

4.2 Cyclische Verbindungen mit Stickstoffdoppelbindungen (Azoverbindungen)

4.2.1 Reine Azoverbindungen (22-28)

Azoverbindungen stellen in Form der Azofarbstoffe eine sehr alte Klasse von Verbindungen dar. Nicht zusätzlich stabilisierte Azoverbindungen zerfallen bei Oxidation und z.T. auch bei Lichteinstrahlung unter N_2 -Abspaltung. Der durch die Freisetzung eines gasförmigen Teilchens stark erhöhte Entropieterm führt zu einer schnellen, quantitativen Umsetzung, so daß z.B. von **27** selbst in Freonmatrizen bei 4 K keine ESR-Spektren der Kationen erhalten werden konnten¹¹². Tabelle 4.1 zeigt eine Aufstellung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Azoverbindungen und ihrer errechneten Ionisierungspotentiale.

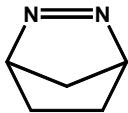
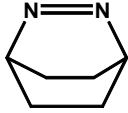
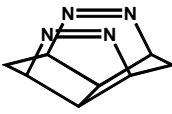
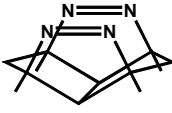
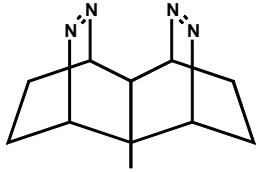
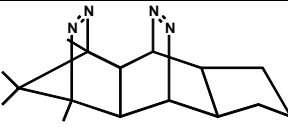
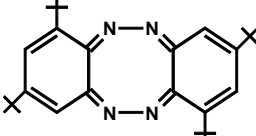
Nummer	Struktur	$E_{pa(1)}$ [V]	$E_{pa(2)}$ [V]	ΔE_{1-2} [V]	IP_{theo} [eV] (Lit.werte ¹¹³)
22		2.05			10.1 (8.96)
23		1.43			10.5 (8.32)
24		2.10			10.66
25		2.02	(2.7 sehr breit)	(0.68)	10.31
26		1.45	(2.5 sehr breit)	(1.05)	10.00
27		1.43			10.03
28		1.21	2.37	1.17	9.66

Tabelle 4.1: Elektrochemische Daten für die Oxidation der Azoverbindungen **22-28** (ACN/TBAPF₆, vs. Ag/AgCl, T = 298 K)

Das monocyclische Cycloazopentan konnte bisher nicht synthetisiert beziehungsweise nachgewiesen werden. Alle aufgeführten heterocyclischen Azo- und Bisazoverbindungen zerfallen auf der Kationenstufe. Ein Vergleich mit den berechneten IP-Werte zeigt, wie schon in der Literatur beschrieben¹¹⁴, keine lineare Korrelation mit experimentellen Potentialen.

28 (AZACOT) wurde bisher nur mittels massenspektroskopischer Methoden charakterisiert. Es ist isoelektronisch zu Dibenzocyclooctatetraen. Aufgrund der möglichen mesomeren Grenzstrukturen von **28** war eine Stabilisierung des Kations vorhergesagt worden (Abbildung 4.1). Im cyclovoltammetrischen Experiment kann AZACOT in zwei Schritten bis zum Dikation oxidiert werden, allerdings sind beide Ionen nicht stabil. Dies spricht für das überwiegende Vorliegen der mesomeren Bisazo-Struktur mit zwei Benzolringen und nur geringen Delokalisierungstendenzen. Vermutlich führt das Vorhandensein von Stickstoff, der oft Ladungs- und Elektronenlokalisierung bedingt, sowie der Gewinn an Resonanzenergie für 2 Benzolringe zu einem Energietal für die rechte Grenzstruktur.

