

## Über Benzazole, 1. Mitt.:

Berechnung der  $\pi$ -Elektronenstruktur der Benzazole und einiger ihrer Derivate mittels der einfachen LCAO-MO-Methode

Von

**O. E. Polansky und G. Derflinger**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1961)

Mit Hilfe der einfachen LCAO-MO-Methode werden die Energieterme und Ladungsverteilungen der  $\pi$ -Elektronen der Benzazole und einiger ihrer Derivate berechnet. Die Ergebnisse sind in Moleküldiagrammen dargestellt. Die Aufspaltung der Energieterme der Benzazole in deren Hydroxy-, Acetoxy- und N-Acetylderivaten wird diskutiert und die unterschiedlichen Kopplungsverhältnisse in den N-Acetyl- und in den Acetoxyverbindungen aufgezeigt. Bezüglich der UV-spektroskopischen Auswertung der Rechenergebnisse wird auf die 2. Mitt. dieser Reihe verwiesen.

### I. Allgemeines

Aus Gründen, die in der 2. Mitteilung dieser Reihe\* diskutiert werden, haben wir die  $\pi$ -Elektronenenergien und -strukturen der Benzazole und einiger ihrer Derivate berechnet. Wir bedienten uns hierbei der von *E. Hückel*<sup>1</sup> entwickelten Methode.

Folgende vereinfachende Annahmen werden getroffen:

(1) Alle Wechselwirkungen zwischen nicht benachbarten Atomen werden vernachlässigt.

<sup>1</sup> Z. Physik **70**, 240 (1931); vgl. auch: O. Polansky, Mh. Chem. **88**, 91 (1957), in welcher Arbeit die Wesenszüge der *Hückel*-Methode kurz zusammengefaßt sind.

\* Siehe Mh. Chem. **92**, 1131 (1961).

(2) Alle Überlappungsintegrale, auch die benachbarter Atome, werden ebenfalls vernachlässigt.

(3) Bei den als Substituenten auftretenden Methylgruppen wird nur der induktive Effekt, nicht jedoch der hyperkonjugative berücksichtigt.

(4) Die nach *B.* und *A. Pullman*<sup>2</sup> gewählten *Coulomb*- und Resonanzintegrale sind in Tab. 1 angegeben.

(5) Zur Berücksichtigung des induktiven Effektes der Methylgruppe werden für das *Coulomb*integral

a) des C-Atoms, an das die Methylgruppe gebunden ist, angesetzt<sup>3</sup>:

$$\alpha_{\text{C-Me}} = \alpha - 0,15 \beta \quad (1)$$

b) des N-Atoms, an das die Methylgruppe gebunden ist, angesetzt:

$$\alpha_{\text{N-Me}} = \alpha_{\text{N}} - 0,25 \beta = \alpha + 0,75 \beta. \quad (2)$$

Tabelle 1. Verwendete *Coulomb*- und Resonanzintegrale

Atom ( <i>i</i> )	<i>Coulomb</i> integral ( $\alpha_i$ )	Bindung ( <i>i-j</i> )	Resonanzintegral ( $\beta_{ij}$ )
$\begin{array}{c} \text{---C=} \\   \end{array}$	$\alpha$	$\text{---C=C---}$ bzw. $\text{=C-C=}$	$1,0 \beta$
$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{N}}= \\   \end{array}$	$\alpha + 0,4 \beta$	$\text{---C=}\bar{\text{N}}\text{---}$ bzw. $\text{=C--}\bar{\text{N}}\text{=}$	$1,0 \beta$
$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{N}}\text{---} \\   \end{array}$	$\alpha + 1,0 \beta$	$\text{=C--}\bar{\text{N}}\text{---}$	$0,9 \beta$
$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{O}}= \\   \end{array}$	$\alpha + 1,2 \beta$	$\text{---}\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}\text{---}$ bzw. $\text{=}\bar{\text{N}}\text{--}\bar{\text{N}}\text{=}$	$1,5 \beta$
$\text{---}\bar{\text{O}}\text{---}$	$\alpha + 2,0 \beta$	$\text{=}\bar{\text{N}}\text{--}\bar{\text{N}}\text{---}$	$1,2 \beta$
$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{C}}= \\   \\ \text{Me} \end{array}$	$\alpha - 0,15 \beta$	$\text{---C=}\bar{\text{O}}\text{---}$	$2,0 \beta$
$\begin{array}{c} \text{---}\bar{\text{N}}\text{---} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	$\alpha + 0,75 \beta$	$\text{=C--}\bar{\text{O}}\text{---}$	$0,9 \beta$

Die mit einer Energie  $E_k$  assoziierten Molekülorbitale (MO)  $\psi_k$  werden als Linearkombination der einzelnen normalisierten  $\pi$ -Elektronen-Atomorbitale (AO)  $\varphi_i$  aufgebaut:

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \varphi_i \quad (3)$$

<sup>2</sup> Results of the Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, University of Paris, Institut de Biologie Physico-chimique, Seite VI und VII.

<sup>3</sup> O. E. Polansky in Progress Report, Session 1957—1958, Mathematical Institute, University of Oxford, Seite 30.

Aus der Normalisierungsbedingung folgt für die  $c_{ik}$ :

$$\sum_i c_{ik}^2 = 1 \quad (4)$$

$k$  wird stets als die Nummer eines MO,  $i$  und  $j$  als die Nummern von Atomen benutzt.

Die Koeffizienten der Linearkombination  $c_{ik}$  werden nun so gewählt, daß sie der Variationsbedingung  $\partial E_k / \partial c_{ik} = 0$  genügen. Das führt zu dem Problem, Eigenwerte und Eigenvektoren einer symmetrischen Matrix zu suchen. Die Diagonalglieder der Matrix  $a_{ii}$  sind den *Coulombintegralen* der Atome  $i$  (d. i.  $\alpha_i$ ) gleich. Wählt man als Nullniveau der Energieskala das *Coulombintegral* des C-Atoms ( $\alpha$ ) und als Energieeinheit das Resonanzintegral der C—C-Bindung ( $\beta$ ), so gilt

$$a_{ii} = (\alpha_i - \alpha) / \beta. \quad (5)$$

Die anderen Glieder der Matrix  $a_{ij}$  ( $i \neq j$ ) sind gleich dem Resonanzintegral zwischen dem Atom  $i$  und dem Atom  $j$  ( $\beta_{ij}$ ) in Einheiten von  $\beta$ , so daß

$$a_{ij} = \beta_{ij} / \beta. \quad (6)$$

Wegen der o. a. vereinfachenden Annahme (1) sind die  $a_{ij}$  nur dann von Null verschieden, wenn  $i$  und  $j$  die Nummern benachbarter Atome sind. Da der *Hamiltonoperator*  $\mathbf{H}$  ein hermitescher Operator ist, gilt

$$\beta_{ij} = \int \varphi_i \mathbf{H} \varphi_j \, d\tau = \int \varphi_j \mathbf{H} \varphi_i \, d\tau = \beta_{ji} \quad (7)$$

woraus folgt

$$a_{ij} = a_{ji}. \quad (8)$$

Somit ist die Symmetrie der Matrix begründet.

