

# Bestimmung der HMO-Parameter von Nitrogruppen aus den UV-Absorptionsspektren von Nitroaromaten

Von

P. Schuster und O. E. Polansky

Aus der Lehrkanzel für Theoretische Organische Chemie der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1966)

Unter Benutzung der experimentellen Werte der  $K$ -Banden von Nitro-,  $m$ - und  $p$ -Dinitro- und  $sym$ -Trinitrobenzol wurden die Parameter der Resonanzintegrale der Nitrogruppe zu  $\rho_{CN} = 1,1$  und  $\rho_{NO} = 1,6$  bestimmt, die Parameter der Coulombintegrale auf Grund von Plausibilitätsbetrachtungen zu  $\omega_O = 1,5$ ,  $\omega_N = 1,8$  und  $\omega_C = 0,25$  abgeschätzt. Die UV-Spektren der vier genannten Verbindungen wurden in Cyclohexan vermessen.

Die erhaltenen Parameter werden zur Berechnung der Moleküldiagramme und Energieniveaus der vier Strukturen benutzt. Die Rechendaten stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, vor allem dann, wenn den weiterreichenden induktiven Effekten der Nitrogruppe in geeigneter Weise Rechnung getragen wird.

Using the experimental values for the  $K$  bands of nitro-,  $m$ - and  $p$ -dinitro- and  $sym$ -trinitrobenzene, the parameters of the resonance integrals of the nitro group were calculated to be  $\rho_{CN} = 1,1$  and  $\rho_{NO} = 1,6$ , and the parameters of the Coulomb integrals estimated as  $\omega_O = 1,5$ ,  $\omega_N = 1,8$  and  $\omega_C = 0,25$  on the basis of plausibility considerations. The UV-spectra of the above compounds were measured in cyclohexane.

The parameters obtained are used to calculate the molecular diagrams and energy levels. The calculated data are in good agreement with the experimental findings, above all when the more extensive inductive effects of the nitro group are suitably taken into account.

Um den Einfluß von Nitrogruppen auf verschiedene  $\pi$ -Elektronensysteme im Rahmen der *Hückel*methode erfassen zu können, wurden Parameter für die Heteroatome und die einzelnen Bindungen der Nitrogruppe bestimmt. Es wurde dabei gemäß einer von uns früher beschrie-

benen Methode<sup>1-3</sup> vorgegangen, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die Anregungsenergie eines  $\pi$ -Elektronenüberganges als Funktion der zu bestimmenden Parameter entwickelt und mit dem experimentellen Wert verglichen wird. Während bei der Bestimmung der Parameter der Nitrilgruppe<sup>3</sup> die UV-Absorption bloß als Funktion *eines* variablen Resonanzintegrals zu entwickeln war, traten hier zwei variable Resonanzintegrale, nämlich  $\beta_{\text{CN}}$  und  $\beta_{\text{NO}}$  auf, welche die UV-Absorption der Nitrobenzole stark beeinflussen. Wie in der genannten Arbeit<sup>3</sup> war es auch hier erforderlich, die Coulombintegrale mit Hilfe von Plausibilitätsbetrachtungen auf Grund des elektronischen Aufbaues der Nitrogruppe abzuschätzen.

Als Modellverbindungen wurden Nitrobenzol (**1**), m- und p-Dinitrobenzol (**2** bzw. **3**) sowie sym-Trinitrobenzol (**4**) gewählt, weil man für diese Verbindungen in Lösung eine koplanare Anordnung von Phenylring und Nitrogruppen annehmen kann. Die berechneten Elektronenanregungsenergien wurden mit den UV-Absorptionskurven der genannten Verbindungen in Cyclohexan verglichen.

Die auf diese Weise erhaltenen Parameter stimmen sehr gut mit den aus Elektronenspinresonanzdaten berechneten Werten von *Rieger* und *Fraenkel*<sup>4</sup> überein.

## 1. Elektronischer Aufbau der Nitrogruppe und Abschätzung der Coulombintegrale

Für die Nitrogruppe wurden die in Abb. 1 angeführten Hybridisierungsverhältnisse angenommen. Das Kohlenstoffatom ist  $sp^2$ -hybridisiert und beteiligt sich mit einem Elektron im  $2p_x$ -AO am  $\pi$ -Elektronensystem der Nitrogruppe. Am Stickstoffatom werden die  $\sigma$ -Bindungen von drei Hybridorbitalen aus der  $2s$ -, der  $2p_y$ - und der  $2p_z$ -Atomfunktion gebildet. Die beiden zu den Sauerstoffatomen weisenden Hybridfunktionen sind äquivalent. Das  $2p_x$ -AO des Stickstoffs nimmt mit zwei Elektronen am  $\pi$ -Elektronensystem der Nitrogruppe teil.

Die beiden Sauerstoffatome knüpfen die Bindungen zum Stickstoffatom mit einer Hybridfunktion aus der  $2s$ - und einer in Richtung der NO-Bindung weisenden  $2p$ -Atomfunktion. Nach *Jaffé* und *Orchin*<sup>5</sup> sind die beiden einsamen Elektronenpaare nicht äquivalent. Der Aufenthaltsraum des einen einsamen Elektronenpaares besitzt dieselbe Richtung wie die NO-Bindung und ist zu der diese Bindung knüpfenden Sauerstoff-

<sup>1</sup> O. E. Polansky, Mh. Chem. **94**, 39 (1963).

<sup>2</sup> O. E. Polansky, Mh. Chem. **94**, 43 (1963).

<sup>3</sup> O. E. Polansky und M. Grassberger, Mh. Chem. **94**, 647 (1963).

<sup>4</sup> P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, J. Chem. Physics **39**, 609 (1947).

<sup>5</sup> H. H. Jaffé und M. Orchin, „Theory and Applic. of Ultraviolet Spectra“, New York 1962, p. 182.

Hybridfunktion orthogonal. Das zweite einsame Elektronenpaar befindet sich in einem  $2p$ -Atomorbital in der  $yz$ -Ebene senkrecht zur  $NO$ -Bindung. Am  $\pi$ -Elektronensystem der Nitrogruppe nehmen beide Sauerstoffatome mit je einem Elektron im  $2p_x$ -AO teil.

Für die Rechnungen wurde Koplanarität zwischen dem aromatischen Ringsystem und den Nitrogruppen angenommen. Dies dürfte für die in Lösung befindlichen Molekeln auch weitgehend richtig sein. Röntgenbeugungsaufnahmen der Verbindungen **2** und **3** im kristallisierten Zustand<sup>6, 7</sup> ergaben Winkel von etwa  $10^\circ$  zwischen den Ebenen der Nitrogruppen und dem aromatischen Ringsystem. Eine Röntgenbeugungsaufnahme von **1** bei  $-30^\circ\text{C}$

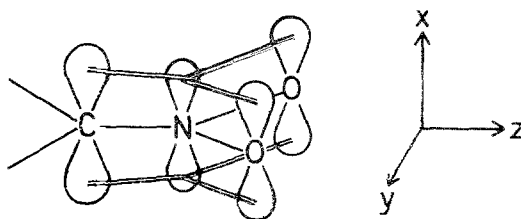


Abb. 1. Elektronischer Aufbau der Nitrogruppe

als Kristall<sup>8</sup> aus jüngerer Zeit läßt jedoch keinerlei Abweichungen von der Koplanarität erkennen.