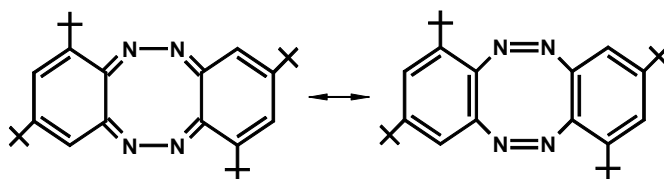


Abbildung 4.1: Mesomere Grenzstrukturen von **28**

Die Anionen der Verbindungen **22**, **23** und **25-27** wurden ESR-spektroskopisch nachgewiesen und sind bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil. In den cyclovoltammetrischen Experimenten in THF/TBAPF₆ hingegen trat ein Abbau der Anionen auf. Dies hängt mit der fehlenden Stabilisierung der Anionen zusammen, da mit den großen TXA⁺-Ionen keine ausreichende Ionenpaarbildung möglich ist. Bei Einsatz von NaBPh₄ als Leitelektrolyt in THF hingegen ergeben sich für **27** zwei Reduktionswellen. Die Größe der Reoxidationswellen zeigt auch hier einen Zerfall der Anionen an, doch ist dieser verlangsamt. Der Abbau wird vermutlich durch Reste von Feuchtigkeit in der Meßzelle gefördert. Eine *in situ* Trocknung war aufgrund der Adsorption an Aluminiumoxid nicht möglich. Restsauerstoff kann ausgeschlossen werden, da die Substanz per Schlenktechnik in die Zelle überführt wurde und durch Evakuieren nochmals Sauerstoff entfernt wurden, ohne daß sich eine merkliche Änderung im Erscheinungsbild des Cyclovoltammogramms ergeben hat.

Zur besseren Darstellung wurde eine Subtraktionsmethode angewandt, bei der nach Messungen der Substanz in Lösung durch Überlaufen über die Säule ein Leerfenster erzeugt, aufgenommen und numerisch abgezogen wurde. Abbildung 4.2 zeigt ein Subtraktions-Cyclovoltammogramm. Die Zelle wurde nicht eingeeicht, so daß die Potentiale nur Richtwerte sind.

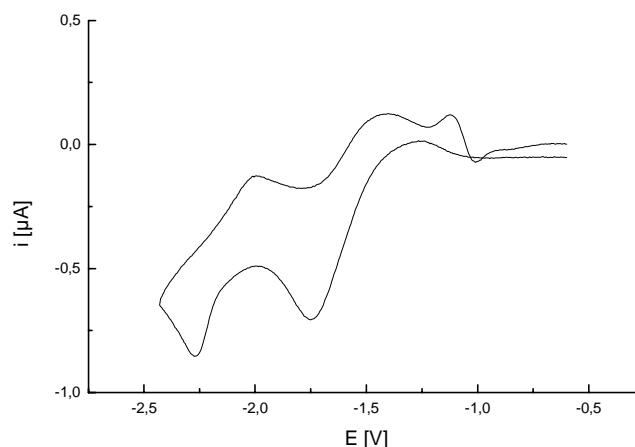


Abbildung 4.2: Subtraktions-Cyclovoltammogramm für **27** in THF/NaBPh₄ (T = 263 K, $\nu = 0.1$ V/s)

4.2.2 Cyclische Azoxide und Azodioxide (29-34)

Cyclische Azoxide und Azodioxide wurden bislang kaum untersucht. Es existiert bisher nur eine Veröffentlichung, die sich intensiver mit den Kationen von cyclischen Azoxiden beschäftigt¹¹⁵. Der Ausgangspunkt der Interessen lag dabei bei Charge-Transfer(CT)-Donor/Akzeptor-Komplexen, die Azoxide mit Tetracyanoethylen (TCNE) formen. Acyclische Azoxid-Kationen sind in Lösung nicht stabil, sondern zerfallen über eine Isomerisierung in monomere Nitrosoalkan-Gruppen und bilden dann unter 1,3-H-Wanderung Oxime. Cyclische Azoxide hingegen bilden stabilere Kationen und sind daher für CT-Komplexe besser geeignet.

Tabelle 4.1 zeigt eine Aufstellung der vermessenen Moleküle und der Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen. Alle CV-Messungen wurden in ACN/TBAPF₆ und mit einer 0.5 mm Pt-Arbeits Elektrode durchgeführt. Die Temperatur lag im Bereich von 295-236 K, die Scangeschwindigkeiten wurden von 0.1 V/s bis 50 V/s variiert. Zum besseren Vergleich werden nochmals die unsubstituierten Azoverbindungen **23** und **27** mitaufgeführt.

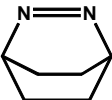
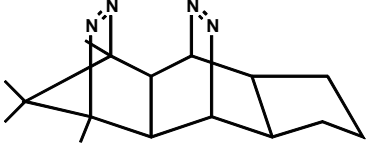
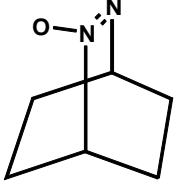
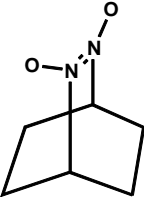
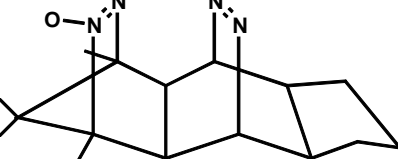
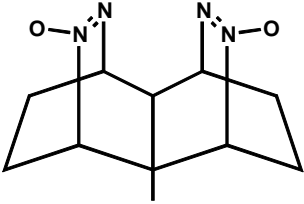
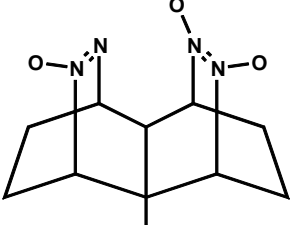
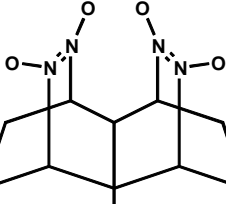
Nummer	Struktur	$E_{1/2}$ [V] vs. Ag/AgCl
23		1.43 (E_{pa})
27		1.43 (E_{pa})
29		im cyclovoltammetrischen Experiment keine Oxidation sichtbar
30		1.66
31		1.51 (E_{pa})
32		2.15 (E_{pa}) irrev.
33		1.65
34		1.37 (und 1.91 mit Einschränkung)

Tabelle 4.1: Übersicht über die cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufenpotentiale der Azoxide **29-34** (ACN/TBAPF₆, T = 298 K)

Das Azomonoxid **29** ist nicht elektroaktiv im Rahmen des cyclovoltammetrisch erfassbaren Potentialbereiches bis ca. + 3.2 V. Das ist auf den ersten Blick unerwartet, da Azoverbindungen und Azodioxide in diesem Bereich oxidiert werden können. Ein Redoxpotential zwischen denen dieser beiden elektroaktiven Einheiten wäre zu erwarten gewesen. Der Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten der Azomonoxid - Gruppe wird weiter unten diskutiert.

Das Azodioxid **30** bildet ein stabiles Kation bei Oxidation (Abbildung 4.1). Das Redoxpotential liegt nur ca. 200 mV positiver als für die Azoverbindung **23**, obwohl **30** formal ein oxidiertes Derivat einer Azoverbindung darstellt. Dies liegt im elektronenreichen π -System und einem π^* -HOMO begründet.

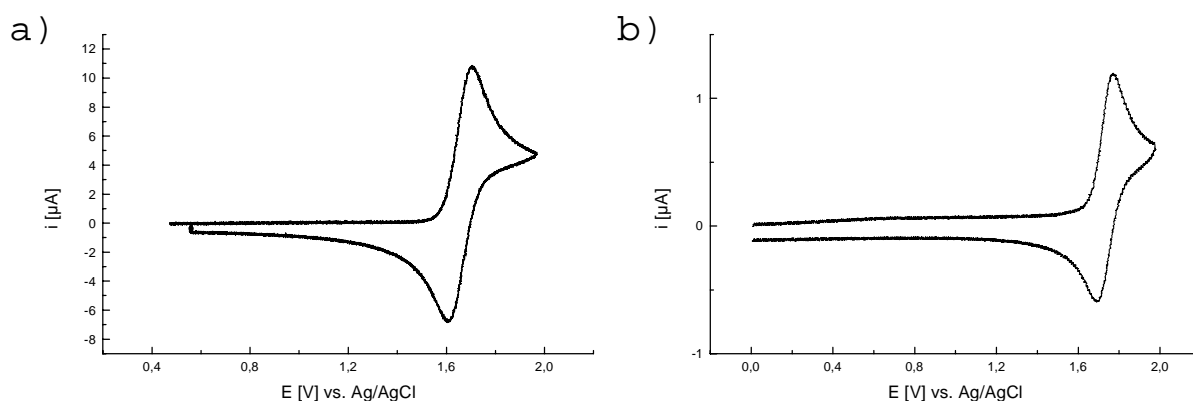


Abbildung 4.1: a) Cyclovoltammogramm der Oxidation von **30**; b) Cyclovoltammogramm der Oxidation von **33**; jeweils $v = 0.5$ V/s, $T = 298$ K, ACN/TBAPF₆

Untersuchungen an **30** wurden bereits publiziert¹¹⁵. Dabei wurde in Übereinstimmung zu der oben gezeigten cyclovoltammetrischen Messung die Bildung eines stabilen Kations bei 1.65 V vs. SCE in ACN/TBAClO₄ beschrieben. Die Autoren gaben weiterhin für das Kation eine UV-Vis-Bande bei 510 nm an, wobei das Kation durch mehrstündige Elektrolyse bei 233 K dargestellt wurde. Es wurde auch ein ESR-Spektrum erhalten.