## II. Das Rechenverfahren

Die Rechnungen wurden am Elektronen-Computer der Universität Wien (Datatron 205 der Fa. Burroughs, Pasadena, USA) mit Hilfe eines von uns entwickelten Programmes ausgeführt.

*Eingabe und Transformation:* Die Zahl der zur Berechnung eines Moleküls nötigen Eingabedaten haben wir möglichst niedrig gehalten. Es müssen nur die Zahl  $m$  der verwendeten AO und die Zahl  $m'$  der im Grundzustand von zwei Elektronen besetzten MO\* und die von Null verschiedenen Glieder  $a_{ij}$  der Matrix  $\mathbf{A}$ , deren Dimension  $m$  ist, eingegeben werden. Das sind bei den von uns berechneten Molekülen 12 bis 26 Computerworte.

Die symmetrische Matrix  $\mathbf{A}$  wird durch wiederholte orthogonale Transformation nach der Methode von *Givens*<sup>4</sup> in die kodiagonale Form  $\mathbf{B}$  über-

<sup>4</sup> W. Givens, J. Soc. Indust. Appl. Math. **6**, 26 (1958).

\* Das Computerprogramm kann auch für  $\pi$ -Elektronensysteme mit einer ungeraden Anzahl von  $\pi$ -Elektronen justiert werden.

geführt, deren Glieder  $b_{ij}$  nur dann von Null verschieden sein können, wenn die Indices  $i = j$  oder  $i = j \pm 1$  sind:

$$\mathbf{B} = \mathbf{T}_n^{-1} \dots \mathbf{T}_2^{-1} \mathbf{T}_1^{-1} \mathbf{A} \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \dots \mathbf{T}_n \tag{9}$$

$\mathbf{T}_1$  bis  $\mathbf{T}_n$  sind orthogonale Matrizen. Ihr Produkt sei mit  $\mathbf{T}$  abgekürzt:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 \dots \mathbf{T}_n \tag{10a}$$

Hieraus folgt

$$\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}_n^{-1} \dots \mathbf{T}_2^{-1} \mathbf{T}_1^{-1} \tag{10b}$$

und

$$\mathbf{B} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{T} \tag{11}$$

Alle diese Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{T}_i$ ,  $\mathbf{T}^{-1}$  und  $\mathbf{T}_i^{-1}$  sind von der Dimension  $m$ .

Mit der ursprünglichen Matrix  $\mathbf{A}$  sind die  $m$  Eigenwerte  $x_k$  und die  $m$  Eigenvektoren  $\mathbf{c}_k$  verknüpft:

$$\mathbf{A} \mathbf{c}_k = -x_k \mathbf{c}_k \tag{12}$$

Die Eigenwerte  $x_k$  der Matrix  $\mathbf{A}$  sind mit den Eigenwerten der Matrix  $\mathbf{B}$  identisch; die Eigenvektoren  $\mathbf{c}_k'$  der Matrix  $\mathbf{B}$  sind mit den  $\mathbf{c}_k$  durch

$$\mathbf{c}_k' = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{c}_k \tag{13a}$$

bzw.

$$\mathbf{c}_k = \mathbf{T} \mathbf{c}_k' \tag{13b}$$

verknüpft, da im Hinblick auf  $\mathbf{T} \mathbf{T}^{-1} = \mathbf{1}$  und Gl. (12) die Beziehung

$$\mathbf{T}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{T} \mathbf{T}^{-1} \mathbf{c}_k = -x_k \mathbf{T}^{-1} \mathbf{c}_k \tag{14}$$

besteht, diese aber nach Gl. (11) und (13a) identisch ist mit

$$\mathbf{B} \mathbf{c}_k' = -x_k \mathbf{c}_k'. \tag{15}$$

*Berechnung der Eigenwerte:* Aus Gl. (15) folgt

$$(\mathbf{B} + x_k \mathbf{1}) \mathbf{c}_k' = \mathbf{0} \tag{16}$$

Wegen dieser Beziehung muß die Determinante

$$\det (\mathbf{B} + x_k \mathbf{1}) = 0 \tag{17}$$

sein. Diese Säkulardeterminante hat die Form

$$\det (\mathbf{B} + x_k \mathbf{1}) = \begin{vmatrix} (b_{11} + x) & b_{12} & 0 & \dots & 0 \\ b_{21} & (b_{22} + x) & b_{23} & \dots & 0 \\ 0 & b_{32} & (b_{33} + x) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & (b_{mm} + x) \end{vmatrix} \tag{18}$$

worin wegen der Symmetrie der Transformationen und Gl. (8) die Beziehung

$$b_{ij} = b_{ji} \tag{19}$$

besteht\*.

\* Beim händischen Rechnen<sup>1</sup> wird im allgemeinen die Säkulardeterminante der ursprünglichen Matrix  $\mathbf{A}$ , also  $\det (\mathbf{A} + x_k \mathbf{1})$  entwickelt. Beide Determinanten ergeben natürlich dasselbe Polynom.

Die Säkulardeterminante (18) wird nach der folgenden einfachen Rekursionsformel (20) zum entsprechenden Polynom  $f_m(x)$  in Potenzen von  $x$  entwickelt. Ist  $f_i(x)$  dasjenige Polynom, das der Unterdeterminante von Gl. (18) mit den Diagonalgliedern  $(b_{11} + x)$  bis  $(b_{ii} + x)$  entspricht, so gilt nämlich

$$f_i(x) = (x + b_{ii}) f_{i-1}(x) - (b_{i-1, i})^2 f_{i-2}(x) \quad (20)$$

Mit

$$f_0(x) = 1 \text{ und } f_1(x) = x + b_{11} \quad (21)$$

lassen sich gemäß Gl. (20) die höheren Polynome rekursieren.

Bei eventuell auftretender  $n$ -facher Entartung von Eigenwerten müssen, was hier nicht näher gezeigt werden soll, mindestens  $n-1$  Nebendiagonalglieder  $b_{i, i+1}$  der Matrix  $\mathbf{B}$  Null werden. Daher kann in diesem Fall die Matrix  $\mathbf{B}$  in mindestens  $n$  kleinere Matrizen faktorisiert werden. In jeder dieser kleineren Matrizen kann der degenerierte Eigenwert nur einmal auftreten. Es müssen also bei Vorliegen von Entartung die Wurzeln mehrerer Polynome gesucht werden, keines der Polynome enthält jedoch mehrfache Wurzeln, was für das weiter unten beschriebene Iterationsverfahren von Bedeutung ist.