Zur Beschreibung der Nitrogruppe (Abb. 1) im Rahmen der HMO-Methode sind insgesamt fünf Parameter, u. zw. drei Coulombintegrale  $\alpha_C$ ,  $\alpha_N$  und  $\alpha_O$ , und zwei Resonanzintegrale  $\beta_{CN}$  und  $\beta_{NO}$  erforderlich, die wir in üblicher Weise durch

$$\alpha_x = \alpha_C + \omega_x \cdot \beta \quad (1)$$

$$\beta_{xy} = \rho_{xy} \cdot \beta \quad (2)$$

mit  $\beta = \beta_{CC,r} = 1,40 \text{ \AA}$  darstellen.

Da die Zahl der Modellsubstanzen infolge des Raumbedarfes der Nitrogruppe — zwei Nitrogruppen in *o*-Stellungen am Benzolring können keine koplanare Lage mit dem aromatischen Ringsystem einnehmen — auf die vier erwähnten Verbindungen (**1–4**) beschränkt ist, konnten nicht alle fünf Parameter aus den UV-Absorptionsspektren ermittelt werden. Nach früheren Erfahrungen<sup>3</sup> ändern sich aber die berechneten Anregungsenergien stärker mit den Resonanzintegralen als den Coulombintegralen. Aus diesem Grund wurden die drei Coulombintegrale ( $\alpha_C$ ,  $\alpha_N$  und  $\alpha_O$ ) abgeschätzt und die Anregungsenergien als Funktionen der Parameter  $\rho_{CN}$  und  $\rho_{NO}$  berechnet.

<sup>6</sup> N. W. Gregory und E. N. Lassetre, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 102 (1947).

<sup>7</sup> S. C. Abrahams, Acta Crystallogr. [Kopenhagen] **3**, 194 (1950).


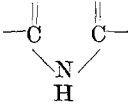
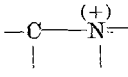
<sup>8</sup> J. Trotter, Tetrahedron [London] **8**, 13 (1960).

Den oben beschriebenen Hybridisierungsverhältnissen entsprechend, sollte der Stickstoff der Nitrogruppe mit einem Pyrrolstickstoff vergleichbar sein. Infolge der elektronensaugenden Wirkung der beiden Sauerstoffatome muß aber das Coulombintegral am Stickstoff entsprechend größer angenommen werden. Wir wählten für den Parameter  $\omega_N = 1,8$  in Anlehnung an den von *A.* und *B. Pullman*<sup>9</sup> für Pyrrolstickstoffe verwendeten Wert von  $\omega_N = 1,0$ . Die Sauerstoffatome sind in einer ähnlichen Situation wie Carbonylsauerstoffe. Wegen der Nachbarschaft zum Stickstoff erhöhten wir aber den von *A.* und *B. Pullman* für den Carbonyl-Sauerstoff gewählten Wert von  $\omega_O = 1,2$  auf  $\omega_O = 1,5$ . Für Kohlenstoffatome, die einen quartärisierten Pyridinstickstoff ( $\omega_N = 2,0$ ) benachbart sind, verwenden *A.* und *B. Pullman* einen Wert von  $\omega_C = 0,3$ . Dem von uns gewählten Wert ( $\omega_N = 1,8$ ) entsprechend erniedrigten wir den Parameter für das Nachbarkohlenstoffatom auf  $\omega_C = 0,25$ .

Alle diese Abschätzungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Parameter der Nitrogruppe

## Coulombintegrale

Abschätzung		Referenz		
		Struktur	Parameter	Lit.
$\omega_O$	1,5		1,2	9
$\omega_N$	1,8		1,0	9
$\omega_C$	0,25		0,3	9

## Resonanzintegrale

Berechnung aus UV-Absorptionsspektren (vgl. Text)	
$\rho_{CN}$	1,1
$\rho_{NO}$	1,6

## 2. Entwicklung der MO-Energien $\epsilon_k$ als Funktionen $\rho_{CN}$ und $\rho_{NO}$

Um eine möglichst günstige Faktorisierung der Säkular determinanten zu erzielen, wurde die Symmetrie der Strukturen 1—4 gruppentheoretisch

<sup>9</sup> *B.* und *A. Pullman*, „Results of Quantum Mech. Calcul. of the Electr. Struct. of Biochemicals“, Vol. 1, p. VI, Paris 1960.

ausgenutzt. Zu diesem Zweck war es notwendig, Koordinatenachsen für die einzelnen Strukturen zu wählen, da die Nomenklatur der Repräsentationen von dem gewählten Koordinatensystem abhängt. Dabei legten wir gemäß einer gruppentheoretischen Konvention<sup>10</sup> für die von den zweidimensionalen Drehgruppen  $\mathfrak{C}_n$  ableitbaren Gruppen immer die Achse höchster Zähligkeit ( $\mathfrak{C}_n$ ) als  $z$ -Achse fest. Gibt es in einer Gruppe mehrere Achsen gleicher, höchster Zähligkeit — z. B. in  $\mathfrak{D}_2$  oder  $\mathfrak{D}_{2h}$  — so erfolgte die Wahl so, daß das  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls in der  $xy$ -Ebene zu liegen kommt.

Für jede irreduzible Repräsentation erhält man eine Säkulardeterminante. Einige Säkulardeterminanten und damit auch ihre Eigenwerte sind von den zu bestimmenden Parametern  $\rho_{NO}$  und  $\rho_{CN}$  unabhängig (Tab. 2 a).

Tabelle 2a. Von  $\rho_{CN}$  und  $\rho_{NO}$  unabhängige Eigenwerte der Eigenfunktionen von **1**, **3** und **4**

Struktur	Symmetrie	irr. Rep.	Eigenwerte ( $\beta$ )
<b>1</b>	$\mathfrak{C}_{2v}$	$A_2$	$\varepsilon_1 = -\omega_0$ $\varepsilon_2 = -1$ $\varepsilon_3 = +1$
<b>3</b>	$\mathfrak{D}_{2h}$	$B_{3g}$ $A_u$	$\varepsilon_1 = -\omega_0$ $\varepsilon_2 = -1$ $\varepsilon_1 = -\omega_0$ $\varepsilon_2 = +1$
<b>4</b>	$\mathfrak{D}_{3h}$	$A_1''$	$\varepsilon = -\omega_0$

Tabelle 2b. Koeffizienten der Polynome  $P(x)$  und  $Q(x)$  in den einzelnen irreduziblen Repräsentationen

Struktur	Symmetriegruppe	irr. Rep.	$P(x)$			$Q(x)$			
			$a_0$	$a_1$	$a_2$	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
<b>1</b>	$\mathfrak{C}_{2v}$	$B_1$	-4	0	2	0	-3	0	1
<b>2</b>	$\mathfrak{C}_{2v}$	$B_1$	-4	0	3	0	-2	0	1
		$A_2$	1	0	0	0	1	0	0
<b>3</b>	$\mathfrak{D}_{2h}$	$B_{1u}$	2	0	0	1	1	0	0
		$B_{2g}$	2	0	0	-1	1	0	0
<b>4</b>	$\mathfrak{D}_{3h}$	$A_2''$	4	0	0	0	1	0	0
		$E''$	1	0	0	0	1	0	0

<sup>10</sup> E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, „Molec. Vibrations“, 1. Aufl., McGraw Hill, 1955, p. 322.

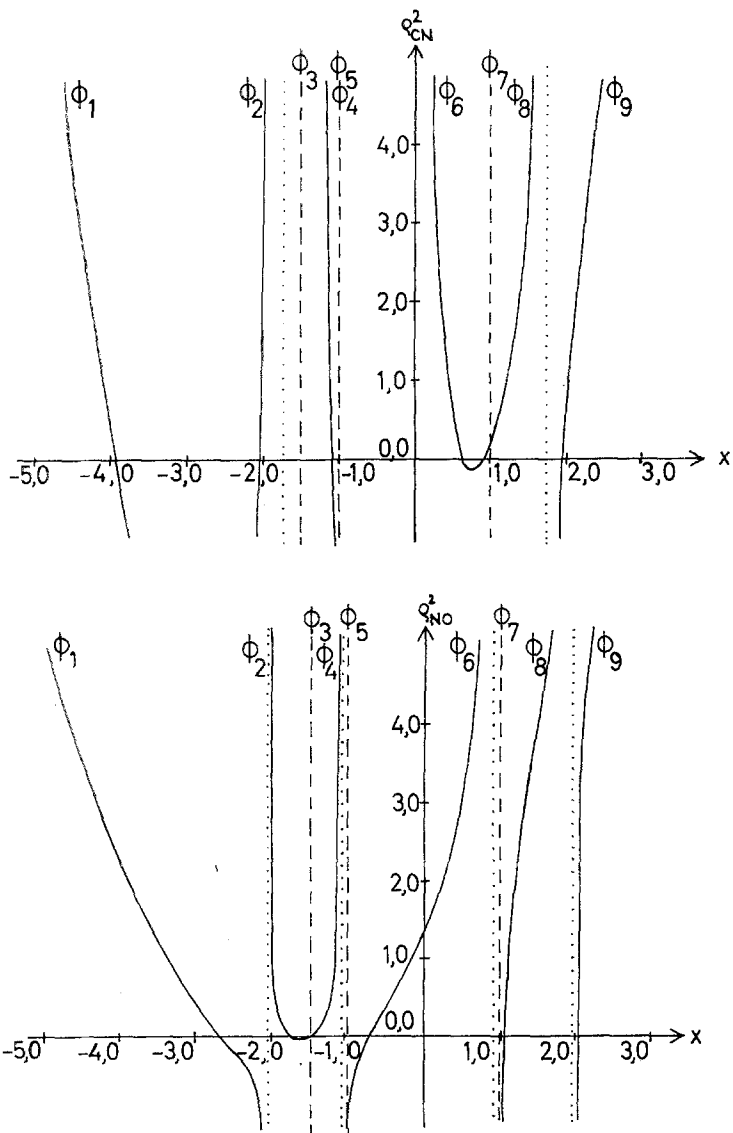


Abb. 2. Molekülorbitale in Nitrobenzol (1) als Funktionen der Parameter  $\rho_{CN}$  und  $\rho_{NO}$  ( $\omega_N = 1,8$ ,  $\omega_O = 1,5$  und  $\omega_C = 0,25$ )

— — — — —  $B_1$ -Rep.      — — — — —  $A_2$ -Rep.

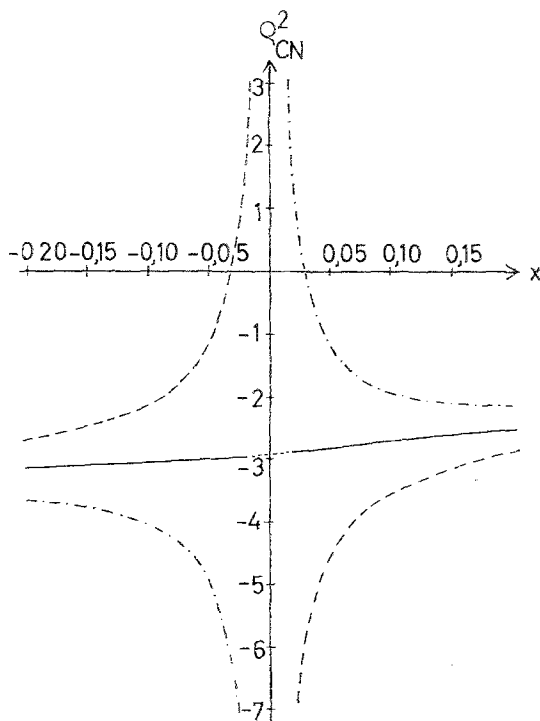
..... Asymptoten

Die Säkulargleichungen aller anderen irreduziblen Repräsentation ließen sich, gegebenenfalls nach Abspaltung der von  $\rho_{CN}$  und  $\rho_{NO}$  unabhängigen Wurzeln  $x = -\omega_O$ , nach  $\rho_{NO}^2$

$$\rho_{\text{NO}}^2 = \frac{(x + \omega_0) \cdot \{[(x + \omega_C) \cdot Q(x) - P(x)] \cdot (x + \omega_N) - \rho_{\text{CN}}^2 \cdot Q(x)\}}{2 \cdot [(x + \omega_C) \cdot Q(x) - P(x)]} \quad (3)$$

bzw.  $\rho_{\text{CN}}^2$ 

$$\rho_{\text{CN}}^2 = (x + \omega_N) \cdot (x + \omega_C) - \frac{(x + \omega_N) \cdot (x + \omega_0) \cdot P(x) + 2 \rho_{\text{NO}}^2 [(x + \omega_C) \cdot Q(x) - P(x)]}{(x + \omega_0) \cdot Q(x)} \quad (4)$$

Abb. 3. Tiefstes unbesetztes Molekülorbital in Nitrobenzol (1) bei verschiedenen Werten von  $\rho_{\text{NO}}^2$ 

$$\begin{array}{ll} \text{---} & \rho_{\text{NO}}^2 = 1,35 \\ \text{---} & \rho_{\text{NO}}^2 = 1,30 \\ \text{- . . . -} & \rho_{\text{NO}}^2 = 1,40 \end{array}$$

auflösen. Darin stellen  $P(x)$  und  $Q(x)$  Polynome in

$$x = (\alpha - \varepsilon)/\beta \quad (5)$$

dar. In Tab. 2 b sind die Koeffizienten dieser Polynome entsprechend Gl. (6) zusammengestellt.

$$P(x) = \sum_n \alpha_n \cdot x^n \quad Q(x) = \sum_m b_m \cdot x^m \quad (6)$$

Die Entwicklung der Orbitalenergien als Funktionen von  $\rho_{\text{NO}}$  und  $\rho_{\text{CN}}$  entspricht Energieflächen im  $\varepsilon, \rho_{\text{NO}}, \rho_{\text{CN}}$ -Raum. Schnitte senkrecht

zur  $\rho_{\text{NO}}$ - bzw.  $\rho_{\text{CN}}$ -Achse sind in einem zweidimensionalen  $\varepsilon/\rho_{\text{NO}}$ - bzw.  $\varepsilon/\rho_{\text{CN}}$ -Koordinatensystem darstellbar. Als Maß für  $\varepsilon$  kann nach (5) auch  $x$  verwendet werden. Zur Orientierung wurde nun der Funktionsverlauf  $\rho_{\text{NO}} = f(x)$  für konstantes  $\rho_{\text{CN}}$  ( $\rho_{\text{CN}}^2 = 1,3$ ) und  $\rho_{\text{CN}} = f(x)$  für konstantes  $\rho_{\text{NO}}$  ( $\rho_{\text{NO}}^2 = 2,6$ ) berechnet. Als Beispiel ist der Funktionsverlauf für Nitrobenzol (1) in Abb. 2 angegeben.