Zur weiteren Klärung der Wechselwirkungen zwischen den Azoxidgruppen wurden Elektrolysen mit nachfolgender UV-Vis-spektroskopischer Vermessung der erhaltenenen Spezies durchgeführt. Die experimentellen Details sind im Anhang (Kapitel 8) beschrieben. Zum Test der chemischen Reversibilität wurde nach längerer Elektrolyse bei 2 V das Potential auf 0 V gelegt und der Verlauf der Reduktion ebenfalls spektrometrisch verfolgt.

30 kann unter den gegebenen Bedingungen nur irreversibel oxidiert werden. Es findet sich keine Absorption im langwelligen Bereich (Abbildung 4.2). Auch konnte der in der Literatur angegebene Wert von $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ nicht gefunden werden. Da schon bei kurzer Elektrolysedauer (30 min) nur das Folgeprodukt meßbar war, muß davon ausgegangen werden, daß nach mehrstündiger Elektrolyse ausschließlich ein chemisches Folgeprodukt spektroskopisch erfaßt werden kann.

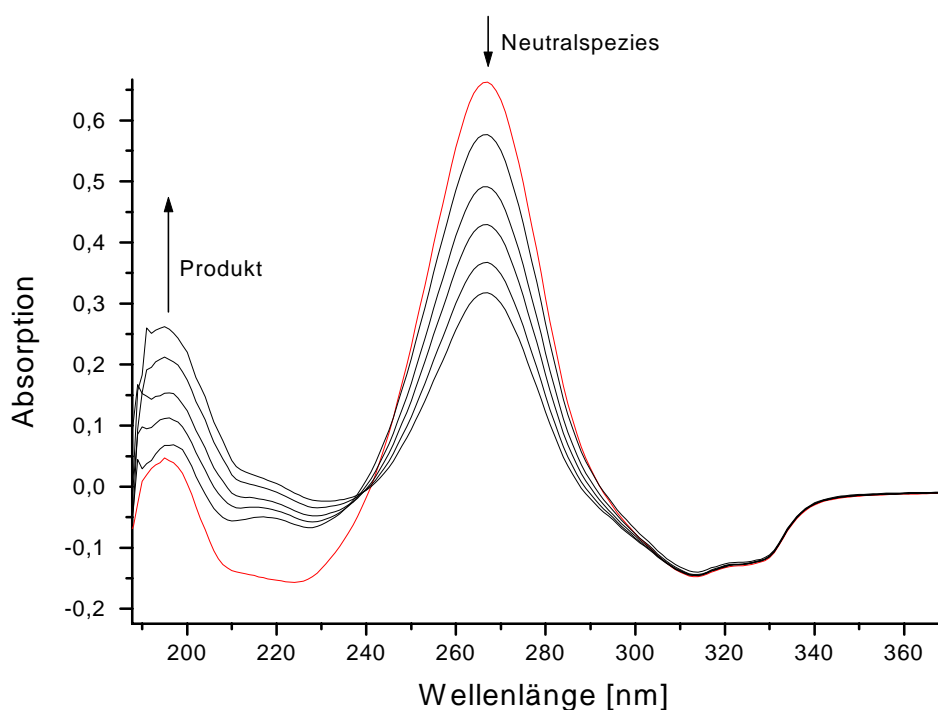


Abbildung 4.2: UV-Vis-Spektrum der Elektrolyse von **30** (ACN/TBAPF₆, T = 243 K, Zeitabstände der Meßkurven $\Delta t = 30 \text{ min}$, Potential = 2 V)

Das Spektrum von **33** zeigt im ungeladenen Zustand mehrere Banden im UV-Vis-Spektrum (Abbildung 4.3). Die erste bei 210 nm besitzt eine Schulter bei ca. 200 nm, die Hauptbande liegt bei 237 nm und eine dritte Bande findet sich bei 288 nm. Im Verlauf der Elektrolyse bei 2 V nehmen die Banden der Neutralspezies ab, und es bildet sich eine neue bei 232 nm. Nach 12 Stunden Elektrolysedauer hat sich das Spektrum eines Folgeproduktes mit 2 Banden bei 198 und 228 nm herausgebildet. Damit kann die Bande bei 232 nm als Überlagerung der Hauptbanden von Neutralspezies und Folgeprodukt interpretiert werden. Die Reoxidation des Folgeproduktes zur Ausgangssubstanz ist nicht möglich. Es sind keine langwelligen Übergänge sichtbar.

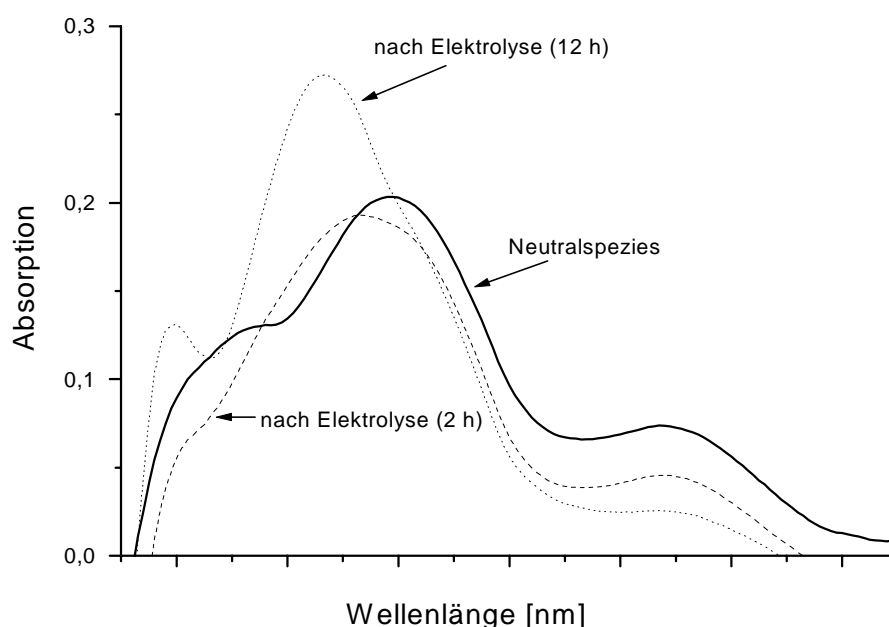


Abbildung 4.3: UV-Vis-Spektrum der Elektrolyse von **33** (ACN/TBAPF₆, T = 243 K, Potential = 2 V)

Die Bisazodioxidverbindung **34** lässt sich zu einem stabilen Kation und einem Dikation oxidieren (Abbildung 4.4). Das Redoxpotential liegt mit 1,37 V merklich unter dem Wert für das Azodioxid **30** mit 1,66 V.

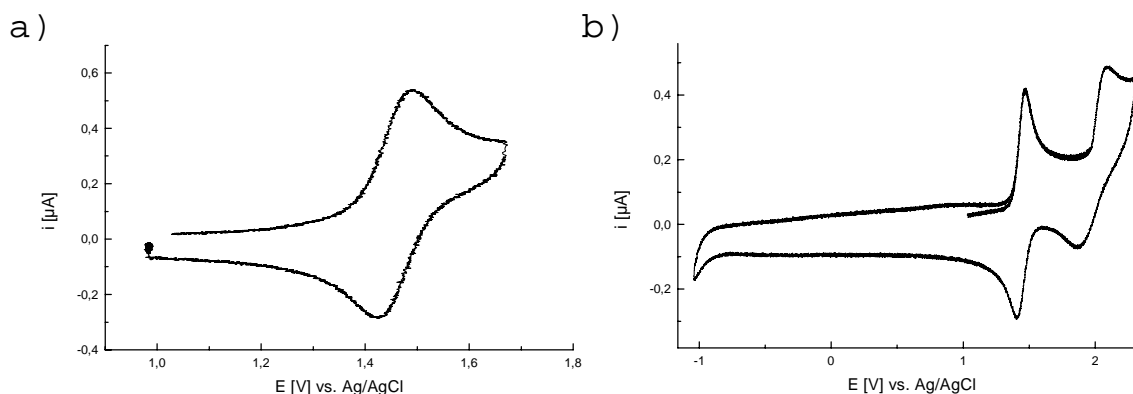


Abbildung 4.4: Cyclovoltammogramme von **34**; $v = 0.5 \text{ V/s}$, ACN/TBAPF₆; a) $T = 298 \text{ K}$; b) $T = 253 \text{ K}$

Im Elektrolyseexperiment kann **34** zu einem stabilen Kation oxidiert werden. Es erscheint dabei eine schlecht abgetrennte Bande bei ca. 236 nm und eine breite Absorptionsbande bei 800 bis 1300 nm mit einem Maximum bei ca. 1000 nm (Abbildung 4.5). Nach Anlegen von 0 V kann das Ausgangsspektrum wiedererhalten werden.