Die Wurzeln  $x_k$  des Polynoms  $f(x)$  werden nach dem *Newtonschen* Iterationsverfahren gefunden. Zur Berechnung der Werte des Polynoms und seiner ersten Ableitungen wird das *Hornerschema* benützt. In dem von uns gewählten Verfahren wird mit einem Wert zu iterieren begonnen, der sicher kleiner als die kleinste Wurzel  $x_1$  des Polynoms  $f(x)$  ist. Da alle Eigenwerte einer symmetrischen Matrix und somit alle Wurzeln des Polynoms reell sind, kann die Funktion  $y = f(x)$  keinen Extremwert und keinen Wendepunkt haben, deren Abszisse kleiner als  $x_1$  ist. Da wir in dem Gebiet  $x < x_1$  iterieren, muß das Verfahren unbedingt gegen die kleinste Wurzel  $x_1$  konvergieren. Ist diese gefunden, wird das Polynom durch den Wurzelfaktor  $(x - x_1)$  unter Benutzung des *Hornerschemas* dividiert. Wir erhalten dabei ein Polynom, dessen Grad um 1 kleiner ist und dessen kleinste Wurzel  $x_2$  nach demselben Verfahren gefunden wird; die Iteration beginnt hierzu mit der unmittelbar vorher gefundenen Wurzel  $x_1$ . Das Verfahren wird so lange wiederholt, bis alle Wurzeln gefunden sind.

Die so errechneten Eigenwerte  $x_k$  geben die Höhe der Energieniveaus der  $\pi$ -Elektronen-MO an:

$$E_k = \alpha - x_k \beta \quad (22)$$

Stellt  $\alpha$  — wie oben im Abschnitt I erwähnt — das Nullniveau der Energieskala und  $\beta$  die Skaleneinheit dar, entspricht nach Gl. (22)  $x_k$  den in Einheiten von  $\beta$  gemessenen Energieeigenwert. Da  $\beta$  eine negative Größe ist, sind die Energieeigenwerte  $x_k < 0$  bindend, die  $x_k > 0$  aber gegenbindend.

*Berechnung der Eigenvektoren und Rücktransformation:* Zur Berechnung der Eigenvektoren wird das Gleichungssystem der transformierten Matrix  $\mathbf{B}$ , Gl. (15), welches besonders einfach gelöst werden kann, benutzt. Hierbei werden die noch nicht normalisierten Eigenvektoren  $\mathbf{c}_k'$  der Matrix  $\mathbf{B}$  erhalten. Diese werden nach Gl. (13b) in die Eigenvektoren  $\mathbf{c}_k$  der Matrix  $\mathbf{A}$  zurücktransformiert und normalisiert. Da zu dieser Rücktransformation die zur Kodiagonalisierung von  $\mathbf{A}$  nach Gl. (9) benutzten Matrizen  $\mathbf{T}_i$  benötigt werden, müssen diese während des Programmablaufes gespeichert werden. Der dem Eigenwert  $x_k$  entsprechende Eigenvektor  $\mathbf{c}_k$  besteht aus den Koeffizienten der Linearkombination  $c_{ik}$  des mit dem Eigenwert  $x_k$  verknüpften MO  $\psi_k$ .

Verarbeitung der primären Rechenergebnisse: Aus den  $x_k$  und den  $c_{ik}$  werden ferner berechnet:

(1) die Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie  $E_\pi$ :

$$E_\pi = 2m' \alpha - 2 \sum_1^{m'} x_k \beta \quad (23)$$

(2) die  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierungsenergie (Resonanzenergie)  $E_D$ :

$$E_D = E_\pi - E_K \quad (24)$$

(3) die  $\pi$ -Nettoladungen  $q_i$ :

$$q_i = z_i - 2 \sum_1^{m'} c_{ik}^2 \quad (25)$$

(4) die  $\pi$ -Bindungsordnungen  $p_{ij}$ :

$$p_{ij} = 2 \sum_1^{m'} c_{ik} c_{jk} \quad (26)$$

(5) die  $\pi - \pi^*$ -Anregungsenergien  $\delta E_{k_1 - k_2}$ :

$$\delta E_{k_1 - k_2} = E_{k_1} - E_{k_2} \quad (27)$$

(6) die  $n - \pi^*$ -Anregungsenergien  $\delta E_{n - \pi^*}$ :

$$\delta E_{n - \pi^*} = E_n - E_{\pi^*} \quad (28)$$

Gl. (23) versteht sich von selbst; sie stellt die Summierung der nach Gl. (22) ausgedrückten MO-Energien dar. Diese Summierung kann sich natürlich nur über die besetzten MO, d. h. über  $1 \leq k \leq m'$  erstrecken. Da jedes MO doppelt besetzt ist, muß die einfache Summe mit 2 multipliziert werden. Aus den gleichen Gründen steht auch in den Gln. (25) und (26) die 2 vor dem Summationszeichen.

In Gl. (24) bedeutet  $E_K$  die Energie jener fiktiven Struktur, in der alle  $\pi$ -Elektronen als einsame Elektronenpaare oder in Doppelbindungen lokalisiert sind. Für die Energien der als einsame Elektronenpaare lokalisierten  $\pi$ -Elektronen werden die in Tabelle 1 angegebenen Werte der entsprechenden Coulombintegrale benutzt. Die Energien der in lokalisierten Doppelbindungen befindlichen  $\pi$ -Elektronen haben wir unter Benutzung der in Tabelle 1 angegebenen Parameter berechnet zu:

$$\begin{aligned} >C = C < \dots \dots \alpha + 1,0000 \beta \\ >C = C < (\text{CH}_3) \dots \dots \alpha + 0,9278 \beta \\ -\bar{N} = C < \dots \dots \alpha + 1,2198 \beta \\ \bar{O} = C < (\text{CH}_3) \dots \dots \alpha + 2,6358 \beta \\ -\bar{N} = N - \dots \dots \alpha + 1,9000 \beta \end{aligned} \quad (29)$$

Die in Gl. (29) angegebenen Energiewerte beziehen sich auf 1 bindendes  $\pi$ -Elektron. Die Berechnung der Delokalisierungsenergien erfolgte händisch.

$z_i$  in Gl. (25) gibt an, wieviele  $\pi$ -Elektronen sich im lokalisierten Zustand am Atom  $i$  befinden.  $z_i = 1$  für diejenigen Atome, deren  $\pi$ -Elektronen im lokalisierten Zustand an einer Doppelbindung teilnehmen; für diejenigen

Atome, deren  $\pi$ -Elektronen im lokalisierten Zustand ein einsames Elektronenpaar bilden, ist  $z_i = 2$ . Es muß hier gesagt werden, daß es bei den von uns hier berechneten Verbindungen zwei verschiedene Arten von einsamen Elektronenpaaren gibt:

a) solche, die zum  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls gehören, also  $\pi$ -Elektronen sind und

b) solche, die nicht zum  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls gehören; diese befinden sich in einem Hybridisierungszustand, der dem  $sp^2$ -Hybridzustand nahekommt.

Zur ersteren Gruppe (a) gehören das einsame Elektronenpaar des an drei benachbarte Atome gebundenen Stickstoffs —  $\bar{N}$  — und eines der einsamen Elektronenpaare des an zwei benachbarte Atome gebundenen Oxy-Sauerstoffs —  $\bar{O}$  —. Zur zweiten Gruppe (b) gehören die einsamen Elektronenpaare des Oxo-Sauerstoffs =  $\bar{O}$ , das andere der beiden einsamen Elektronenpaare des Oxy-Sauerstoffs, sowie das einsame Elektronenpaar des an zwei benachbarte Atome gebundenen Stickstoffs =  $\bar{N}$  —.

Die Gln. (26) und (27) verstehen sich von selbst<sup>1</sup>. In Gl. (28) bedeuten  $E_n$  die Energie eines Elektrons eines einsamen Elektronenpaares und  $E_{\pi^*}$  die eines im Grundzustand unbesetzten MO. Wir haben nach Gl. (28) die  $n - \pi^*$ -Anregungsenergien für ein Elektron des einsamen Elektronenpaares des Oxo-sauerstoffes, das auf das niedrigste der im Grundzustand unbesetzten MO übergeht, händisch berechnet und haben hierbei in Anlehnung an die UV-Spektren die Energie des einsamen Elektronenpaares zu  $E_n = 0,830 \beta$  abgeschätzt. Wir haben somit die Energie der Elektronen des einsamen Elektronenpaares des Oxo-Sauerstoffs um  $0,37 \beta$  höher angesetzt als die Energie seines  $\pi$ -Elektrons (vgl. Tabelle 1). Dies erscheint uns im Hinblick darauf sinnvoll, daß sich das einsame Elektronenpaar ja in einem gewissen  $sp^3$ -Hybridisierungszustand befindet. Die berechneten  $n - \pi^*$ -Anregungsenergien werden in Tabelle 3 der 2. Mitt. dieser Reihe<sup>5</sup> mitgeteilt. Um uns von der Richtigkeit der Annahme, daß  $E_n = 0,83 \beta$  sei, zu überzeugen, haben wir nachträglich mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern die Energien der  $\pi$ -MO des Acetophenons berechnet und fanden die  $n - \pi^*$ -Anregungsenergie zu  $1,6084 \beta$ ; das entspricht bei Benützung der Äquivalenz  $1 \beta \approx 19600 \text{ cm}^{-1}$  einer Wellenlänge von  $\lambda = 317 \mu$ . Im Spektrum des in Alkohol gelösten Acetophenons fanden wir eine, dem  $n - \pi^*$ -Übergang zuzuschreibende Inflexion bei  $320 \mu$  ( $\epsilon \approx 110$ ), die sich im Spektrum des in Hexan gelösten Acetophenons zu einer breiten Bande mit dem Schwerpunkt bei  $325 \mu$  ( $\epsilon \approx 70$ ) separiert.

*Genauigkeit:* Mit Ausnahme der Auflösung des Polynoms und der Berechnung der  $q_i$  und der  $p_{ij}$  nach Gln. (25) und (26) werden alle Operationen im gleitenden Komma (8stellige Mantisse, 2stelliger Exponent) ausgeführt. Für die Berechnung der Wurzeln des Polynoms ist größere Genauigkeit nötig; sie werden im fixen Komma mit doppelter Genauigkeit (10 ganze Stellen, 10 Dezimalen) berechnet. Dadurch werden die Wurzeln hinreichend genau und hinreichend schnell gefunden. Die  $q_i$  und  $p_{ij}$  werden im fixen Komma

<sup>5</sup> Mh. Chem. **92**, 1131 (1961).

\* Bei der Umrechnung der  $\delta E_{k_1 - k_2}$  in Wellenlängen benutzten wir die Äquivalenz:  $1 \beta \approx 19600 \text{ cm}^{-1}$ .

(1 ganze Stelle, 9 Dezimalen) nach Gln. (25) und (26) berechnet. Die Größe der Rundungsfehler ist in erster Linie von der Zahl der Transformationen abhängig, die zur Kodiagonalisierung der Matrix  $A$  nach Gl. (11) nötig sind.

### III. Resultate und Diskussion

Von den Rechenergebnissen veröffentlichen wir hier nur die  $\pi$ -Nettoladungen  $q_i$ , die  $\pi$ -Bindungsordnungen  $p_{ij}$ , die Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergien  $E_\pi$  und die Delokalisierungsenergien  $E_D$  in Form von Moleküldiagrammen (Abb. 1 bis 6), sowie die Energiediagramme der von uns berechneten Verbindungen (Abb. 7). Die berechneten Wellenlängen der UV-Absorption (in  $m\mu$ ) für  $\pi$ - $\pi^*$ - und  $n$ - $\pi^*$ -Übergänge\* geben wir in Tabelle 2 und 3 der 2. Mitteilung dieser Reihe<sup>5</sup>. Von der Publikation der „primären Rechenergebnisse“ (Energieeigenwerte  $x_k$ ,  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregungsenergien und Koeffizienten der Linearkombinationen  $c_{ik}$ ) haben wir hier abgesehen; diese Zahlen stehen aber auf Anforderung zur Verfügung\*.

In den Moleküldiagrammen ist die betreffende Verbindung durch die übliche chemische Strukturformel dargestellt. C-Atome sind nicht besonders angegeben, sie folgen aus der Strichformel. Die H-Atome sind im allgemeinen fortgelassen; nur die an den heterocyclischen Stickstoff gebundenen H-Atome sind in Klammern () angegeben, um die Unterscheidung tautomerer Formen (Indol- und Isoindoltyp) zu ermöglichen. Ebenfalls in Klammern () sind Methylgruppen angegeben, da wir diese nach Gl. (1) bzw. (2) nur mit ihrem induktiven Effekt berücksichtigt, sie also vom eigentlichen  $\pi$ -Elektronensystem ausgeschlossen haben.  $\pi$ -Bindungen sind nicht durch Valenzstriche angedeutet, vielmehr stehen entlang der die  $\sigma$ -Bindungen repräsentierenden Bindungsstrichen die  $\pi$ -Bindungsordnungen  $p_{ij}$ . Bei jedem Atom ist seine  $\pi$ -Nettoladung  $q_i$  vermerkt.  $E_\pi$  und  $E_D$  in Einheiten von  $\beta$ , die systematische Bezeichnung der Verbindung und eine laufende römische Strukturnummer vervollständigen das Moleküldiagramm.

Wegen der großen Zahl der Moleküldiagramme, haben wir diese zu Gruppen zusammengefaßt:

Abb. 1 vereinigt die Moleküldiagramme des Indenylanions mit denen einiger Indole und Isoindols. Die  $\pi$ -Elektronenstruktur des Indenylanions (I) haben wir berechnet, weil I mit den Benzazolen iso- $\pi$ -elektronisch ist.

Abb. 2 gibt die Moleküldiagramme einiger einfacher Indazole wieder.

Abb. 3 enthält die Moleküldiagramme einiger mehrfach substituierter Indazole.

Abb. 4 gibt die Strukturformeln einiger N-Acetyl-acetoxy-indazole wieder. Bei den in der Abb. 4 dargestellten Verbindungen XVII bis XX

\* Anforderungen sind zu richten an: O. E. Polansky, Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Wien IX., Währingerstr. 38, Österreich.

sind die Koeffizienten der Linearkombinationen  $c_{ik}$  infolge der zu ihrer Berechnung notwendigen großen Anzahl von Transformationen mit größeren Rundungsfehlern behaftet, so daß wir bei diesen Verbindungen von der Mitteilung des Moleküldiagrammes Abstand nehmen wollen.

Abb. 5 faßt die Moleküldiagramme der berechneten Benzimidazole zusammen.

Abb. 6 enthält die Moleküldiagramme der berechneten Benztriazole.

Eine Auswertung der Moleküldiagramme bezüglich der Reaktivität der Benzazole ist zur Zeit noch im Gange.

In Abb. 7 geben wir die Energiediagramme aller hier berechneten Verbindungen I bis XXIX. In diesem Diagramm sind die den  $\pi$ -MO entsprechenden Energieniveaus mit einem Index  $k'$  bezeichnet, der so gewählt ist, daß das oberste der im Grundzustand besetzten MO den Index  $k' = 0$ , die darunter liegenden  $\pi$ -MO der Reihe nach die Indices  $k' = -1, -2, \dots$  usw. und die darüber liegenden, im Grundzustand unbesetzten,  $\pi$ -MO der Reihe nach die Indices  $k' = 1, 2, \dots$  usw. erhalten. Punktierter Linien verbinden diejenigen Energieniveaus, deren MO den gleichen Habitus der  $\pi$ -Elektronenverteilung innerhalb des Benzazolgerüstes haben.

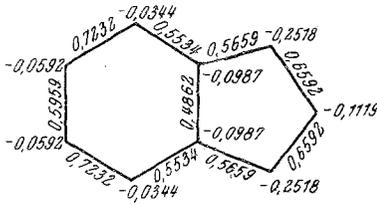
Wie Abb. 7 zeigt, besitzen alle mit einem bestimmten  $k'$  bezeichneten  $\pi$ -MO dann denselben Habitus der  $\pi$ -Elektronenverteilung innerhalb des Benzazolgerüstes, wenn dieses  $k'$  der Bedingung

$$-3 \leq k' \leq +3 \quad (30)$$

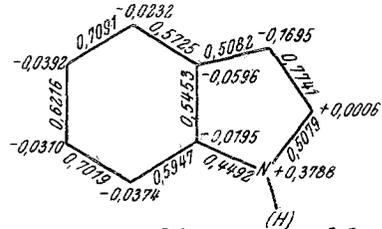
genügt.  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregungsenergien  $\delta E_{k_1-k_2}$  verschiedener Moleküle, die durch ein bestimmtes Indexpaar  $k'_1$  und  $k'_2$  gekennzeichnet sind, gehören also dann zu einem bestimmten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangstypus, wenn sowohl  $k'_1$  als auch  $k'_2$  der Bedingung (30) genügen.

Die  $\pi$ -Elektronenniveaus des als iso- $\pi$ -elektronische Modells substanz dienenden Indenylanions (I) sind in den Stammkörpern der Benzazole [Indol (II), Indazol (VI), Isoindazol (IX), Benzimidazol (XXI), Benztriazol (XXIV), Isobenztriazol (XXVII) und Isoindol (V)] und in deren N-Methylderivaten (in der Reihenfolge der Stammkörper: III, VII, X, XXII, XXV und XXVIII; das N-Methyl-isoindol wurde nicht berechnet) so verschoben, wie es auf Grund der M- und I-Effekte der eingebauten Stickstoffatome und Methylgruppen zu erwarten ist.

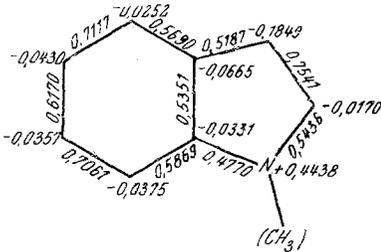
Der Einbau einer Hydroxygruppe (XII, XIII, XV) vergrößert das  $\pi$ -Elektronensystem, als dessen Folge ein zusätzliches  $\pi$ -MO auftritt: das Niveau  $k' = -3$  spaltet in diesen Verbindungen zu den Niveaus  $k' = -3$  und  $-4$  auf. Diese Aufspaltung kann auch so verstanden werden: Von den Energieniveaus der  $\pi$ -Elektronen des Indazols (VI) liegt das mit  $k' = -3$  bezeichnete dem  $\pi$ -Elektronenniveau des Oxy-



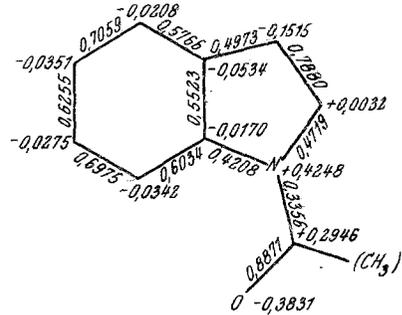
$E_{\pi} = 12,1707 [\beta]$     $E_D = 4,1707 [\beta]$   
*Indenyl-anion I*



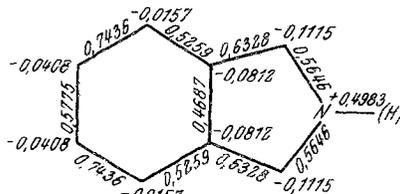
$E_{\pi} = 13,3989 [\beta]$     $E_D = 3,3989 [\beta]$   
*Indol II*



$E_{\pi} = 13,0015 [\beta]$     $E_D = 3,5015 [\beta]$   
*1-Methyl-indol III*



$E_{\pi} = 12,9815 [\beta]$     $E_D = 3,7098 [\beta]$   
*1-Acetyl-indol IV*

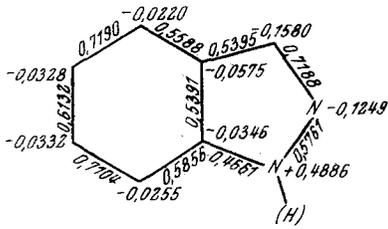


$E_{\pi} = 13,2355 [\beta]$     $E_D = 3,2355 [\beta]$   
*Isoindol V*

Abb. 1

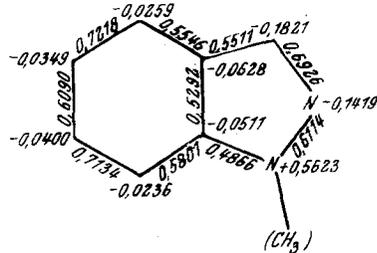
sauerstoffes (Tab. 1:  $\alpha + 2\beta$ ) am nächsten und koppelt daher perfekter mit diesem als alle anderen  $\pi$ -MO des Indazols<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> C. A. Coulson, „Valence“, Clarendon Press, Oxford 1952, S. 66.



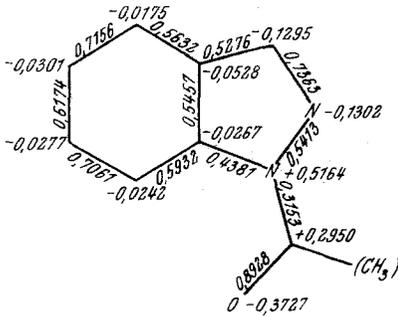
$$E_{\pi} = 14,1516 [\beta] \quad E_D = 3,7120 [\beta]$$

Indazol VII



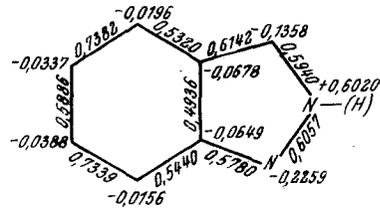
$$E_{\pi} = 13,7828 [\beta] \quad E_D = 3,8432 [\beta]$$

1-Methyl-indazol VII



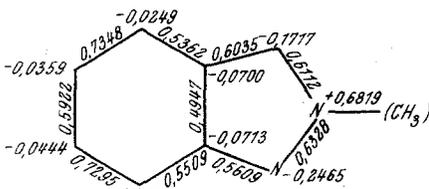
$$E_{\pi} = 19,7138 [\beta] \quad E_D = 4,0025 [\beta]$$

1-Acetyl-indazol VIII



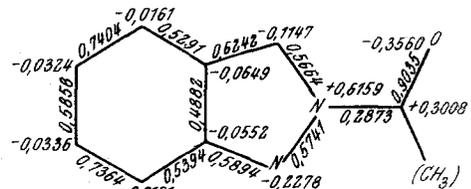
$$E_{\pi} = 14,0565 [\beta] \quad E_D = 3,6169 [\beta]$$

2-H-Indazol IX



$$E_{\pi} = 13,7168 [\beta] \quad E_D = 3,7772 [\beta]$$

2-Methyl-indazol X

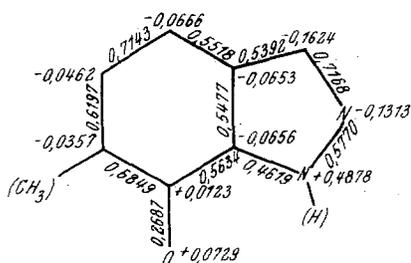


$$E_{\pi} = 19,5917 [\beta] \quad E_D = 3,8804 [\beta]$$

2-Acetyl-indazol XI

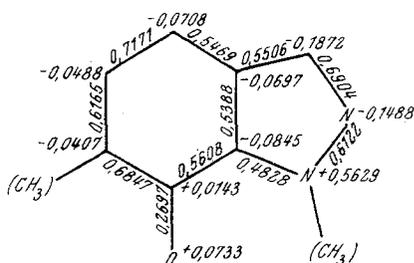
Abb. 2

Durch den Einbau einer Acetylgruppe wird das  $\pi$ -Elektronensystem um zwei Zentren vergrößert; demgemäß vermehrt sich die Zahl der  $\pi$ -MO um je 2  $\pi$ -MO je Acetylgruppe. In den N-Acetylverbindungen



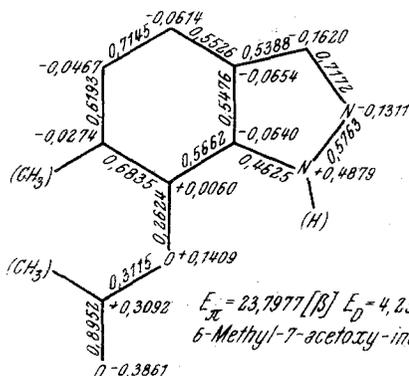
$$E_{\pi} = 18,2389 [\beta] \quad E_D = 3,9437 [\beta]$$

6-Methyl-7-hydroxy-indazol XII



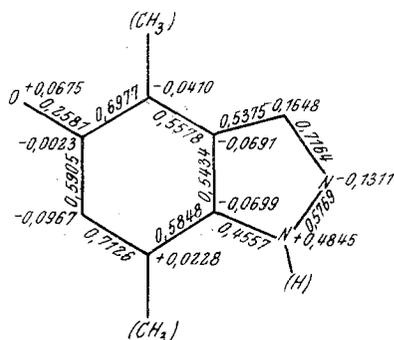
$$E_{\pi} = 17,8699 [\beta] \quad E_D = 4,0747 [\beta]$$

1,6-Dimethyl-7-hydroxy-indazol XIII



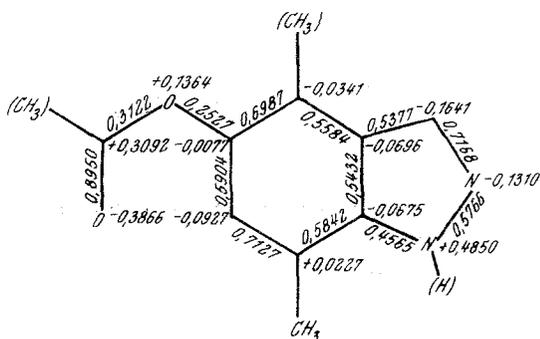
$$E_{\pi} = 23,7977 [\beta] \quad E_D = 4,2308 [\beta]$$

