phenyl-azo-azulens darstellen würde, während das Modell 5 die experimentell beobachtete Reihenfolge einer langwelligeren, extinktionsschwachen Bande I und einer etwas kurzwelligeren K-Bande hoher Oszillatorenstärke korrekt wiedergibt. Dieses Vorbeiwandern der K-Bande an der intensitätsarmen Bande – nach höheren Wellenlängen hin – mit zunehmendem Absolutwert des COULOMB-Integrals  $\alpha_N$  der Stickstoffatome kann, abgesehen von der verschiedenen Grösse der  $\Delta E$ -Werte, auch für die Modelle 1 bis 3 beobachtet werden (vgl. die Werte im weiter oben angegebenen Schema der  $\Delta E$ -Werte der Modelle 1 bis 6).

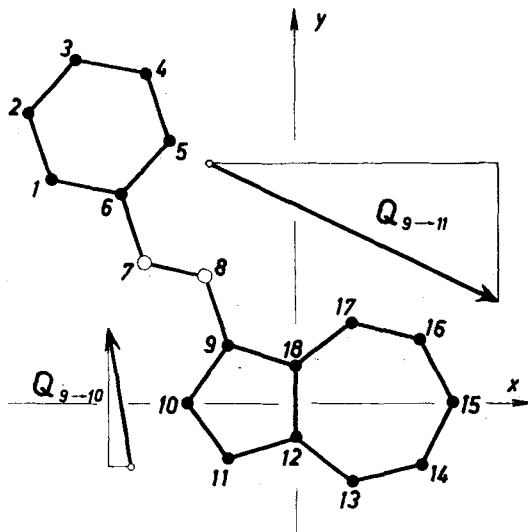


Fig. 2

Übergangsmomente  $Q_{9 \rightarrow 10}$  und  $Q_{9 \rightarrow 11}$  für das Modell 5 des Phenyl-azo-azulens. Die Koordinaten  $x_r$  und  $y_r$  der Atome ( $r =$  Nummer des Orbitals) betragen:

r	$x_r$	$y_r$	r	$x_r$	$y_r$
	Å			Å	
1	-4,82	+4,44	10	-2,15	0,00
2	-5,26	+5,77	11	-1,33	-1,13
3	-4,32	+6,81	12	0,00	-0,70
4	-2,95	+6,52	13	+1,09	-1,57
5	-2,51	+5,19	14	+2,46	-1,26
6	-3,45	+4,15	15	+3,07	0,00
7	-3,00	+2,77	16	+2,46	+1,26
8	-1,78	+2,51	17	+1,09	+1,57
9	-1,33	+1,13	18	0,00	+0,70

Somit ergibt sich, dass für eine weitere qualitative Diskussion einzig das Modell 5 im Rahmen des hier willkürlich gewählten Parameter-Raumes der  $\alpha_N$  und  $\beta_{CN}$  bzw.  $\beta_{NN}$  als optimal bezeichnet werden kann.

Die Richtungen der Übergangsmomente  $Q_{9 \rightarrow 10}$  und  $Q_{9 \rightarrow 11}$  für das Modell 5 sind aus der Fig. 2 ersichtlich. Der Übergang  $9 \rightarrow 10$  (Bande I) weist wie jener  ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$  des Azulens eine Querpolarisation relativ zur Symmetrieachse des Azulen-Kerns auf, während die Richtung des Momentes  $Q_{9 \rightarrow 11}$  praktisch mit derjenigen des Dipolmomentes  $\mu_0$  der Molekel (vgl. Teil III dieser Reihe<sup>1)</sup>) zusammenfällt.

$$\begin{aligned} Q_{x,9 \rightarrow 10} &= -0,113 & Q_{y,9 \rightarrow 11} &= +0,779 & \Theta_{8 \rightarrow 10} &= 98^\circ \\ Q_{x,9 \rightarrow 11} &= +1,611 & Q_{y,9 \rightarrow 11} &= -0,776 & \Theta_{9 \rightarrow 11} &= -26^\circ \end{aligned}$$

$\Theta$  = Winkel zwischen der Richtung des Übergangsmomentes  $Q_{9 \rightarrow j'}$  ( $j' = 10, 11$ ) und der Symmetrieachse des Azulen-Kerns, d. h. der x-Achse in der Fig. 2 ( $\text{tg } \Theta = Q_{y,j \rightarrow j'} / Q_{x,j \rightarrow j'}$ ).

Vergleicht man die aus dem Modell 5 und dem LCAO-MO-Modell des Azulens<sup>8)</sup> berechenbaren spektroskopischen Grössen mit den experimentell bestimmten, so erhält man folgendes Bild:

Verbindung	Bande	Experimentelle Werte		LCAO-MO-Modell		$\Theta$
		in $\text{cm}^{-1}$	$f_{\text{exp.}}$	$E_{j \rightarrow j'}$ in $\beta$	$f_{\text{theor.}}$	
Phenyl-azo-azulen	I, $9 \rightarrow 10$	17990	0,012	0,862	0,11	$98^\circ$
	II, $9 \rightarrow 11$	24100	0,56	1,070	0,84	
Azulen	${}^1A \rightarrow {}^1L_b$	17260	0,004	0,877	0,08	$90^\circ$
	${}^1A \rightarrow {}^1L_a$	29500	0,080	1,215	0,78	

Eine qualitative Diskussion der aus dem Modell 5 des Phenyl-azo-azulens ableitbaren Konsequenzen und deren Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Daten soll in der nachfolgenden Arbeit (Teil V dieser Reihe) gegeben werden.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Ausserdem sind wir Herrn Prof. Dr. H. RUTISHAUSER für seine tatkräftige Hilfe bei der Ausführung der programmgesteuerten Rechnungen unseren besten Dank schuldig.

#### SUMMARY

Naive LCAO-MO-models for the electron system of phenyl-azo-azulene have been calculated according to the approximation proposed by E. HÜCKEL. The theoretical predictions for the transition energies and the oscillator strength of the two longwave transitions of both azulene and phenyl-azo-azulene have been compared to the corresponding experimental values.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich