

249. Die elektronische Struktur einfacher Stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen

von J. Kuhn, W. Hug, R. Geiger und G. Wagnière¹⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(16. VII. 71)

Summary. A general review is given of the UV.-spectroscopic properties of some simple molecules containing the N–N and N–O bond, respectively. The electronic structure of nitroso-methane, azomethane, trimethylamine oxide, azomethane N, N'-dioxide, nitromethane, methyl nitrite are reinvestigated by the SCF-CI method, within the frame of the all-valence CNDO procedure. These calculations confirm a number of older assignments, but also allow predictions concerning some not settled questions. For instance, nitroalkanes should exhibit not one but two $n-\pi^*$ transitions, namely at 275 nm and around 350 nm. This prediction agrees with conclusions by Djerassi and co-workers on the spectra of some nitrosteroids.

Particular attention is given to the symmetry and relative energetic position of nonbonding orbitals. The question of "basicity" and "ease of protonation" is discussed in relation to it. Calculations on the overall charge distribution complement this investigation.

Kein Element zeigt in der organischen Chemie eine solche Vielfalt von Bindungsarten wie der Stickstoff. Er geht Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen mit Kohlenstoff ein; er bildet Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen mit sich selber. Eine auffallende Mannigfaltigkeit von verschiedenen Bindungsverhältnissen findet man in Molekeln, welche zusätzlich noch Sauerstoff enthalten, insbesondere Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen aufweisen. Zwar bildet die Chemie der Nitroxyle, der Nitrosoverbindungen und ihrer Dimere, – als Oxydationsprodukte von Azoverbindungen aufzufassen –, der Oxime, der N-Oxide, der Nitroverbindungen und Nitrile ein etwas spezielles Gebiet, für den Biochemiker vielleicht von sekundärem Interesse. Vom Standpunkt der Bindungslehre und der Molekelspektroskopie aus aber erweist sich dieses Feld als umso fruchtbarer. Es scheint angebracht, die Eigenschaften der Nitroxyle und Nitrosoverbindungen mit denjenigen von NO, die Merkmale der Nitroverbindungen mit denjenigen von NO₂ in Zusammenhang zu bringen [1]. Daher bildet eine kurze Betrachtung dieser einfachsten Molekeln den Ausgangspunkt unserer Untersuchung.

1. *Die Molekel NO.* Wegen des *Pauli*-Prinzips sieht sich in NO das ungepaarte Elektron gezwungen, in ein antibindendes, entartetes π^* -Orbital zu gehen. Dadurch weist die Molekel in ihrem Grundzustand einen Spindrehimpuls von $\frac{1}{2} \hbar$ und einen Bahndrehimpuls von $1 \hbar$ auf. Je nachdem ob sich Spindrehimpuls und Bahndrehimpuls durch die Spin-Bahn-Kopplung parallel oder antiparallel zueinander ausrichten, bezeichnet man den Zustand als ${}^2\Pi_{3/2}$ oder ${}^2\Pi_{1/2}$ [2]. NO ist auf jeden Fall paramagnetisch. Eine *Mulliken*'sche Populationsanalyse des SCF-MO [3] zeigt im wesentlichen, dass sich von den total fünfzehn Elektronen sechs in bindenden, weitere sechs in nichtbindenden und drei in antibindenden Molekelorbitalen befinden. Diese Situa-

¹⁾ In wesentlichen Teilen von G. W. vorgetragen an der Frühjahrsversammlung 1971 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

tion entspricht einer effektiven Dreielektronenbindung. NO ist relativ unpolar. Mit dem Mikrowellen-*Stark*-Effekt ist ein Dipolmoment von 0,16 Debye gemessen worden [4].

2. *Aminoxyle*. Der Paramagnetismus und die relativ geringe Polarität von NO bleiben in der Aminoxylgruppe $\text{>N}\text{--O}$ erhalten. Durch den Verlust der zylindrischen Symmetrie wird natürlich der Bahndrehimpuls um die N–O-Bindung unterdrückt. Die Aminoxylgruppe ist isoelektronisch mit der Ketylgruppe und lässt sich mit einem ähnlichen MO-Bild beschreiben. Aus ESR.-Messungen [1] [5] ergibt sich, dass die ungepaarte Elektronendichte stark auf der N–O-Gruppe lokalisiert ist. Insbesondere nimmt man an, dass sich das ungepaarte Elektron im π^* -Orbital befindet. Diese Annahme wird durch die beobachtete relativ kleine Kopplungskonstante mit dem Stickstoffkern gestützt. Aminoxyle sind wegen ihrer Stabilität ESR.-spektroskopisch von besonderem Interesse: 1. Als «spin labels», eingebaut in biologisch aktive Grundgerüste, geben sie eine Möglichkeit zum Studium des Stofftransports durch biologische Membrane [6]. 2. Als Produkte radikalischer Einfangreaktionen eignen sie sich für die Untersuchung des Mechanismus solcher Vorgänge [7]. 3. In Bi- und Tri-Radikalen lässt sich die relative Grösse der Austauschwechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen mit der Hyperfeinkopplung vergleichen [8].

Das langwellige Elektronenspektrum einfacher Aminoxyle gleicht einem rotverschobenen Carbonylspektrum. Man findet eine schwache Bande bei ungefähr 450 nm ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10$), welche dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet wird. Eine stärkere Absorption um 240 nm ($\epsilon_{\text{max}} \sim 2500$) wird als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang gedeutet [9].

3. *Nitrosoalkane*. In Nitrosoverbindungen ist der Stickstoff nur an ein einziges C-Atom gebunden. Diese Molekeln sind in ihrem Grundzustand natürlich diamagnetisch. Sie fallen dadurch auf, dass sie eine zwar schwache, aber ausserordentlich langwellige Absorptionsbande um 700 nm aufweisen. Nach einer älteren Deutung der Spektren von Nitrosoalkanen durch *Mason* [10] (s. Tab. 1) entspringen der langwellig-

Tabelle 1. *Das experimentelle Absorptionsspektrum von Nitrosoalkanen; das berechnete Spektrum von Nitrosomethan*

Einzelheiten über die Parametrisierung cf. Abschnitt 4 und [17]

<i>Experimentell: C</i> $\text{--} \text{N}=\text{O}$			
$\lambda(\text{nm})$	$\Delta E(\text{eV})$	ϵ	Ältere Deutung
630–790	1,6–1,9	1–20	$n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*$
270–290	4,3–4,6	80	$n_{\text{O}} \rightarrow \pi^*$
~ 220	5,6	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
<i>Theoretisch: Nitrosomethan (CNDO–CI)</i>			
Parametrisierung I			
λ	$\Delta E(\text{eV})$	f (relativ)	Haupt-Konfig.
832	1,49	0,86 (\perp)	$n_9 \rightarrow \pi_{10}^*$
217	5,70	0,75	$n_9 \rightarrow \sigma_{11}^*$
213	5,80	0,14 (\perp)	$n_7 \rightarrow \pi_{10}^*$
184	6,73	3,34	$\pi_8 \rightarrow \pi_{10}^*$

ste Übergang einem nichtbindenden MO, welches hauptsächlich auf dem Stickstoffatom lokalisiert ist, und der nächsthöhere 280-nm-Übergang einem vorwiegend aus Sauerstoff-AO bestehenden n -Orbital. Murrell [11] stellt sich vor, dass diese Orbitale über die NO-Gruppe delokalisiert seien.

Eine alle Valenzelektronen berücksichtigende SCF-CI-Berechnung nach dem CNDO-Verfahren [12] [13] ergibt ein theoretisches Spektrum, welches mit dem gemessenen in den Hauptmerkmalen übereinstimmt. Der langwelligste Übergang sollte senkrecht zur C–N=O-Ebene polarisiert sein. Die berechnete Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge relativ zum $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist jedoch zu hoch. Möglicherweise ergibt die Berechnung für die nichtbindenden Molekelorbitale einen zu grossen $2s$ -Beitrag des Stickstoffatoms. Das Integral $\langle s_N | z p_{\pi N} \rangle$ trägt massgeblich zum Übergangsmoment bei.

Figur 1 veranschaulicht die wichtigsten Molekelorbitale, welche an den vier langwelligsten Übergängen in Nitrosomethan beteiligt sind. Die $p_{x,y}$ -Komponenten auf jedem atomaren Zentrum werden mit dem entsprechenden Koeffizienten multipliziert

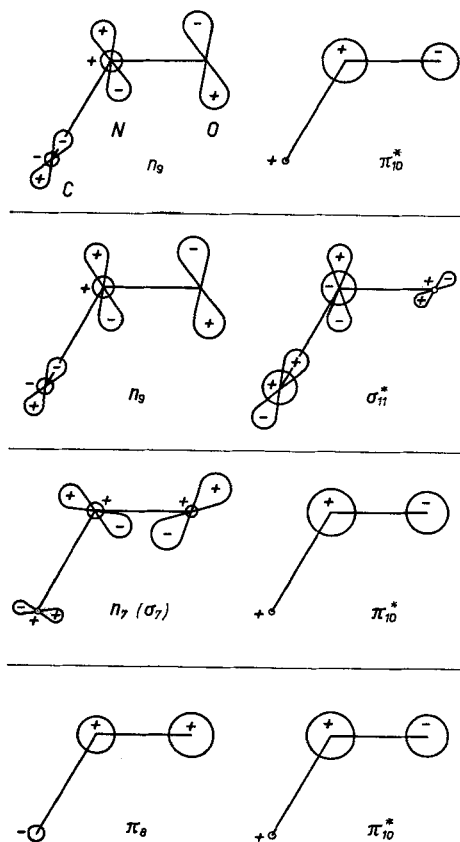
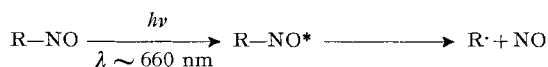


Fig. 1. Die wesentlichen an den langwelligsten Übergängen von Nitrosomethan beteiligten Orbitale. Die Beiträge der H-Atome werden vernachlässigt. Die Darstellungsweise ist in Abschnitt 3 erläutert.

und vektoriell addiert. Die resultierende p_σ -Funktion wird so dargestellt, dass die Länge der Achse proportional dem sich ergebenden Koeffizienten ist. Aus anschaulichen Gründen und in Abweichung zur üblicheren polaren Darstellung [13] werden diese p_σ -Funktionen hantelförmig gezeichnet. Die s -Funktionen sind als Kreise dargestellt, deren Radien auch proportional den entsprechenden Koeffizienten sind. Ebenfalls als Kreise werden die p_π -Funktionen dargestellt, deren Achsen senkrecht zur Molekel- bzw. Chromophoren-Ebene stehen. Die Proportionalitätskonstanten wurden nach rein anschaulichen Kriterien gewählt. Sie betragen für p_σ (einseitige Achsenlänge): 3; s (Radius): 2; p_π (Radius): 1,2.

Das höchste besetzte σ -Orbital n_9 zeigt etwas abgeschwächte nichtbindende Merkmale: Einerseits erscheint die p_o -Komponente leicht gegen die N–O-Bindungsachse geneigt. Je kleiner andererseits der s_N -Beitrag ist, desto grösser wird der bindende Charakter sowohl längs N–O als auch längs C–N. Das Spektrum, mehr als die Berechnung, deutet auf einen relativ geringen s_N -Beitrag. Beim Übergang $n_9 \rightarrow \pi_{10}^*$ geht das angeregte Elektron in ein Orbital über, welches auf N–O stark lokalisiert ist und eine grosse Ähnlichkeit mit dem Orbital des ungepaarten Elektrons in den freien Molekeln NO besitzt. Daher ist die Möglichkeit der photochemischen Zersetzung von Nitrosoalkanen durch das Anregungslicht des langwelligsten Übergangs [14] nicht verwunderlich:

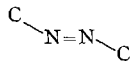


Das tiefere Orbital n_7 zeigt deutlich bindende Eigenschaften längs N–O. Dies wirft die Frage auf, wie lange ein σ -Orbital noch als «nichtbindend» eingestuft werden kann. Wir haben es hier mit graduellen Unterschieden zu tun. Die energetische Aufspaltung zwischen n_7 und n_9 ist sehr gross und beträgt nach der vorliegenden Berechnung 4,46 eV, eine Feststellung, auf die noch zurückgekommen werden soll. Deutliche antibindende Merkmale finden wir bei σ_{11}^* . Ein Analogon zum $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Äthylen, in der Carbonylgruppe und in der Nitroxylgruppe finden wir im 200-nm-Übergang von Nitrosomethan, welcher im wesentlichen der Konfiguration $\pi_8 \rightarrow \pi_{10}^*$ entspricht.

Nitrosoverbindungen bilden leicht Dimere, welche aber von den Monomeren recht verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Dimere können auch als N,N'-Dioxide entsprechender Azoverbindungen aufgefasst werden. Eine Betrachtung der elektronischen Struktur von Azomethan erscheint in diesem Zusammenhang als sinnvoll.

4. *Azomethan*. Azomethan ist in jüngerer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, sowohl UV.- [15] als auch photoelektronenspektroskopisch [16]. Auffallend ist im Elektronenspektrum (Tab.2) die isolierte, äusserst schwache $n \rightarrow \pi^*$ -Bande, auf welche erst zwischen 140 und 190 nm eine Anzahl stärkerer Absorptionen folgen. *Robin, Hart & Kuebler* [15] versuchen, die Spektren anhand von *ab-initio*-Rechnungen an *trans*- und *cis*-Diimid zu deuten. Anstatt einer aufwendigen Rechnung am kleineren System Diimid haben wir eine halbempirische Rechnung an Azomethan selber durchgeführt. Wir haben unseren Berechnungen zwei Parametrisierungen zugrunde gelegt. Der Unterschied liegt ausschliesslich in der Rumpfmatrix. Im ersten Fall (I) stützt sich ihre Ermittlung auf *Wratten* [17], im zweiten Fall (II) wurden die Resonanzintegrale betragsmässig erhöht, mit dem Ziel, die tieferliegenden

Tabelle 2. Das experimentelle und das berechnete Absorptionsspektrum von trans-Azomethan



Einzelheiten über die Parametrisierung cf. Abschnitt 4 sowie [13] [16]

Absorption. Experimentell

λ (nm)	ΔE (eV)	ϵ_{\max}	Deutung (Robin, Hart & Kuebler [15])
340	3,65	~ 5	$n_+ \rightarrow \pi^* {}^1A_g \rightarrow {}^1B_g$
185	6,70	7500	$n_+ \rightarrow \sigma_1^* {}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$
156	7,95	8000	$n_+ \rightarrow \sigma_2^* {}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$
144	8,60	6000	${}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$

Theoretisch (CNDO--CI)

Parametrisierung I

λ (nm)	ΔE (eV)	f (relativ)	Haupt-Konfiguration
522	2,37	0,	$n_{12}^+ \rightarrow \pi_{13}^* (a_g \rightarrow b_g) B_g$
265	4,68	4,62	$n_{12}^+ \rightarrow \sigma_{14}^* (a_g \rightarrow b_u) B_u$
181	6,86	0,	$n_{12}^+ \rightarrow \sigma_{15}^* (a_g \rightarrow a_g) A_g$
178	6,95	4,38	$\pi_{11} \rightarrow \pi_{13}^* (a_u \rightarrow b_g) B_u$
168	7,39	0,	$\pi_{11} \rightarrow \sigma_{14}^* (a_u \rightarrow b_u) B_g$
157	7,91	3,44 (\perp)	$n_9^- \rightarrow \pi_{13}^* (b_u \rightarrow b_g) A_u$

Parametrisierung II

λ (nm)	ΔE (eV)	f (relativ)	Haupt-Konfiguration
542	2,29	0,	$n_{12}^+ \rightarrow \pi_{13}^* (a_g \rightarrow b_g) B_g$
167	7,41	19,73	$\pi_{11} \rightarrow \pi_{13}^* (a_u \rightarrow b_g) B_u$
162	7,65	0,68	$n_{12}^+ \rightarrow \sigma_{14}^* (a_g \rightarrow b_u) B_u$
157	7,88	4,80	$n_{10}^- \rightarrow \pi_{13}^* (b_u \rightarrow b_g) A_u$
136	9,09	0,	$n_{12}^+ \rightarrow \sigma_{15}^* (a_g \rightarrow a_g) A_g$
125	9,85	0,	$\sigma_9 \rightarrow \pi_{13}^* (a_g \rightarrow b_g) B_g$

σ -Orbitale energetisch zu senken und von den höherliegenden Orbitalen zu entmischen [13]. In beiden Fällen erweist sich der langwelligste Übergang von der vermuteten $n \rightarrow \pi^*$ -Symmetrie und ist gruppentheoretisch elektrisch dipolverboten. Obschon die vorausgesagte Übergangsenergie in den beiden ersten Übergängen zu klein ist, besteht eine generelle Übereinstimmung zwischen der nach I berechneten Sequenz von Intensitäten und der gemessenen. In Abweichung zur Deutung von Robin und Mitarbeitern vermuten wir, dass der 144-nm-Übergang nicht B_u^- , sondern A_u^- -Symmetrie besitzt und senkrecht zur Molekelebene polarisiert ist. Die nach II berechnete Intensitätsverteilung des kurzwelligen Spektrums erscheint als weniger

zutreffend. Es scheint, dass die Konfigurationen $\pi_{11} \rightarrow \pi_{13}^*$ und $n_{12}^+ \rightarrow \sigma_{14}^*$ energetisch zu nahe aneinandergeraten. Dabei erhöht sich die Intensität des einen Übergangs auf Kosten des anderen.

Robin und Mitarbeiter [15], Haselbach & Heilbronner [17] haben die Frage nach der Symmetrie und Aufspaltung der nichtbindenden Orbitale eingehend diskutiert. Beide Arbeitsgruppen kommen zum Schluss, dass ein Orbital n^+ der Symmetrie a_g am höchsten liegt (s. Figur 2). Unsere eigenen Berechnungen stimmen damit überein. Was die berechnete energetische Aufspaltung zwischen den beiden, längs der N–N-Bindung nichtbindenden Orbitalen $n^+(a_g)$ und $n^-(b_u)$ anbelangt (s. Figur 3), so ergibt die *ab-initio*-Rechnung an *trans*-Diimid 7,23 eV [15], währenddem nach dem MINDO-Verfahren in *trans*-Azomethan nur 2,20 eV gefunden werden [17]. Dem Photoelektronenspektrum an der letztgenannten Verbindung entnehmen Haselbach & Heilbronner

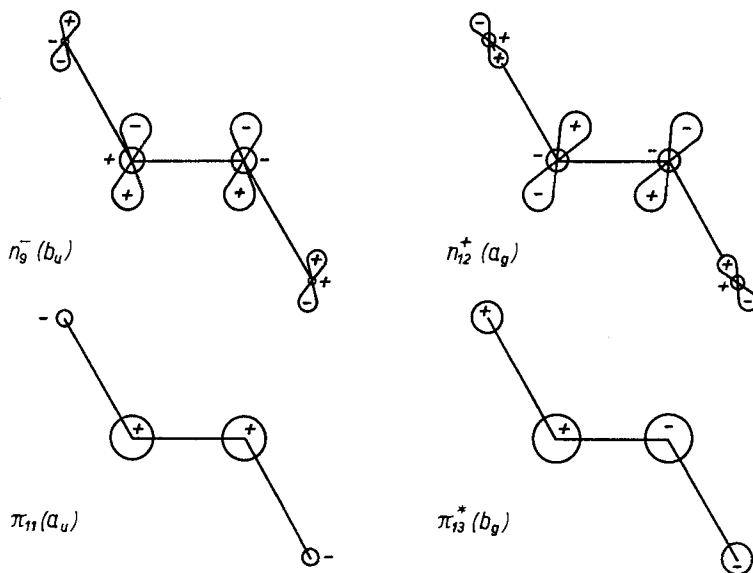


Fig. 2. n- und π -Orbitale von *trans*-Azomethan

Die Beiträge der H-Atome werden vernachlässigt. Die Darstellungsweise ist in Abschnitt 3 erläutert.

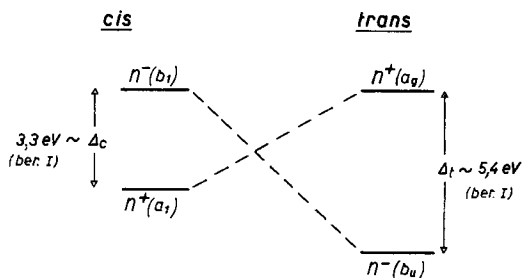


Fig. 3. Die energetische Aufspaltung der nichtbindenden Orbitale in *cis*- und in *trans*-Azomethan

den Wert 3,3 eV [16]. Unsere eigenen Berechnungen ergeben 5,43 eV. Trotz der Diskrepanz lassen diese Werte die Schlussfolgerung zu, dass die Aufspaltung gross ist und mehrere eV beträgt.

Das Orbitalbild von n_{12}^+ weist auf den Stickstoffatomen charakteristische nichtbindende sp^2 Hybridkomponenten auf, währenddem in n_9 die bindenden Merkmale ausgeprägter werden. Daraus wird verständlich, dass trotz der Existenz «zweier nichtbindender» Orbitale in der Azogruppe eine Monoprotonierung leicht, eine Diprotonierung aber schwierig ist [15]. Nur das obere Orbital ist für die Protonierung unmittelbar zugänglich.

Bei den π -Orbitalen fällt auf, dass das tiefere π_{11} längs des C–N–N–C-Gerüsts zwei Knoten aufweist, währenddem das höhere π_{13}^* nur eine Nullstelle zeigt. Diese Umkehr hängt mit der relativen Kleinheit der Koeffizienten auf den C-Atomen zusammen. Der $\pi_{11} \rightarrow \pi_{13}^*$ -Übergang ist stark auf der Azogruppe lokalisiert, was seine relative Kurzwelligkeit erklärt. Trotzdem möchten wir diesbezüglich die Zuordnung von *Robin* und Mitarbeitern in Frage stellen.

Bei *cis*-Azomethan, wie bei *cis*-Diimid, ergibt sich aus der Rechnung, dass das höchste besetzte Orbital nicht wie bei den *trans*-Isomeren symmetrisch, sondern antisymmetrisch in bezug auf die zweizählige Achse ist [18] (s. Figur 4). Die Aufspaltung zwischen $n^-(b_1)$ und $n^+(a_1)$ erweist sich auch als kleiner. Dies ist erstaunlich, liegen doch in *cis* die resultierenden Hybridorbitale auf den Stickstoffatomen anscheinend räumlich näher. Es erweist sich aber, dass die besonders grosse Aufspaltung in *trans*-Azomethan auf indirekte Wechselwirkung über andere Atomorbitale zurückzuführen ist.

Es ist wohlbekannt, dass ein kleiner Chromophor wie die Carbonylgruppe oder die Azogruppe über die Struktur eines relativ komplizierten Molekels wesentliche Informationen liefern kann. Andererseits kann bei bekannter Struktur die intramole-

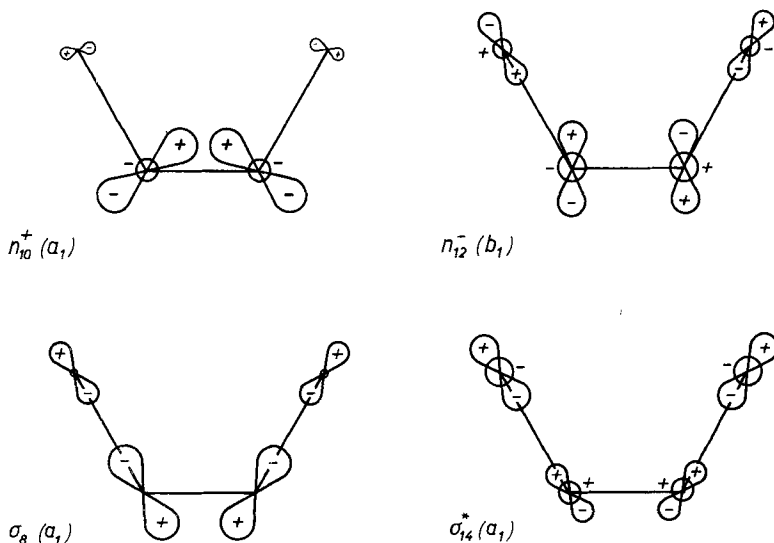


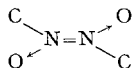
Fig. 4. n - und σ -Orbitale von *cis*-Azomethan

kulare Umgebung zum Verständnis des elektronischen Aufbaus des Chromophors selbst beitragen. *Severn & Kosower* [19] haben festgestellt, dass mit zunehmender Substituentengrösse der langwelligste $n^+ \rightarrow \pi^*$ -Übergang in *trans*-Diazenen rotverschoben wird und an Intensität zunimmt. Bei asymmetrischen Substituenten wird dieser, ursprünglich magnetisch dipolerlaubte Übergang optisch aktiv. Das CD.-Spektrum bestätigt, dass sich in diesem Wellenlängenbereich tatsächlich nur ein Übergang vorfindet. Die Verdrillung des Chromophors in *cis*-Diazenen führt zu besonders hohen $\Delta\epsilon$ -Werten [20].

5. *Trimethylamin-N-oxid*. In der $\overset{+}{N} \rightarrow \overset{-}{O}$ -Bindung wird das Elektronensextett des Sauerstoffatoms durch zwei nichtbindende Elektronen des Stickstoffs zum Oktett ergänzt. Schon diese einfache Vorstellung macht die grosse Polarität verständlich. *Kubota* und Mitarbeiter haben in neuerer Zeit das elektronische Spektrum von Trimethylaminoxid untersucht [21]. Dieses ist relativ kurzwellig, indem die erste Bande bei 198 nm erscheint und als ein entarteter $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang gedeutet wird. Unsere Berechnungen stimmen mit dieser Auffassung überein. Das höchste besetzte entartete nichtbindende Orbitalpaar besteht aus zwei praktisch reinen senkrecht zueinander und zur N–O-Achse stehenden p -Funktionen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der grossen Basizität der N \rightarrow O-Gruppe.

6. *Azomethan-N,N'-dioxid*. Seit den Untersuchungen von *Gowenlock & Trotman* [22] besteht kaum ein Zweifel, dass die Dimeren von Nitrosomethan mit *cis*- oder *trans*-Azomethan-N,N'-dioxid identisch sind. Auch wurde ihre Struktur kristallographisch bestätigt [23]. Viele weitere aliphatische und aromatische Nitrosoverbindungen bilden mit Leichtigkeit entsprechende Azodioxide. Bei diesen Dimeren fällt die scheinbare Abwesenheit eines langwelligeren $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auf, – im Gegensatz zu den Monomeren. Das elektronische Spektrum von *trans*-Azomethan-N,N'-dioxid besteht im nahen UV. anscheinend aus einer einzigen, starken Bande, welche als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang gedeutet wird (s. Tab. 3). In unseren Berechnungen wird ein solcher

Tabelle 3. *Das experimentelle und das berechnete Absorptionsspektrum von trans-Azomethan-dioxid*



Experimentell (Gowenlock & Trotman [22])

$\lambda(\text{nm})$		Deutung
291 in CCl_4 } 276 in H_2O }	$\epsilon_{\text{max}} \sim 10\,000$	$\pi - \pi^*$

Theoretisch (CNDO–CI)

Parametrisierung II $\lambda(\text{nm})$	$\Delta E(\text{eV})$	f (relativ)	Haupt-Konfiguration
335	3,70	0,	$n_{17} \rightarrow \pi_{19}^* (a_g \rightarrow b_g) B_g$
304	4,08	30,81	$\pi_{18} \rightarrow \pi_{19}^* (a_u \rightarrow b_g) B_u$
289	4,29	0,21 (\perp)	$n_{16} \rightarrow \pi_{19}^* (b_u \rightarrow b_g) A_u$
209	5,92	0,	$\pi_{18} \rightarrow \sigma_{20}^* (a_u \rightarrow b_u) B_g$

Übergang auch vorausgesagt, zusätzlich aber noch bei ungefähr 330 nm ein gruppentheoretisch zwar verbotener $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Dieser scheint bis jetzt experimentell nicht festgestellt worden zu sein. Wir möchten daher anregen, dass das UV.- und CD-Spektrum von Azodioxiden mit grossen und asymmetrischen Substituenten in unpolarem Medium untersucht werde, wobei dieser vorausgesagte Übergang möglicherweise sichtbar würde.

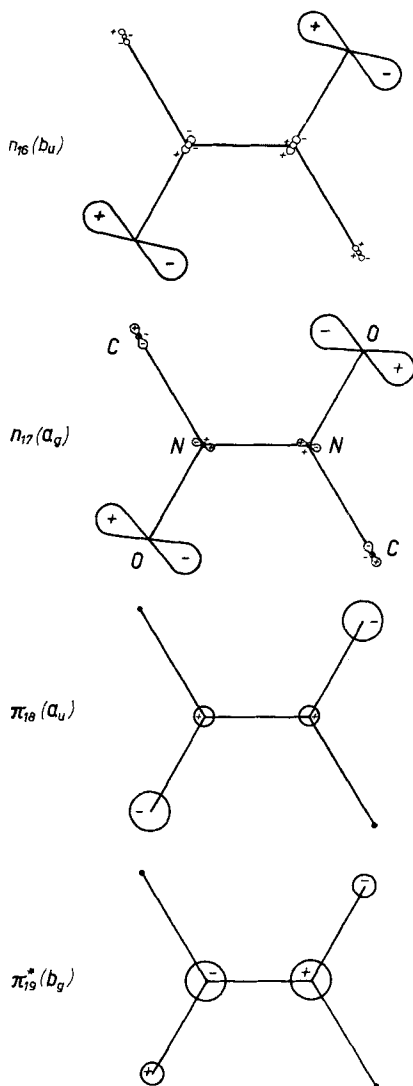


Fig. 5. n - und π -Orbitale von trans-Azomethan-dioxid

Die beiden nichtbindenden Orbitale n_{16} und n_{17} (s. Figur 5) sind ausserordentlich stark auf den Sauerstoffatomen lokalisiert, zeigen ausgeprägt nichtbindenden Charakter und sind auch energetisch viel weniger stark aufgespalten, als die nichtbinden-

den Azo-Orbitale. Wie in *trans*-Azomethan liegt aber das Orbital der Symmetrie a_g energetisch höher als dasjenige der Symmetrie b_u .

Andererseits fällt auf, dass das höchste besetzte SCF-Orbital π -Symmetrie besitzt und nicht ein n -Orbital ist wie in Nitrosomethan einerseits, in Azomethan andererseits. Sowohl π_{18} als auch π_{19}^* sind über das gesamte O–N–N–O-System delokalisiert, was die relative Langwelligkeit des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs erklärt.

Auch im *cis*-Dioxid sind, wie zu erwarten (s. Figur 6), die nichtbindenden Orbitale stark auf den O-Atomen lokalisiert. Hier ist ebenfalls das symmetrische Orbital energetisch höherliegend. Dies steht im Gegensatz zur energetischen Sequenz, welche man finden würde, wenn ausschliesslich die (doch sehr schwache) direkte Wechselwirkung zwischen den Sauerstofforbitalen massgebend wäre.

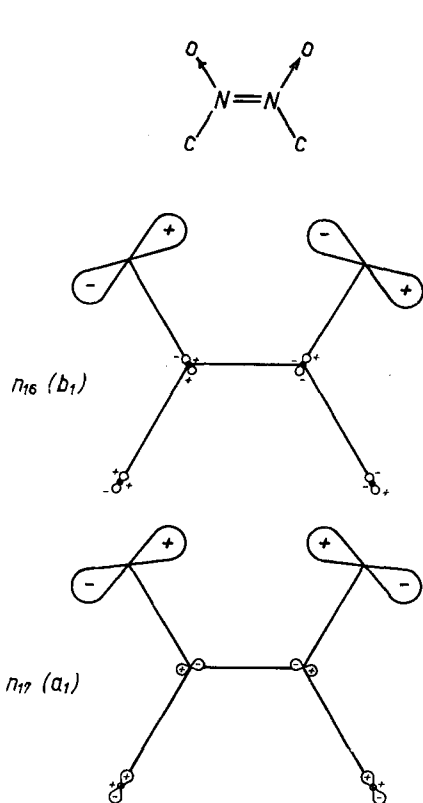


Fig. 6. n -Orbitale von *cis*-Azomethan-dioxid

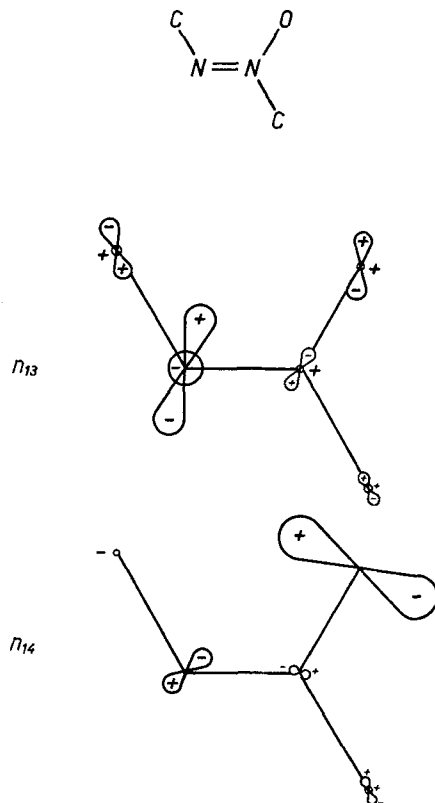


Fig. 7. n -Orbitale von *trans*-Azomethan-monoxid

Damit sei zusammenfassend auf den grundsätzlichen Unterschied zwischen der elektronischen Struktur der Nitroso-Dimere und ihrer Monomere gewiesen.

In den Monoxiden (s. Figur 7) erscheint wie in den Dioxid als höchstes besetztes SCF-MO ein π -Orbital. Ausgeprägt nichtbindenden p -Charakter auf dem Sauerstoffatom finden wir im höheren, eine typische sp^2 -Hybridkomponente auf dem Stickstoffatom im tieferen nichtbindenden Orbital. Es gibt keine Hinweise, dass solche Monoxide stabil sind.

7. Die Molekel NO_2 . Währenddem das Kation NO_2^+ linear ist, weist NO_2 einen Winkel von 134° auf. Dadurch wird das zusätzliche einsame Elektron in einem $\sigma(a_1)$ -Orbital stabilisiert [24]. In Nitromethan wandern dieses Orbital wie auch das darunterliegende $\sigma(b_1)^2$ unter $\pi(a_2)$ und werden zu den nichtbindenden Orbitalen $n(a_1)$ und $n(b_1)$.

8. Nitromethan. In seiner eingehenden Arbeit über das UV.-Spektrum von Nitromethan spricht Nagakura [25] von einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei ungefähr 198 nm und einer $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 270 nm (s.Tab.4). Ein zweiter, wenig langwelligerer $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang wurde beispielsweise von McEwen postuliert [26]. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von Djerassi und Mitarbeitern [27] interessant, dass in Nitrosteroiden, in Abwesenheit anderer langwellig absorbierender Chromophore, nach der 270-nm-Bande eine zusätzliche schwache Absorption bei 350 nm auftritt. Ist dies der gesuchte zweite $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der möglicherweise in Nitromethan so schwach ist, dass man ihn nicht findet? Die Resultate unserer CNDO-Berechnungen scheinen dies zu bejahen, wenn auch die höheren Übergänge etwas zu langwellig werden.

Tabelle 4. Das experimentelle Absorptionsspektrum von Nitroalkanen; das berechnete Spektrum von Nitromethan

<i>Experimentell (Djerassi et al. [27])</i>				
$\lambda(\text{nm})$	$\Delta E(\text{eV})$	ϵ_{max}	f	Deutung
275	4,50	14	0,0004	$n \rightarrow \pi^*$
198	6,26	5000	$\sim 0,15$	$\pi \rightarrow \pi^*$
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;"> <p style="margin: 0;">Auftreten einer zusätzlichen Bande in</p> </div> <div style="flex: 1; text-align: center;"> </div> </div>				
~ 350	3,54	20	0,0005	$n' \rightarrow \pi^*(?)$

<i>Theoretisch (CNDO—CI)</i>			
Parametrisierung I			
$\lambda(\text{nm})$	$\Delta E(\text{eV})$	f (relativ)	Haupt-Konfiguration
343	3,61	0,00... (\perp)	$n_{11} \rightarrow \pi_{13}^*$ ($a_1 \rightarrow b_2$)
312	3,97	0,0003 (\perp)	$n_{10} \rightarrow \pi_{13}^*$ ($b_1 \rightarrow b_2$)
255	4,86	0,002 (\perp)	$\pi_{12} \rightarrow \sigma_{14}^*$ ($a_2 \rightarrow a_1$)
244	5,07	8,76	$\pi_{12} \rightarrow \pi_{13}^*$ ($a_2 \rightarrow b_2$)

²⁾ In [1] als $\sigma(b_2)$ bezeichnet.

Die Nitrogruppe kann als Resonanzhybrid zwischen zwei Strukturen aufgefasst werden, welche beide dem N-Oxid einer Nitrosogruppe entsprechen. So fällt auch folgendes auf: Findet man den langwelligsten Übergang in der Nitrosogruppe bei 1,8 eV, im einfachen Alkyl-N-oxid bei 6,2 eV, so erscheinen die beiden langwelligsten Banden in der Nitrogruppe ziemlich genau in der Mitte, nämlich bei 3,5 eV und 4,5 eV.

Von den nichtbindenden Orbitalen ist das symmetrische $n_{11}(a_1)$ das energetisch höherliegende (s. Figur 8). Dies steht wiederum im Gegensatz zur Voraussage, welche man auf Grund der allzu vereinfachten Vorstellung zweier isolierter, auf den Sauerstoffatomen lokalisierter, räumlich direkt in Wechselwirkung tretender nichtbindender p -Orbitale machen würde. Auch stellt man fest, dass in den SCF-MO die Achsen der p -Komponenten auf den Sauerstoffatomen nicht genau senkrecht, sondern etwas geneigt zur N–O-Bindungsachse stehen. Dies entspricht einer Einbusse an nichtbindendem Charakter und weicht vom Bild ab, welches man in N-Oxiden erhält.

Obschon die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Nitrogruppe mit Ladungsverschiebungen von O nach N verbunden sind, erweist sich die Änderung des Gesamtdipolmoments als relativ unwesentlich. Experimentell findet man dementsprechend auch relativ kleine Wellenlängenverschiebungen dieser Banden durch polare Lösungsmittel.

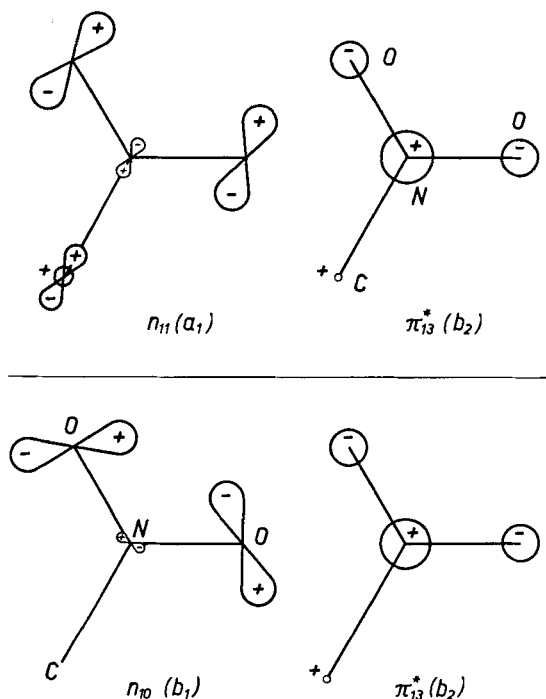


Fig. 8. Die wesentlichen an den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von Nitromethan beteiligten Orbitale

9. Nitroäthylen. Wie werden die nichtbindenden NO_2 -Orbitale beeinflusst, wenn man den angehängten Methylrest durch Vinyl ersetzt und zu Nitroäthylen übergeht? Man stellt rechnerisch fest, dass sich das Orbitalbild wenig ändert. Es werden zwei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, bei 384 und 308 nm, vorausgesagt. Loos, Wild & Günthard [28]

berichten nur von einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, bei 305 nm. Andererseits ist die Feststellung interessant, dass beispielsweise im konjugierten Nitroolefin 6-Nitro- Δ^5 -Androsten- $3\beta,17\beta$ -diol neben einem ausgeprägten Cotton-Effekt bei 317 nm noch ein schwaches, entgegengesetztes CD.-Maximum um 395 nm festgestellt wird. Auch das Elektronenspektrum scheint eine schwache, langwellige Absorption zwischen 350 und 400 nm aufzuweisen [27].

10. *Methylnitrit*. Murrell [11] stellt fest, dass sich organische Nitrite – soweit es sich um ihre spektroskopischen Eigenschaften handelt – als alkoxy-substituierte Nitrosoverbindungen auffassen lassen. Wir möchten diese Aussage mit zwei Feststellungen etwas abschwächen. 1. Der langwelligste $n \rightarrow \pi^*$ ähnliche Übergang erscheint in Alkylnitriten bei etwa 380 nm, also näher bei Nitro als bei Nitroso. 2. Die zwei höchsten besetzten σ -Orbitale in Methylnitrit, welche wir mit n_{10} und n_{12} bezeichnen, zeigen eine Analogie zu den Nitro-Orbitalen $n_{10}(b_1)$ und $n_{11}(a_1)$. Das Nitrit-Orbital n_{12} zeigt andererseits aber auch eine Ähnlichkeit zu n_8 in Nitroso (s. Figur 9).

11. *Zusammenfassende Betrachtung*. Figur 10 gibt eine Zusammenstellung der Vorzeichenverhältnisse in den nichtbindenden Orbitalen (höheren σ -Orbitalen mit nicht-

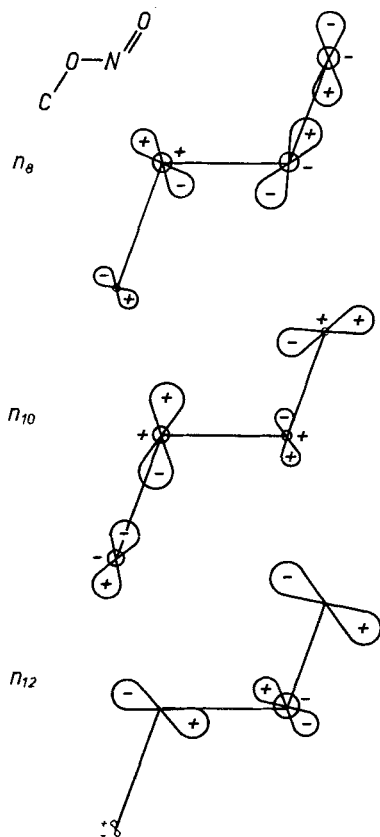


Fig. 9. Die nichtbindenden Orbitale in Methylnitrit

bindendem Charakter) einer Reihe von Molekeln der Symmetrie C_{2v} oder C_{2h} : *Trans*- und *cis*-Azomethan, Nitromethan, *trans*- und *cis*-Azomethan-dioxid, *trans*- und *cis*-Glyoxal. Wir stellen fest, dass in allen Fällen ausser einem das in bezug auf die zweizählige Achse symmetrische MO energetisch höher liegt. Im Ausnahmefall *cis*-Azomethan ist die direkte Wechselwirkung zwischen den Stickstofforbitalen ausschlaggebend. In allen andern Fällen ist eine indirekte [13] [18] Wechselwirkung der nichtbindenden Anteile mit den andern atomaren Orbitalen der Molekel und die Anzahl der auftretenden Knotenflächen energiebestimmend.

Im Zusammenhang damit ist die Frage nach der Grösse der Aufspaltung zwischen nichtbindenden Orbitalen von Interesse (s. Tab. 5a, b). Starke Lokalisierung auf entfernten Atomen bedingt relativ kleine Aufspaltung. Den kleinsten berechneten Wert finden wir bei *cis*-Azomethan-dioxid. Er beträgt jedoch immerhin 0,3 eV. Durch Delokalisierung und eine grosse energetische Aufspaltung wird der langwelligste $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang rotverschoben, am ausgeprägtesten im Falle Nitroso. In diesem Sinn deutet ein ausgesprochen langwelliger $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang auf relativ geringe

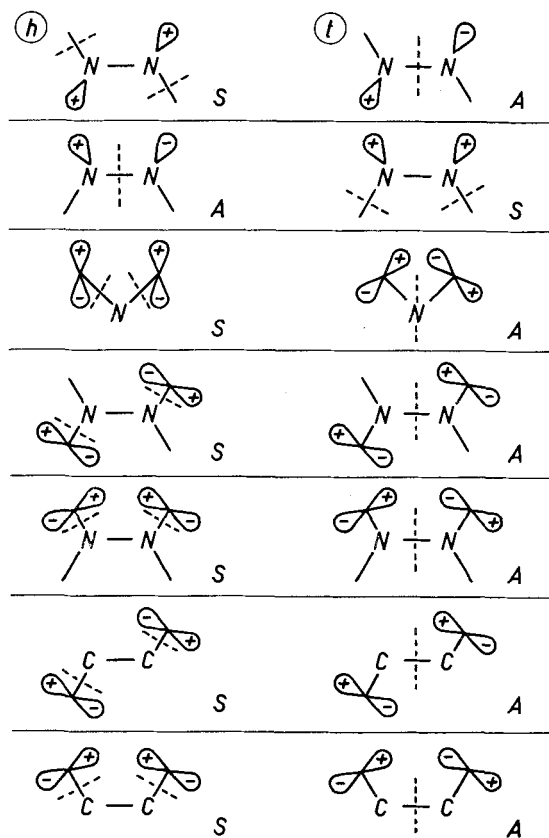


Fig. 10. Die Symmetrie der nichtbindenden Orbitale von *trans*- und *cis*-Azomethan, Nitromethan, *trans*- und *cis*-Azomethan-dioxid, *trans*- und *cis*-Glyoxal

Tabelle 5a, b. Energie und Symmetrie der höherliegenden SCF-Molekelorbitale

$\Delta(n_1, n_2)$ bezeichnet den Energieunterschied der nichtbindenden Orbitale. Die Wellenlängen (nm) der langwelligsten $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Übergänge sind ebenfalls angegeben.

I	$n^+(a_g)$ 10,67	$n^-(b_1)$ 11,33	$\pi(a_u)$ 10,58	$n(a_g)$ 11,96	$\pi(a_u)$ 10,53	$\pi(a_g)$ 10,19
	$\pi(a_u)$ 13,92	$n^+(a_1)$ 14,65	$n(a_g)$ 12,28	$n(b_u)$ 13,07	$n(a_g)$ 12,30	$n(a_1)$ 12,09
	$\sigma(a_g)$ 15,85	$\sigma(b_1)$ 17,39	n^N 13,56	$\pi(b_g)$ 14,18	$n(b_u)$ 12,91	$n(b_1)$ 12,42
	$n^-(b_u)$ 16,10		π 16,52		$\pi(b_g)$ 14,06	$\pi(b_2)$ 13,58
II	$n^+(a_g)$ 9,78 ^{a)}	$n^-(b_1)$ 11,75	π 11,40			
	$\pi(a_u)$ 11,36	$\pi(a_2)$ 14,12	n^O 12,23			
	$\sigma(a_g)$ 11,71	$n^+(a_1)$ 15,14	n^N 13,21			
	$n^-(b_u)$ 11,98	$\sigma(b_1)$ 19,49	π 16,37			
$\Delta(n_1, n_2)$ eV	I ^{a)} Exp. ^{a)} II	I II	II	I II	I II	II
	5,43 2,20 3,6	3,32 3,39	0,98	1,28	1,11 0,61	0,33
Exp. I. $n \rightarrow \pi^*$	340	350				≥ 300 (?)
nm I. $\pi \rightarrow \pi^*$	Vak. UV. (?)	Vak. UV. (?)				290

^{a)} Haselbach & Heilbronner [17].

Tabelle 5b

	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{O} \\ // \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{N} \\ // \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{O}-\text{N} \\ // \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array}$
Höchste besetzte SCF-	n 11,75	π 11,84	π 12,71	n 11,49	$n(a_g)$ 12,25	$n(a_1)$ 12,14
	π 15,33	n 12,34	n 12,79	π 12,34	$n(b_u)$ 14,91	$n(b_1)$ 14,71
	$n(\sigma)$ 16,21	π 15,60	n 13,54	n 13,93	$\pi(b_g)$ 14,97	$\pi(a_2)$ 14,85
CNDO Orbitale		σ 15,84	π 17,50	π 15,71	$\sigma(a_g)$ 16,51	$\sigma(b_1)$ 16,96
					$\pi(a_u)$ 17,34	$\pi(b_2)$ 17,16
Nitroäthylen I		π 12,64	n 11,45		$n(a_g)$ 12,95	$n(a_1)$ 12,80
		n 13,54	π 11,64		$\pi(b_g)$ 14,74	$\pi(a_2)$ 14,58
		π 16,24	n 12,70		$n(b_u)$ 14,80	$n(b_1)$ 14,60
$\Delta(n_1, n_2)$ eV		σ 18,27	π 13,44		$\pi(a_u)$ 16,99	$\pi(b_2)$ 16,78
	I 4,46	I 3,50	I 0,75	I 2,44	I 2,66	I 2,57
		II 4,73	Nae. I 1,25	II 2,44	II 1,85	II 1,80
Exp. l. $n \rightarrow \pi^*$	700		350 ^{b)} /275	350-400	450	
nm l. $\pi \rightarrow \pi^*$	~ 200		~ 200		~ 200	

b) Djerassi et al. [27].

Basizität. Es fällt auf, dass in allen Oxiden des Azomethans, wie auch in Formaldoxim und in Nitromethan, ein π -Orbital als oberstes besetztes SCF-MO erscheint, während in allen andern betrachteten Systemen ein n -Orbital diese Stelle einnimmt.

Die Gesichtspunkte, nach welchen wir hier vorgegangen sind, richteten sich vorwiegend nach Kriterien der Energie und der Symmetrie von Orbitalen und von Übergängen. Wir wollen abschliessend zeigen, dass die berechneten Ladungsverteilungen unsere bisherigen Betrachtungen ergänzen (s. Figur 11). Die eingezeichneten atomaren

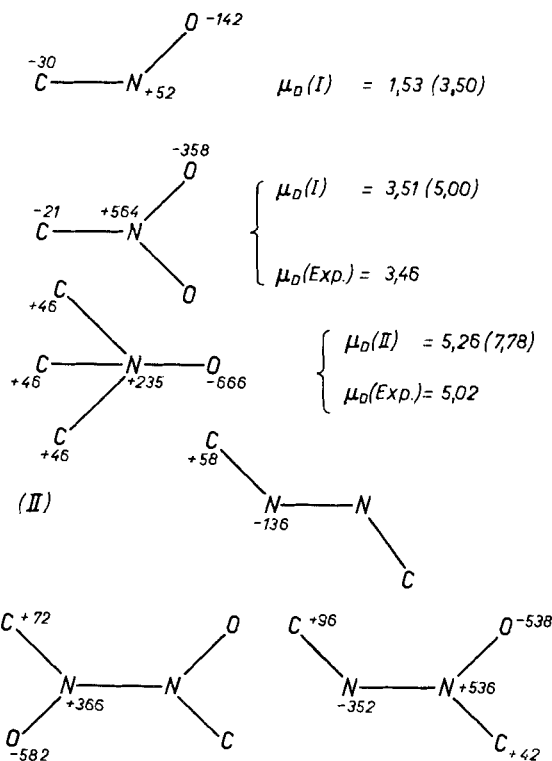


Fig. 11. Die Ladungsverteilung in Nitrosomethan, Nitromethan, Trimethylamin-oxid, trans-Azomethan, trans-Azomethan-dioxid und trans-Azomethan-monoxid

Die eingezeichneten atomaren Ladungen sind in Einheiten $|e| \cdot 10^{-3}$ angegeben. Die freien Ladungen auf den H-Atomen sind hier nicht wiedergegeben. μ_D bezeichnet das Dipolmoment in Debye. $\mu_D(I)$ bzw. $\mu_D(II)$ bezeichnen Werte, welche nach Parametrisierung I bzw. II berechnet wurden.

Für die Werte in Klammern wurden intraatomare Kreuzterme miteinbezogen.

Ladungen sind in Einheiten $|e| \cdot 10^{-3}$ angegeben. Die freien Ladungen auf den H-Atomen sind hier nicht wiedergegeben.

Eine ausgesprochene Häufung negativer Ladung finden wir auf den Sauerstoffatomen der N-Oxide. Im Nitrosomethan ist diese negative Ladung am geringsten. Die stärkste positive Ladung ergibt sich interessanterweise auf dem Stickstoffatom von Nitromethan. Dies unterstreicht den speziellen Charakter der Nitrogruppe. Als Substituent wirkt sie stark elektronenanziehend, ihre Sauerstoffatome sind aber

nicht ausgeprägt basisch. Berechnete Dipolmomente stimmen mit gemessenen überein, wenn sie aus atomaren Ladungen ermittelt werden. Werden intraatomare Kreuzterme mit einbezogen, ergeben sich zu hohe berechnete Werte.

Die CNDO-Berechnungen wurden an den Rechenzentren der Universität und der ETH Zürich durchgeführt. Wir danken Herrn E. Spalinger für die Ausführung der Zeichnungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wagnière, in «The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups», S. 1, H. Feuer Ed., Interscience Publishers, New York, London 1969.
- [2] G. Herzberg, «Molecular Spectra and Molecular Structure 1. Spectra of Diatomic Molecules», 2nd ed., D. van Nostrand Company, Inc., Princeton 1964.
- [3] H. Brion, C. Moser & M. Yamazaki, J. chem. Physics 30, 673 (1959); 33, 1871 (1960).
- [4] C. A. Burrows & J. D. Graybeal, Physic. Rev. 109, 1553 (1958).
- [5] A. K. Hoffmann & A. T. Henderson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4671, 4675 (1961); H. Lemaire, R. Ramasseul & A. Rassat, Mol. Physics 8, 557 (1964); E. G. Rozantzev & M. B. Neiman, Tetrahedron 20, 131 (1964).
- [6] W. L. Hubbell & H. M. McConnell, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 61, 12 (1968); 63, 16 (1969).
- [7] E. G. Janzen, Acc. chem. Res. 4, 31 (1971).
- [8] R. Brière, R. M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat & P. Rey, Bull. Soc. chim. France 1965, 3290; G. R. Luchhurst, Mol. Physics 10, 543 (1966); A. Hudson & G. R. Luchhurst, *ibid.* 13, 409 (1967).
- [9] R. Brière, H. Lemaire & A. Rassat, Bull. Soc. chim. France 1965, 3273.
- [10] J. Mason, J. chem. Soc. 1957, 3904.
- [11] J. N. Muir, «The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules», S. 184, Methuen u. Co. Ltd., London 1963.
- [12] J. A. Pople, D. P. Santry & G. A. Segal, J. chem. Physics 43, S 129 (1965); M. Jungen, H. Labhart & G. Wagnière, Theoret. chim. Acta 4, 305 (1966).
- [13] W. Hug, J. Kuhn, K. Seibold, H. Labhart & G. Wagnière, Helv., 54, 1451 (1971).
- [14] H. A. Morrison, in «The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups», S. 165, H. Feuer Ed., Interscience Publishers, New York, London 1969.
- [15] M. B. Robin, R. R. Hart & N. A. Kuebler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967).
- [16] E. & Hasselbach E. Heilbronner, Helv. 53, 684 (1970).
- [17] R. J. Wratten, Chem. Physics Letters 1, 667 (1968).
- [18] R. Hoffmann, Acc. chem. Res. 4, 1 (1971).
- [19] D. J. Severn & E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 91, 1710 (1969).
- [20] G. Sneath & J. Himmelreich, Tetrahedron 23, 4337 (1967).
- [21] T. Kubota, M. Yamakawa & I. Tanaja, J. molec. Spectroscopy 20, 226 (1966).
- [22] B. G. Gowenlock & J. Trotman, J. chem. Soc. 1956, 1670.
- [23] G. Germain, P. Pivet & M. van Meerssche, Acta cryst. 16, 109 (1963).
- [24] T. J. Schaafsma, G. A. v. d. Velde & J. Kommandeur, Mol. Physics 14, 501 (1968).
- [25] S. Nagakura, Mol. Physics 3, 152 (1960).
- [26] K. L. McEwen, J. chem. Physics 32, 1801 (1960).
- [27] C. Djerassi, H. Wolf & E. Bunnenberg, J. Amer. chem. Soc. 85, 2835 (1963).
- [28] K. R. Loos, U. P. Wild & Hs. H. Günthard, Spectrochim. Acta 25 A, 275 (1969).