6-Methyl-7-acetoxy-indazol XIV



$$E_{\pi} = 18,9805 [\beta] \quad E_D = 3,9297 [\beta]$$

4,7-Dimethyl-5-hydroxy-indazol XV



$$E_{\pi} = 23,6399 [\beta] \quad E_D = 4,2174 [\beta]$$

4,7-Dimethyl-5-acetoxy-indazol XVI

Abb. 3

IV, VIII, XI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXIII, XXVI und XXIX spalten dementsprechend die mit  $k' = -4$  bzw.  $+3$  bezeichneten Niveaus

der Stammkörper auf. Nach dem Kopplungsprinzip<sup>6</sup> kann diese Aufspaltung als perfektere Kopplung dieser  $\pi$ -MO der Benzazolstammkörper mit  $\pi$ -MO der Acetylgruppe verstanden werden, da ihre Eigenwerte den Eigenwerten der  $\pi$ -MO der Acetylgruppe, die wir unter Benützung der Parameter der Tabelle 1 zu

$$\begin{aligned} x_1 &= -2,6358 \\ x_2 &= +1,5858 \end{aligned} \quad (31)$$

berechnet haben, am nächsten liegen. Die Kopplungsverhältnisse in den O-Acetylverbindungen XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX und XX unterscheiden sich von denen in den N-Acetylverbindungen insofern, als die

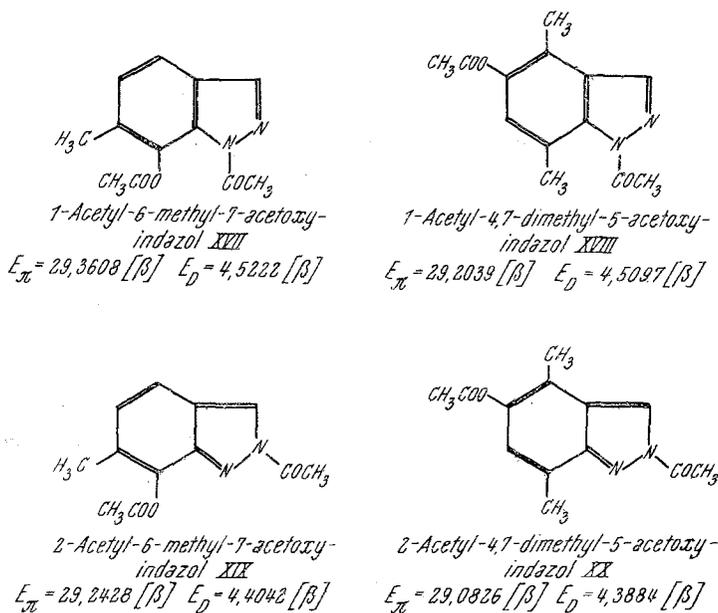


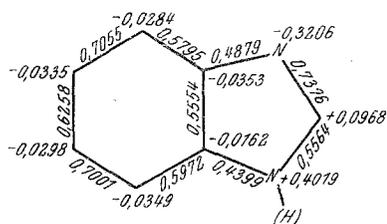
Abb. 4

$\pi$ -MO der Acetylgruppe vorerst mit dem  $\pi$ -AO des Oxygens zu den  $\pi$ -MO der Acetoxygruppe koppeln, deren Eigenwerte wir unter Benützung der Parameter der Tabelle 1 zu

$$\begin{aligned} x_1 &= -2,9623 \\ x_2 &= -1,8193 \\ x_3 &= +1,7315 \end{aligned} \quad (32)$$

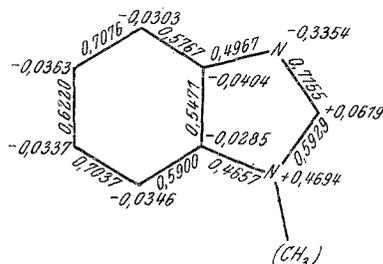
berechnet haben. Von diesen drei  $\pi$ -MO koppeln die beiden ersten ( $x_1$  und  $x_2$ ) recht gut mit den beiden tiefsten  $\pi$ -MO der Benzazolstammkörper ( $k' = -4$  und  $-3$ ), so daß diese dementsprechend aufspalten, während das dritte  $\pi$ -MO ( $x_3$ ), dessen Energie zwischen den Energien der

mit  $k' = +3$  bzw.  $+4$  bezeichneten  $\pi$ -MO der Benzazolstammkörper liegt, aus diesem Grunde<sup>6</sup> praktisch überhaupt mit keinem von diesen koppeln kann. Tatsächlich tritt auch in allen von uns hier berechneten O-Acetylderivaten bei etwa  $(\alpha + 1,75 \beta)$  ein  $\pi$ -MO auf ( $k' = 4$  in Abb. 1, XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX und XX), dessen Ladungswolke nahezu



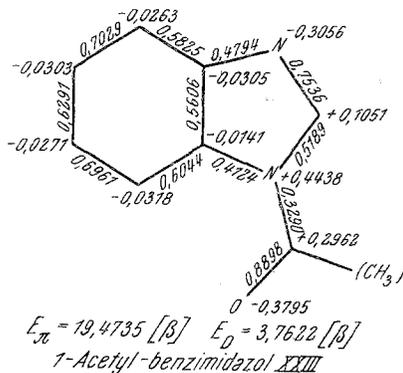
$$E_{\pi} = 13,8975 [\beta] \quad E_D = 3,4579 [\beta]$$

Benzimidazol XXI



$$E_{\pi} = 13,5062 [\beta] \quad E_D = 3,5666 [\beta]$$

1-Methyl-benzimidazol XXII



$$E_{\pi} = 13,4735 [\beta] \quad E_D = 3,7622 [\beta]$$

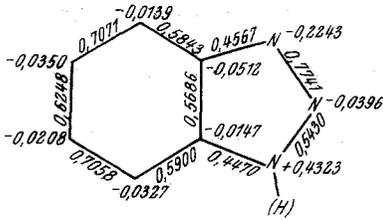
1-Acetyl-benzimidazol XXIII

Abb. 5

vollständig im Raum der Acetoxygruppe CH<sub>3</sub>COO— lokalisiert ist und das daher auch mit keinem der  $\pi$ -MO der Benzazolstammkörper in Bezug gebracht werden kann.