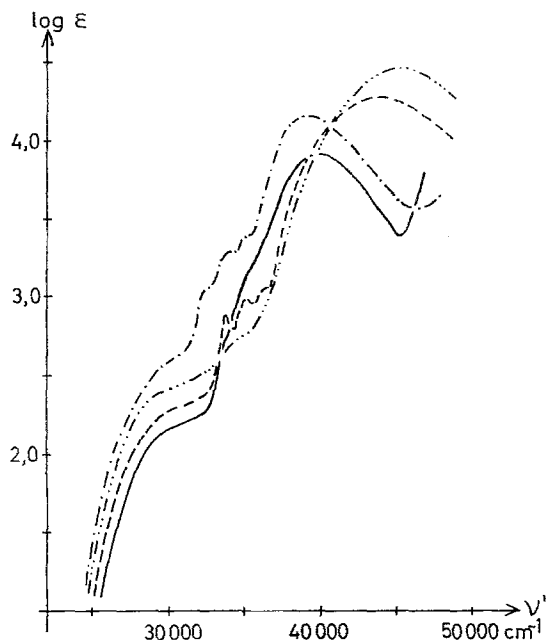


Abb. 4. UV-Absorptionsspektren von Nitroaromaten in Cyclohexan  
 ————— Nitrobenzol (1)    - - - - - m-Dinitrobenzol (2)  
 - . - . - . - p-Dinitrobenzol (3)    . . . . . sym-Trinitrobenzol (4)

Dieser Abbildung und einigen weiteren orientierenden Rechnungen mit verschiedenen Werten von  $\rho_{\text{NO}}$  (Abb. 3) kann man entnehmen, daß unabhängig von  $\rho_{\text{CN}}$  in den Strukturen 1, 2 und 4 das tiefste unbesetzte Molekülorbital für  $\rho_{\text{NO}}^2 < 1,35$  bindend ( $x < 0$ ) wird. Dieser ungewöhnliche Fall eines unbesetzten bindenden MO sollte sich in einer ganz besonders großen Elektronenaffinität und einer  $\pi-\pi^*$ -Anregungsbande bei Wellenlängen über  $400 \text{ m}\mu$  in den UV-Absorptionsspektren dieser Verbindungen äußern. Da dies mit den experimentellen Daten nicht im Einklang steht, muß  $\rho_{\text{NO}}^2 > 1,35$  sein.

In p-Dinitrobenzol (3) kann das tiefste unbesetzte MO nur dann gegenbindend sein, wenn



$$\rho_{\text{CN}}^2 < \left( \frac{7}{3} \rho_{\text{NO}}^2 - \frac{63}{20} \right) \quad (7)$$

ist. Damit folgt für ein gegebenes  $\rho_{\text{NO}}^2$  eine obere Schranke für  $\rho_{\text{CN}}^2$ . Mit  $\rho_{\text{NO}}^2 < 1,35$  wird gemäß Gl. (7)  $\rho_{\text{CN}}$  imaginär.

### 3. UV-Absorptionsspektren von Nitroaromaten

Die in Cyclohexan gemessenen Absorptionskurven der Verbindungen 1 bis 4 (Abb. 4) wiesen ähnliche Gestalt mit drei unterscheidbaren Banden auf: eine schwache *R*-Bande ( $\epsilon \sim 100$ ) bei  $\lambda = 350 \text{ m}\mu$ , eine *B*-Bande im Gebiet zwischen  $300 \text{ m}\mu$  und  $270 \text{ m}\mu$ , die zum Teil nur recht schwach ausgeprägt ist, von mittlerer Intensität ( $\epsilon \sim 1000$ ) und schließlich eine intensive *K*-Bande bei  $260 \text{ m}\mu$  bis  $220 \text{ m}\mu$ . Unsere Messungen stimmen mit den Daten von *Wenzel*<sup>11</sup> und *Wolf* und *Herold*<sup>12</sup> überein (Tab. 3).

Zur Bestimmung der Parameter sind nur die  $\pi-\pi^*$ -Anregungen entsprechend den *B*- und *K*-Banden verwendbar. Die *B*-Banden waren (vgl. Abb. 4) zum Teil von den *K*-Banden überdeckt und deshalb nur

Tabelle 3. UV-Absorption von Nitrobenzol (Vergleich mit Literaturdaten)

Lösungsmittel	<i>K</i> -Bande		<i>B</i> -Bande*		<i>R</i> -Bande*		Lit.
	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{m}\mu$ )	$\lg \epsilon$	$\lambda$ ( $\text{m}\mu$ )	$\lg \epsilon$	$\lambda$ ( $\text{m}\mu$ )	$\lg \epsilon$	
Cyclohexan	252	3,93	285	3,1	350	2,1	eigene Messung
n-Hexan	250	3,93	290	3,1	350	2,0	11
n-Heptan	252	4,00	280	3,0	330	2,1	12
n-Hexan	252	3,94	—	—	—	—	13

\* Diese Banden treten im Spektrum nur als Inflexionen auf (vgl. Abb. 4).

schwer zu lokalisieren. *Tscheschko* und *Schevtschenko*<sup>14</sup> zweifeln überhaupt an der Realität der *B*-Bande im Spektrum von Nitrobenzol. Aus den angeführten Gründen haben wir nur die *K*-Banden zur Bestimmung der Parameter für die beiden Resonanzintegrale herangezogen.

Um die *K*-Banden mit den berechneten Anregungsenergien in Beziehung setzen zu können, wurden mit versuchsweise gewählten Parametern ( $\rho_{\text{CN}} = 0,8$  und  $\rho_{\text{NO}} = 1,7$ ) Bandenlagen und Übergangsmomente errechnet.

<sup>11</sup> *A. Wenzel*, *J. Chem. Physics* **22**, 1623 (1954).

<sup>12</sup> *K. L. Wolf* und *W. Herold*, *Z. physik. Chem. (B)* **13**, 201 (1931).

<sup>13</sup> *W. G. Brown* und *H. Regan*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 1032 (1947).

<sup>14</sup> *F. Tscheschko* und *O. Schevtschenko*, *J. obschtsch. Chim.* **32**, 2640 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 4046 h.

Für Nitrobenzol (1) und p-Dinitrobenzol (3) erhielten wir den Spektren entsprechende Intensitätsverhältnisse — eine schwache Vorbande und eine recht intensive Hauptbande. Bei der Struktur 2 wurde die Hauptbande zwei nahe beisammenliegenden, nahezu gleich intensiven Anregungen zugeordnet.

Im Fall des sym-Trinitrobenzols (4) sind die Verhältnisse komplizierter. Wegen der essentiellen Entartung ( $E''$ ) der obersten besetzten und der untersten unbesetzten Energieniveaus führt gemäß  $E'' \times E'' = E' + A_1' + A_2'$  der Übergang eines Elektrons von den besetzten in eines der unbesetzten MO zu drei verschiedenen angeregten Zuständen, so daß drei verschiedene „erste Anregungsenergien“ zu erwarten wären. Zwei von diesen Übergängen sind aus Symmetriegründen verboten und sollten deshalb im Spektrum nur mit sehr geringer Intensität auftreten. Die schwach intensive Vorbande im UV-Absorptionsspektrum von 4 kann man als eine Anregung vom Grundsatz nach  $\Psi_1$  und/oder  $\Psi_2$  verstehen. Die Anregung  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_3$  entspricht der  $K$ -Bande. Infolge der Vereinfachungen der HMO-Methode besitzen aber diese drei Zustände dieselbe Energie, und man erhält dementsprechend nur eine einzige Anregungsenergie.

Tabelle 4. Anregung vom obersten besetzten ins unterste unbesetzte Energieniveau in sym-Trinitrobenzol (4);  $D_{3h}$ -Symmetrie

Molekülzustand $\psi_i$	irr. Rep.	Wellenfunktion	Übergangsmoment $\psi_0 \rightarrow \psi_i$
$\psi_1$	$A_1'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_4)$	$\mu^2 = 0$
$\psi_2$	$A_2'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_3)$	$\mu^2 = 0$
$\psi_3$	$E'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_4)$	$\mu_y \neq 0$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 + \chi_3)$	$\mu_x \neq 0$

In Tab. 4 sind diese Verhältnisse dargestellt.  $\Phi_8$  und  $\Phi_9$  bezeichnen MO in dem obersten besetzten,  $\Phi_{10}$  und  $\Phi_{11}$  in dem untersten unbesetzten Energieniveau, die so orientiert sind, daß die ( $zx$ )-Ebene Knotenfläche für  $\Phi_8$  und  $\Phi_{10}$  und die ( $yz$ )-Ebene Knotenfläche für  $\Phi_9$  und  $\Phi_{11}$  ist. Der Grundzustand der  $\pi$ -Elektronen des sym-Trinitrobenzols ist durch

$$\Psi_0 = (\Phi_1 \dots \Phi_7 \cdot \Phi_8 \cdot \Phi_9)^2 \quad (8)$$

beschrieben; die drei oben diskutierten angeregten Zustände sind als LC der Basen

$$\chi_1 = (\Phi_1 \dots \Phi_7)^2 (\Phi_8)^2 \Phi_9 \Phi_{10} \quad (9)$$

$$\chi_2 = (\Phi_1 \dots \Phi_7)^2 \Phi_8 (\Phi_9)^2 \Phi_{10} \quad (10)$$

$$\chi_3 = (\Phi_1 \dots \Phi_7)^2 (\Phi_8)^2 \Phi_9 \Phi_{11} \quad (11)$$

$$\chi_4 = (\Phi_1 \dots \Phi_7)^2 \Phi_8 (\Phi_9)^2 \Phi_{11} \quad (12)$$

dargestellt.

#### 4. Bestimmung von $\rho_{CN}$ und $\rho_{NO}$

Als Grundlage für die Berechnung der Parameter wurden die auf Nitrobenzol (1) bezogenen, relativen Anregungsenergien gewählt. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, daß das Energieäquivalent  $\beta$  (im Nitrobenzol [1] betrage es  $\beta_1$ ) bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe um einen konstanten Betrag  $c$  erhöht wird. Für die einzelnen Strukturen sind die zugeordneten Werte in Tab. 5 zusammengefaßt,

Tabelle 5. Zuordnung der berechneten Anregungsenergien zu den experimentellen Absorptionsmaxima der  $K$ -Banden

Struktur	UV-Absorption ( $K$ -Bande, exper.)			zugeordnete Anregung (ber.)	
	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\nu_i' (\text{cm}^{-1})$	$\nu_i'/\nu_1'$	$\Delta \varepsilon_i (\beta)^*$	$\beta$ -Äquivalent
1	252	39700	1	$\varepsilon_6 - \varepsilon_4$	$\beta_1$
2	228	43900**	1,11	$\varepsilon_9 - \varepsilon_6$ $\varepsilon_8 - \varepsilon_6$	$\beta_1 (1 + \eta)$
3	255	39200	0,99	$\varepsilon_8 - \varepsilon_6$	$\beta_1 (1 + \eta)$
4	221	45200	1,14	$\varepsilon_{10,11} - \varepsilon_{8,9}$	$\beta_1 (1 + 2 \eta)$

\* Numerierung der Molekülorbitale  $\Phi_k$  und Energiewerte  $\varepsilon_k$  mit  $k = 1$ , beim tiefsten Niveau beginnend

\*\* Mittelwert aus den beiden etwa gleich intensiven Anregungen (vgl. Tab. 6).

der Quotient  $c/\beta_1$  ist durch  $\eta = c/\beta_1$  abgekürzt. Durch die erwähnte Zuordnung der Absorptionsmaxima ( $\nu_i'$ ) zu den angeführten Anregungsenergien ( $\Delta \varepsilon_i$ ) erhält man drei Bestimmungsgleichungen für  $\eta$  von der Form (13).  $\nu_1'$  und  $\nu_i'$  sind Konstante; die  $\Delta \varepsilon_i$ -Werte können als Funktionen von  $\rho_{CN}$  und  $\rho_{NO}$  numerisch errechnet werden.

$$n_i \cdot \eta = \frac{\nu_i'}{\nu_1'} \cdot \frac{\Delta \varepsilon_i}{\Delta \varepsilon_1} - 1 \quad (13)$$

Darin ist  $n_2 = n_3 = 1$  bzw.  $n_4 = 2$ . Es gibt somit drei Gleichungen vom Typus (14), die sich als Flächen in einem  $\rho_{CN}$ ,  $\rho_{NO}$ ,  $\eta$ -Koordinatensystem darstellen lassen.

$$\eta = F_i(\rho_{CN}', \rho_{NO}) \quad (14)$$

Punkte, in denen sich diese drei Flächen schneiden, ergeben die gesuchten Werte. Je zwei Schnitte in der Nähe eines solchen Punktes für

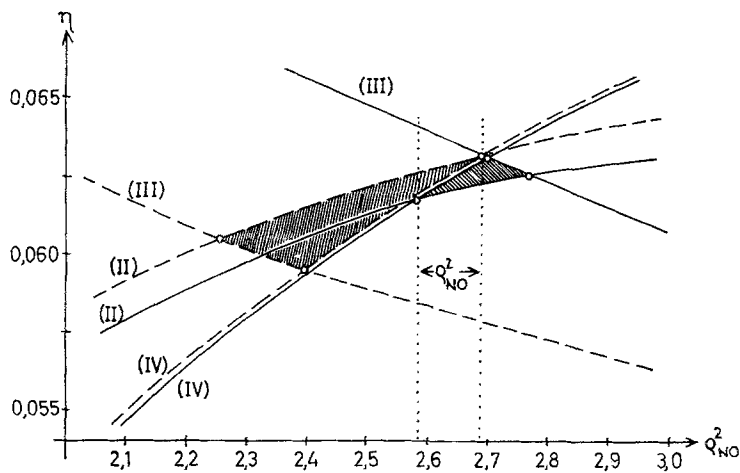


Abb. 5\*. Schnitte durch die drei Flächen im  $\eta$ ,  $\rho_{\text{CN}}$ ,  $\rho_{\text{NO}}$ -Raum nach Gl. (14)

—  $\rho_{\text{CN}}^2 = 1,3$       - - -  $\rho_{\text{CN}}^2 = 1,2$

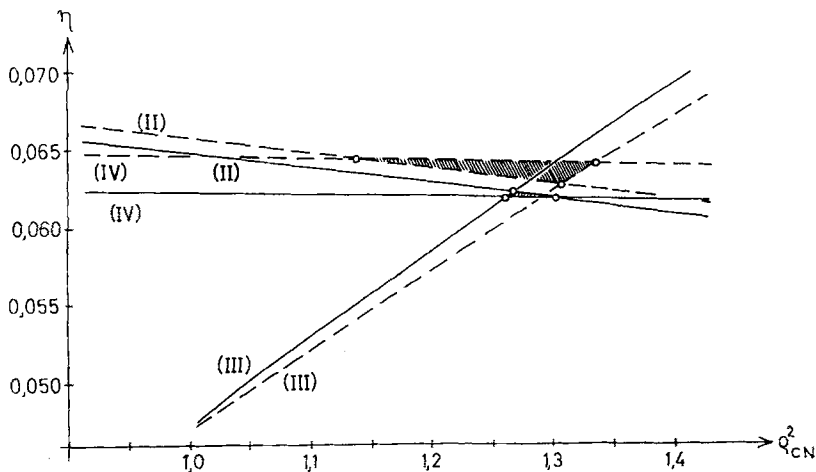
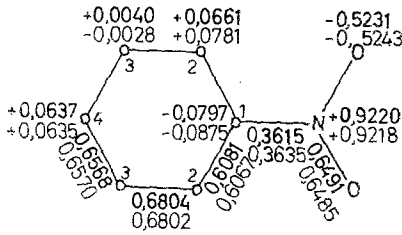


Abb. 6\*. Schnitte durch die drei Flächen im  $\eta$ ,  $\rho_{\text{CN}}$ ,  $\rho_{\text{NO}}$ -Raum nach Gl. (14)

—  $\rho_{\text{NO}}^2 = 2,6$       - - -  $\rho_{\text{NO}}^2 = 2,8$

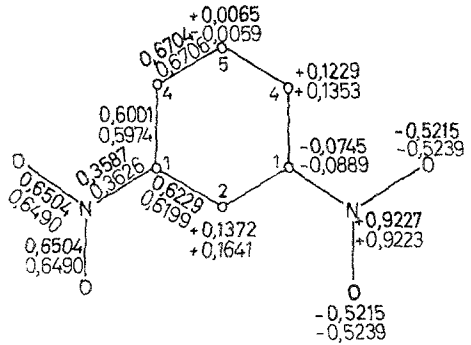
$\rho_{\text{CN}} = \text{const.}$  und  $\rho_{\text{NO}} = \text{const.}$  sind in den Abb. 5 und 6 gezeigt. Im Bereich der akzeptablen Werte für  $\rho_{\text{CN}}$  und  $\rho_{\text{NO}}$  fanden wir durch numerische Entwicklung der drei Funktionen (14) eine derartige Lösung bei den

\* Den römischen Ziffern der Abbildung entsprechen im Text fette arabische Ziffern.



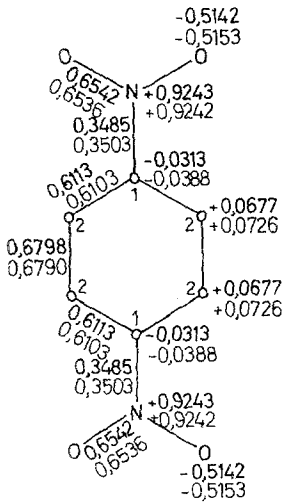
$\pi$ -Elektronenenergie:  $-19,5779 |\beta|$   
 $-19,5112 |\beta|$

Abb. 7a



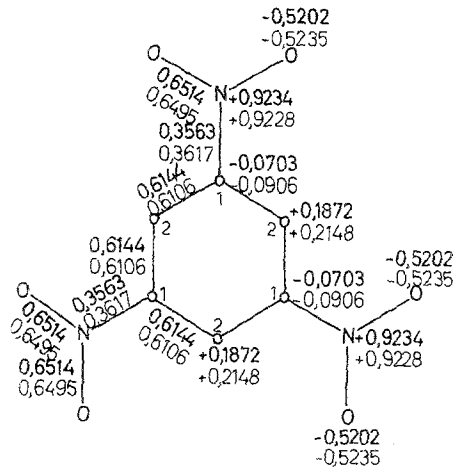
$\pi$ -Elektronenenergie:  $-31,1372 |\beta|$   
 $-31,0219 |\beta|$

Abb. 7b



$\pi$ -Elektronenenergie:  $-31,1067 |\beta|$   
 $-30,9905 |\beta|$

Abb. 7c



$\pi$ -Elektronenenergie:  $-42,6821 |\beta|$   
 $-42,5323 |\beta|$

Abb. 7d

Abb. 7. Moleküldiagramme von Nitroaromaten 1 bis 4 (mit Berücksichtigung weiterreichender induktiver Effekte: obere [fettere] Zahlen).

Werten  $\rho_{CN}^2 = 1,27$  und  $\rho_{NO}^2 = 2,6$ ; denen entsprechen  $\rho_{CN} = 1,1$  und  $\rho_{NO} = 1,6$ . Weiters erhält man für  $\eta = 0,062$ , für  $\beta_1 = 25\ 800\ \text{cm}^{-1}$ ; daraus ergibt sich  $c = 1600\ \text{cm}^{-1}$ .

Tabelle 6. UV-Absorption von Nitroaromaten

Struktur (Symmetrie)	Übergang $\psi_0(A_1) \rightarrow \psi_n$										exper. $\nu_{\text{max}}$ (kK)*
	Zn-stand $\psi_n$	Rep.	Anregung	$\Delta \epsilon$ (kK)*	$\mu_z$	$\mu_y$	$\mu^2$	$I^{**}$	$\nu_{\text{max}}$ (kK)*	$\epsilon_{\text{max}}$	
1 ( $C_{2v}$ )	$\psi_1$	$B_2$	$\Phi_5(A_2) \rightarrow \Phi_6(B_1)$	1,4066	0	0,7174	0,515	1870	35,7	1000	
	$\psi_2$	$A_1$	$\Phi_4(B_1) \rightarrow \Phi_6(B_1)$	1,5227	-1,3804	0	1,906	7490	39,7	8500	
	$\psi_3$	$B_2$	$\Phi_3(A_2) \rightarrow \Phi_6(B_1)$	1,9066	0	-1,0060	1,012	4978			
	$\psi_4$	$A_1$	$\Phi_5(A_2) \rightarrow \Phi_7(A_2)$	2,0000	-1,0000	0	1,000	5160			
2 ( $C_{2v}$ )	$\psi_1$	$B_2$	$\Phi_7(B_1) \rightarrow \Phi_8(A_2)$	1,4242	0	-1,1947	1,427	5569	35,0	1000	
	$\psi_2$	$A_1$	$\Phi_7(B_1) \rightarrow \Phi_9(B_1)$	1,5153	0,2738	0	0,075	311			
	$\psi_3$	$A_1$	$\Phi_6(A_2) \rightarrow \Phi_8(A_2)$	1,5453	1,1087	0	1,229	5204			
	$\psi_4$	$B_2$	$\Phi_6(A_2) \rightarrow \Phi_9(B_1)$	1,6364	44,84	0	1,3134	7735			
	$\psi_5$	$A_1$	$\Phi_5(A_2) \rightarrow \Phi_8(A_2)$	1,8673	51,16	-	0,694	4731			
	$\psi_6$	$B_2$	$\Phi_4(B_1) \rightarrow \Phi_8(A_2)$	1,8673	51,16	0	0,4808	4731			
3 ( $D_{2h}$ )	$\psi_1$	$B_{2u}$	$\Phi_7(B_{3g}) \rightarrow \Phi_8(B_{1u})$	1,2036	0	-0,8515	0,725	2390	43,0	2000	
	$\psi_2$	$B_{3u}$	$\Phi_6(B_{3g}) \rightarrow \Phi_8(B_{1u})$	1,4232	-1,6827	0	2,832	11040	39,2	14300	
	$\psi_3$	$B_{1g}$	$\Phi_7(B_{3g}) \rightarrow \Phi_9(B_{2g})$	1,6946	0	0	0				
	$\psi_4$	$B_{1g}$	$\Phi_5(A_u) \rightarrow \Phi_8(B_{1u})$	1,7036	46,68	0	0				
	$\psi_5$	$B_{2u}$	$\Phi_4(B_{3g}) \rightarrow \Phi_8(B_{1u})$	1,7036	46,68	0	1,0569	5214			
	$\psi_6$	$A_g$	$\Phi_6(B_{3g}) \rightarrow \Phi_9(B_{2g})$	1,9141	52,45	0	0				
	$\psi_7$	$B_{3u}$	$\Phi_7(B_{3g}) \rightarrow \Phi_{10}(A_u)$	2,0000	54,80	0	1,000	5480			
	$\psi_8$	$B_{2u}$	$\Phi_5(A_u) \rightarrow \Phi_9(B_{2g})$	2,1946	60,13	0	1,189	7530			
	$\psi_9$	$B_{1g}$	$\Phi_4(B_{3g}) \rightarrow \Phi_9(B_{2g})$	2,1946	60,13	0	0				
4 ( $D_{3h}$ )	$\psi_1$	$A_1'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,5453	44,81	0	0		34,5	500	
	$\psi_2$	$A_2'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,5453	44,81	0	0				
	$\psi_3$	$E'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,5453	44,81	1,5681	4,918	22040	45,2	30200	
	$\psi_4$	$E'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,7131	49,68	0,7375	1,088	5410			
	$\psi_5$	$E'$	$\Phi_7(A_1'')$	1,8673	54,15	0,6798	0,924	5010			
	$\psi_6$	$A_1'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,8673	54,15	0	0				
	$\psi_7$	$A_2'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,8673	54,15	0	0				
	$\psi_8$	$E'$	$\Phi_{8,9}(E'')$	1,8673	54,15	0,6798	0,924	5010			

\* kK = kilo-Kayser = 1000 cm<sup>-1</sup>.\*\*  $I = \Delta \epsilon (\text{kK}) \cdot \mu^2 \cdot 10^3$  als geeignetes Maß für die Oszillatorenstärke.

Mit diesen Werten wurden nun die  $\pi$ -Elektronenstrukturen und Elektronenanregungsspektren der vier Verbindungen berechnet. Die  $\pi$ -Elektronenstrukturen sind in Abb. 7 in Form der Moleküldiagramme angegeben.

Bei der Berechnung der Übergangsmomente wurde die Molekülgeometrie idealisiert. Sämtliche Bindungswinkel wurden mit  $\vartheta = 120^\circ$ , sämtliche Atomabstände von Nachbarn mit  $r = |\bar{2} \text{ \AA}^*$  angenommen. Die Resultate sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Wie man sieht, werden auch die Vorbanden (*B*-Banden) durch die Rechnung ganz gut wiedergegeben.

### 5. Diskussion der Rechenresultate und Vergleich mit Literaturdaten

Unter Verwendung der ESR-Spektren der Radikalanionen von Nitroaromaten haben *Rieger* und *Fraenkel*<sup>4</sup> Parameter für die Nitrogruppe bestimmt. Ein Vergleich mit den von uns errechneten Werten (Tab. 7) zeigt erstaunlich gute Übereinstimmung. Wesentliche Differen-

Tabelle 7. Vergleich von HMO-Parametersätzen für Nitrogruppen

Bestimmung aus:	UV-Abs. (vgl. Text)	ESR-Spektren** (Spindichten)	Bindungsenergien	Slater-AO	
Lit.		4	4	15	16
$\omega_O$	1,5 *	1,4 (1,29)	—	—	1,0
$\omega_N$	1,8 *	2,2 (2,00) *	—	—	0,2
$\omega_C$	0,25 *	0,0 (0,00) *	—	—	0,0
$\rho_{CN}$	1,1	1,2 (1,2) *	—	0,77	0,67
$\rho_{NO}$	1,6	1,67 (1,56)	1,46	1,2	1,21

\* Diese Werte wurden vor Berechnung der HMO-Parameter abgeschätzt.

\*\* In Klammern sind die Werte einer zweiten Abschätzung mit geändertem Ausgangswert für  $\omega_N$  angegeben.

zen treten nur bei  $\omega_C$  und  $\omega_N$  auf. Diese Werte wurden aber in beiden Arbeiten unabhängig von der Rechnung fixiert. In Klammern sind auch noch die Werte eines zweiten Parametersatzes aus ESR-Daten derselben Autoren<sup>4</sup> angeführt. Wir haben auch vergleichsweise die Spindichten eines Elektrons im tiefsten unbesetzten Molekülorbital mit Hilfe unserer HMO-Parameter für die Strukturen 1, 2 und 3 berechnet; die Resultate sind nahezu dieselben wie bei *Rieger* und *Fraenkel*<sup>4</sup> (vgl. Tab. 8). Auf-

\* Die Wahl von  $|\bar{2}$  als Bindungslänge erfolgte, weil dies etwa einem mittleren Bindungsabstand entspricht, und weil infolge von Ununterscheidbarkeit der beiden Spinzustände einfach angeregter Moleküle die Übergangsmomente mit  $|\bar{2}$  zu multiplizieren sind und dadurch ein rationaler Faktor entsteht.

Tabelle 8. Spindichten des radikalischen Elektrons in Radikal-anionen von Nitroaromaten

Struktur	Atom	HMO-Berechnungen		Lit.: <sup>4</sup>	exper. <sup>4</sup>
		$\omega_{C_v} = 0$	$\omega_{C_v} \neq 0^*$		
1	O	0,169	0,168	0,195	—
	N	0,240	0,237	0,226	—
	1	0,045	0,048	0,040	—
	2	0,115	0,115	0,106	0,142
	3	0,006	0,005	0,005	0,045
	4	0,137	0,136	0,124	0,170
2	O	0,077	0,077	0,091	—
	N	0,105	0,103	0,101	—
	1	0,029	0,031	0,025	—
	2	0,000	0,000	0,000	0,117
	4	0,212	0,212	0,193	0,190
	5	0,000	0,000	0,000	0,046
3	O	0,093	0,093	0,110	—
	N	0,109	0,104	0,104	—
	1	0,087	0,090	0,075	—
	2	0,060	0,060	0,050	0,047

\* Die einzelnen Werte wurden ohne ( $\omega_{C_v} = 0$ ) und mit ( $\omega_{C_v} \neq 0$ ) Berücksichtigung weiterer induktiver Effekte berechnet (vgl. Text).

fallend sind die großen Unterschiede zwischen den empirisch bestimmten Parametern  $\rho_{CN}$  und  $\rho_{NO}$ , und den mit Hilfe von Slater-AO<sup>15</sup> ermittelten Werten. Dies wurde auch schon bei der Bestimmung der HMO-Parameter von Carbonylgruppen durch Vincow und Fraenkel<sup>17</sup> festgestellt. Basu<sup>16</sup> hat mit einem Parametersatz (Tab. 7) für die Nitrogruppe HMO- und SCF-CI-Rechnungen am Nitrobenzol durchgeführt; der Stickstoff der Nitrogruppe bekommt im Rahmen der genannten HMO-Rechnung eine  $\pi$ -Elektronennettoladung von  $q_N = +1,21$ , was uns als ungewöhnlich hoch erscheint.

Der Literatur<sup>18</sup> entnehmen wir Daten für die UV-Absorptionsbanden des Nitrobenzolradikalanions in Dimethylformamid und fanden sie mit den Anregungsenergien aus der HMO-Rechnung (Tab. 9) in einer für den Näherungscharakter der HMO-Methode ausreichenden Übereinstimmung.

Trotz der ziemlich guten Übereinstimmung der Rechenresultate mit den spektroskopischen Daten der untersuchten Nitrobenzole muß man

<sup>15</sup> G. Derflinger, Dissertat. Univ. Wien 1964, p. 100.

<sup>16</sup> Rama Basu, Theoret. chim. Acta [Berlin] 2, 87 (1964).

<sup>17</sup> G. Vincow und G. K. Fraenkel, J. Chem. Physics 34, 1333 (1961).

<sup>18</sup> K. Kemula und R. Sieda, Nature [London] 197, 588 (1963).