Die Ergebnisse der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen werden in Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

Substanz	λ_{max} Neutral [nm]	λ_{max} Kation [nm]	λ_{max} Folgeprodukt [nm]
30	267		195
33	237		226
34	262	(236)/1020	

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse für die Azoxide (ACN/TBAPF₆, $T = 243 \text{ K}$)

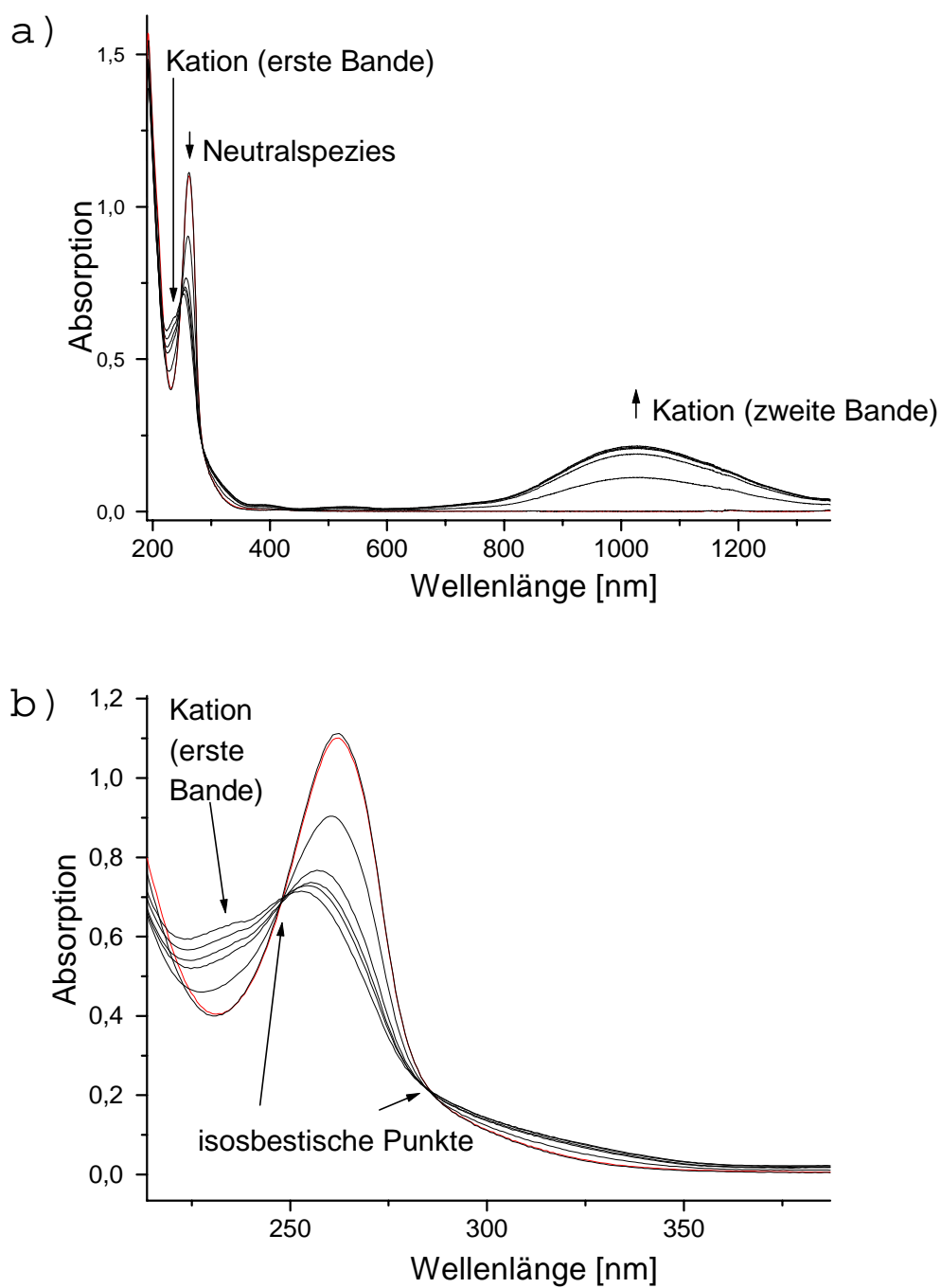


Abbildung 4.5: UV-Vis-IR-Aufnahme der Elektrolyse von **34** in ACN/TBAPF₆, T = 238 K; Zeitabstände der Meßkurven $\Delta t = 30$ min; Potential = 2 V; a) Gesamtspektrum; b) Auszug für kurze Wellenlängen

Diskussion:

Das Verhalten der Azomonoxid-Gruppe ist im Vergleich zu der Azo- wie Azodioxidgruppe ungewöhnlich. Verbindung **29** kann im cyclovoltammetrischen Experiment nicht oxidiert werden. Bei der Oxidation von Verbindung **33**, welche sowohl eine Azodioxid- als auch eine Azomonoxid-Gruppe enthält, erweist sich nur eine Gruppe als elektrochemisch erfaßbar. Das zu **30** nahezu identische Redoxpotential zeigt, daß es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Azodioxidgruppe handelt. Eine meßbare Wechselwirkung der beiden Gruppen *through space* ist damit nicht gegeben.

Bei der Bisazomonoxidverbindung **32** tritt eine leichte Wechselwirkung zwischen den Azomonoxid-Gruppen auf, so daß das nötige Oxidationspotential im Rahmen der Meßbedingungen erreicht wird. Dennoch liegt es im Vergleich zu den Azodioxiden um ca. 400 mV zu positiveren Potentialen verschoben und das Kation ist nicht stabil.

Die Begründung liegt in der Struktur der für die Oxidation relevanten Orbitale. Bei Azoverbindungen wird ein *lone pair* des Stickstoffs oxidiert, was zur Bildung eines σ -Radikals führt, bei Azodioxiden dagegen wird das Elektron aus einem über die O-N-N-O-Gruppierung lokalisierten Orbital entfernt, wobei die Spindichte im Kation größtenteils am Sauerstoff lokalisiert ist (π -Radikal). Für die N-N-O Einheit ergibt sich damit eine energetisch ungünstige Zwischenposition.