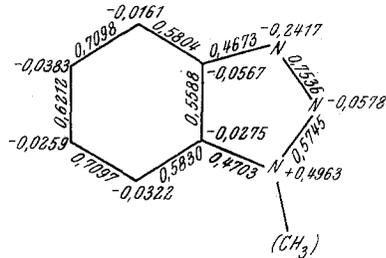
Die hauptsächlichsten Gründe für das unterschiedliche Koppeln der Acetylgruppe in den N- bzw. in den O-Acetylverbindungen sehen wir in folgendem:

(1) Durch seine höhere Kernladung (+8) — dieser entsprechend ist das Coulombintegral mit  $(\alpha + 2 \beta)$  tiefer angesetzt — besitzt der Oxy-Sauerstoff eine größere Elektronenattraktion als der substituierte Ring-



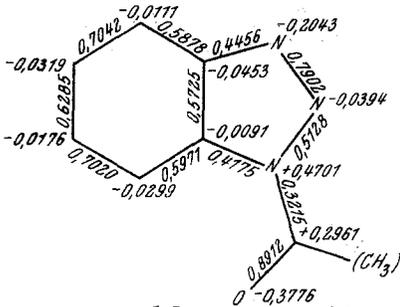
$$E_\pi = 15,3782 [\beta] \quad E_\sigma = 3,5782 [\beta]$$

Benzotriazol XXIV



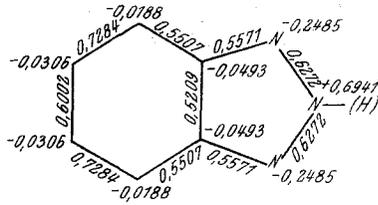
$$E_\pi = 14,9941 [\beta] \quad E_\sigma = 3,6941 [\beta]$$

1-Methyl-benzotriazol XXV



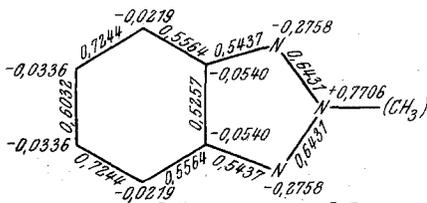
$$E_\pi = 20,9463 [\beta] \quad E_\sigma = 3,8752 [\beta]$$

1-Acetyl-benzotriazol XXVI



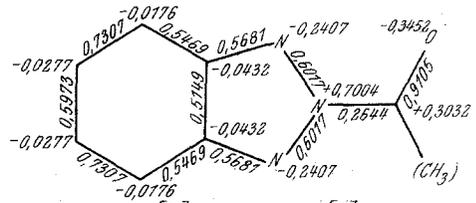
$$E_\pi = 14,9021 [\beta] \quad E_\sigma = 4,0229 [\beta]$$

2-H-Benzotriazol XXVII



$$E_\pi = 14,5850 [\beta] \quad E_\sigma = 4,2058 [\beta]$$

2-Methyl-benzotriazol XXVIII



$$E_\pi = 20,4755 [\beta] \quad E_\sigma = 4,2646 [\beta]$$

2-Acetyl-benzotriazol XXIX

6

Stickstoff, was den Abfluß von  $\pi$ -Elektronen über das Oxy-Sauerstoffatom in den Ring drosselt.

(2) Die  $\pi$ -Elektronen des substituierten Ring-Stickstoffes gehören zu dem durch Delocalisierung besonders stabilisierten  $\pi$ -Elektronen-Ring-

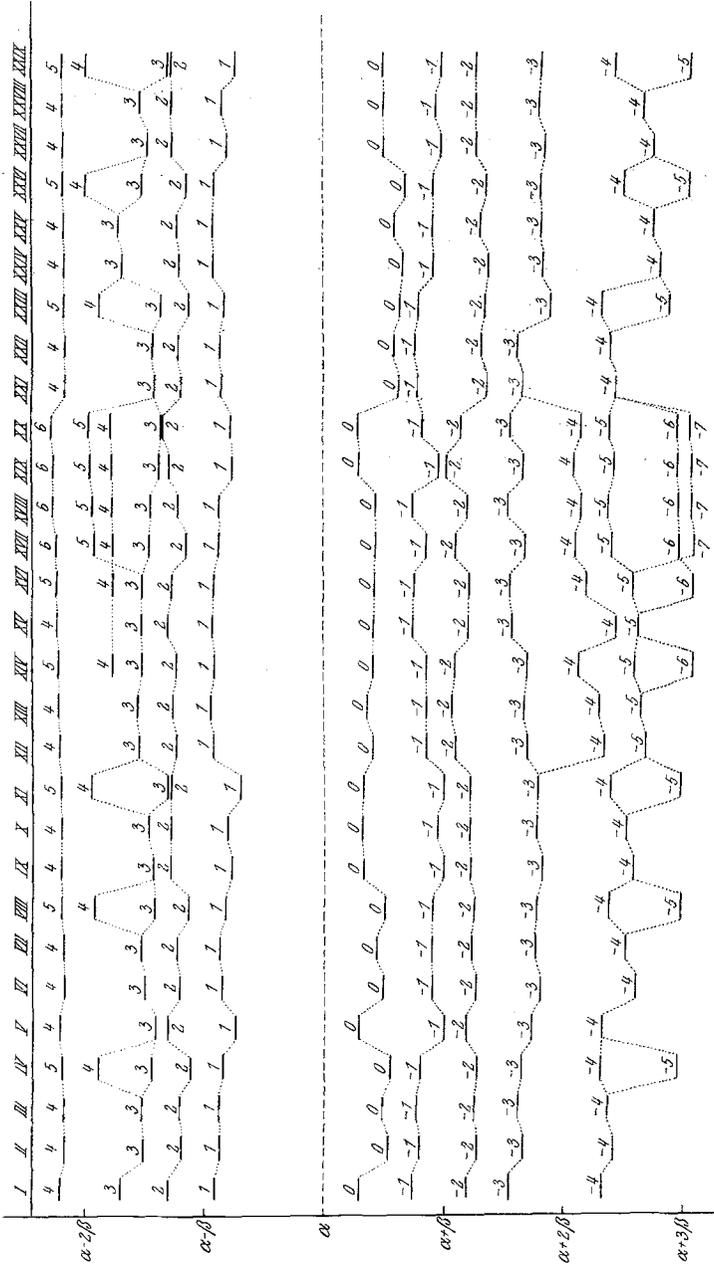


Abb. 7. Energiediagramme der berechneten Verbindungen

system; ihre Kopplung mit den  $\pi$ -MO der Acetylgruppe zu einem Acetamidsystem  $\text{CH}_3\text{CON} <$  würde dieses Ringsystem zusammenbrechen lassen und seine energetische Stabilisierung beeinträchtigen, während die Ausbildung einer Acetoxygruppierung  $\text{CH}_3\text{COO}$ — außerhalb des Ringes erfolgt und daher das Ringsystem nicht so tiefgreifend beeinflusst.

Wir danken den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, den Herren Prof. Dr. *F. Wessely* und Prof. Dr. *H. Nowotny*, daß sie die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben. Dem Vorstand des Statistischen Instituts der Universität, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, danken wir auch an dieser Stelle, daß wir den Elektronencomputer Datatron benutzen konnten. Herrn Dr. *J. Roppert* (Statistisches Institut der Universität) danken wir zahlreiche wertvolle Hinweise bei der Erstellung und Testung des Computerprogrammes. Schließlich dankt der eine von uns (*O. E. P.*) dem Theodor-Körner-Stiftungsfond und der andere von uns (*G. D.*) dem Verein Österreichischer Chemiker für finanzielle Beihilfen.