Tabelle 9. UV-Absorption von Nitrobenzolradikalanion<sup>18</sup>

Zu- stand $\psi_n$	HMO-Rechnung (vgl. Tab. 6) $\psi_0 \longrightarrow \psi_n$					exper. <sup>18</sup>	
	Anregung	$\epsilon$ ( $\beta$ )	$\epsilon$ , (kK)	$\mu^2$	$I$	$\nu_{\max}$ , (kK)	$\epsilon_{\max}$
$\psi_1$	$\Phi_6 \rightarrow \Phi_7$	0,5934	15,31	0,105	160	21,51	1200
$\psi_2$	$\Phi_6 \rightarrow \Phi_8$	0,8445	21,79	1,991	4340	22,99	1400

deren Moleküldiagramme (Abb. 7) als unbefriedigend ansehen. So weisen die m-Positionen in Nitrobenzol (1) und m-Dinitrobenzol negative  $\pi$ -Elektronen-nettoladungen auf, die Elektronen sollten dort also leichter verfügbar sein als im Benzol. Dies würde bedeuten, daß — vom  $\pi$ -Elektronensystem aus gesehen — die elektrophilen Substitutionsreaktionen in den m-Positionen durch Einführung von Nitrogruppen erleichtert werden sollten (vgl. Tab. 10). Aus der Literatur<sup>19</sup> ist ferner bekannt, daß die o-Positionen bei —M—I-wirksamen Substituenten weniger stark deaktiviert sind, als die p-Positionen. Damit steht aber die Rechnung gleichfalls nicht im Einklang. Abb. 7 zeigt, daß im Nitrobenzol das Verhältnis der o- und p- $\pi$ -Elektronen-nettoladungen  $q_o/q_p = 1,23$  beträgt. Die positive Ladung ist also in der o-Position um 25% größer als in der p-Stellung.

Tabelle 10.  $\pi$ -Elektronennettoladungen in m-Stellung zu den Nitrogruppen in Nitrobenzol (1) und m-Dinitrobenzol (2)

	Benzol	Nitrobenzol (1)	m-Dinitrobenzol (2)
$\omega_{C_v} = 0^*$	0	—0,0028	—0,0059
$\omega_{C_v} \neq 0^*$	0	+0,0040	+0,0065

\*  $\alpha + \omega_{C_v} \beta \dots$  Coulombintegrale der Ring-C-Atome, an denen keine Nitrogruppen substituiert sind [vgl. Gl. (15)].

Die Ursache dieser Unstimmigkeiten ist die zahlenmäßig gleiche Größe aller Coulombintegrale der Ring-C-Atome ( $\alpha_{C_v}$ ), an denen keine Nitrogruppen substituiert sind. Dies wird hauptsächlich durch zwei Vereinfachungen bedingt: Die erste davon ist die generelle Vernachlässigung der Strukturabhängigkeit der Coulombintegrale im Rahmen der HMO-Methode, die zweite betrifft die Vernachlässigung der induktiven Wirkungen von Heteroatomen, die sich im  $\sigma$ -Bindungs skelett fortpflanzen. Im Fall der Nitroverbindungen wurde dieser induktive Effekt nur an dem Zentrum berücksichtigt, an dem die Nitrogruppe substituiert ist

<sup>19</sup> E. Gould, „Mechan. und Struktur in der org. Chemie“, 1. Aufl., Verlag Chemie 1959, p. 519.

( $\omega_C$ ). Coulson und Longuet-Higgins<sup>20</sup> stellten in ihren HMO-Rechnungen von fünfgliedrigen Heterocyclen den induktiven Effekt des Stickstoffs an den Nachbarkohlenstoffatomen in Rechnung, indem sie  $\omega_C = 1/8 \cdot \omega_N$  ansetzten. Wir dehnen diesen induktiven Effekt über das gesamte  $\pi$ -Elektronensystem aus und berechnen die Coulombintegrale gemäß:

$$\omega_{C_\nu} = \frac{1}{8} \sum_{\mu} \omega_{C_\mu} \quad \text{für } \omega_{C_\mu} > \omega_{C_\nu} \quad (15)$$

$\mu$  . . . . . alle Nachbarn von  $\nu$

Um dem Wechselspiel der Elektronegativitäten der Ring-C-Atome Rechnung zu tragen, berücksichtigen wir hierbei aber nur, wie in Gl. (15) angedeutet, den Einfluß der elektronegativeren Zentren auf ihre weniger elektronegativen Nachbarn. Die auf diesem Wege erhaltenen Coulombintegrale für die Strukturen 2 bis 4 sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11. Coulombintegrale an den Ringkohlenstoffatomen bei Berücksichtigung von induktiven Effekten nach Gl. (15) ( $\omega_C$ , Positionen der Nitrogruppen mit fetten Zahlen angedeutet)

Struktur	1	2	3	4
C-Atom				
1	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>
2	0,03125	0,0625	0,03125	0,0625
3	0,00391	<b>0,25</b>	0,03125	<b>0,25</b>
4	0,00098	0,03125	<b>0,25</b>	0,0625
5	0,00391	0,00781	0,03125	<b>0,25</b>
6	0,03125	0,03125	0,03125	0,0625

Die unter Berücksichtigung des induktiven Effektes erhaltenen Moleküldiagramme (fette Zahlen in Abb. 7) geben die Reaktivität der Nitroaromaten schon wesentlich besser wieder: Die Nettoladungen in den m-Positionen der Nitrogruppen in 1 und 2 sind positiv (Tab. 10, Abb. 7); mit steigender Zahl der Nitrogruppen nimmt sie zu. Auch das Verhältnis der positiven Ladungen der o- und p-Position von Nitrobenzol hat sich zu  $q_o/q_p = 1,04$  verbessert.

Auf die Elektronenanregungsenergien, welche als Differenzen von Energie-Eigenwerten berechnet werden, hat die geschilderte Berücksichtigung induktiver Effekte erwartungsgemäß nur recht geringen Einfluß. In den einzelnen Strukturen wurden sämtliche Molekülorbitale, deren elektronischer Schwerpunkt an den Ring-C-Atomen liegt, um

<sup>20</sup> H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson, Trans. Farad. Soc. **43**, 87 (1947).

ähnliche Beträge in die gleiche Richtung, nämlich zu tieferen Energiewerten hin verschoben.

## 6. Experimentelle und rechnerische Details

Die UV-Absorptionsspektren wurden auf einem Bausch & Lomb Spectronic 505 in Cyclohexan zur UV-Spektroskopie (Merck) aufgenommen. Die Dinitrobenzole stammten von der Fa. Fluka, Reinheitsgrad: p. A. bzw. puriss.; sym-Trinitrobenzol von der Fa. Th. Schuchardt (puriss.); Nitrobenzol der Fa. Fluka (puriss.) wurde dreimal im Vakuum fraktioniert.

Der größte Teil der numerischen Rechnungen wurde an der elektronischen Rechenanlage der Universität Wien, Bourroughs Datatron 205, ausgeführt; die Berechnungen der Eigenwerte und Eigenvektoren wurde mit dem Rechenprogramm FIJAC II, die numerischen Auswertungen von Gl. (3) und Gl. (4) sowie die Berechnungen der Übergangsmomente mit dafür angefertigten Rechenprogrammen, alle anderen Rechnungen von Hand aus durchgeführt.

Dem Vorstand des Instituts für Statistik, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, danken wir für die Erlaubnis, die elektronische Rechenanlage benutzen zu dürfen, Herrn Dr. *G. Derflinger* für die Überlassung des Computerprogrammes FIJAC II.