Die semiempirischen Parametersätze erwiesen sich für eine Kalkulation dieser ungewöhnlichen Bindungssituation als nicht geeignet, da sie einen Zerfall der Azoxid-Gruppen durch Sauerstoffabspaltung errechnen. Es wurden daher *ab initio* Rechnungen auf einem Großrechner durchgeführt. Eine Korrelation der so berechneten PE-Werte (IP) mit Ergebnissen der PE-Messung (IP_v) und den in Lösung erhaltenen Redoxpotentialen ist möglich (Tabelle 4.3).

Struktur	IP _{theo} [eV]	PE [eV]	E _{pa} [V] vs. Ag/AgCl
23	7.62	8.32	1.43
29	8.84	9.16	-
30	7.3		1.66
34	6.44		1.37

Tabelle 4.3: Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen für ausgewählte Azoverbindungen

In Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt **29** das höchste Ionisierungspotential. Unter der Annahme, daß das Redoxpotential in Lösung aufgrund von Solvatationseffekten um ca. 6 V erniedrigt wird, ergibt sich ein elektrochemisches Redoxpotential von ca. 2.8 V. Der experimentelle Wert von > 3.2 V liegt im Bereich der Fehlergrenze dieser Abschätzung, die wie aus dem Vergleich von IP_{theo} und E_{pa} von **23** und **30** ersichtlich nur eine Faustregel darstellt.

Das sehr niedrige Ionisierungspotential von Verbindung **34** entspricht ebenfalls den experimentellen Ergebnissen. Sowohl das niedrige Redoxpotential als auch die 1000 nm Bande des Kations im UV-Vis-Spektrum sprechen für eine starke Wechselwirkung der Azoxid-Gruppen.

DFT-Rechnungen ergeben für **34** Abstände von 2.71 und 2.64 Å im Kation gegenüber 2.94 und 2.83 Å im Neutramolekül zwischen gegenüberliegenden Stickstoffen. Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist das Kation demnach über eine leicht unsymmetrische 4N/3e - Bindung delokalisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Azoxiden wurden zur Veröffentlichung angenommen¹¹⁶.