

## Ein nach der iterativen Methode der kleinsten Quadrate aus UV-Spektren abgeschätzter HMO-Parametersatz für die Heteroatome

Von

G. Derflinger und H. Lischka

Aus dem Institut für Statistik und Datenverarbeitung der Hochschule Linz  
und dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. März 1969)

Nach der iterativen Methode der kleinsten Quadrate werden aus den UV-Spektren von 88 monocyclischen aromatischen Verbindungen mit insgesamt 146 Elektronenbanden 21 Heteroparameter für Coulomb- und Resonanzintegrale in der *Hückel*-(HMO-)Methode sowie das  $\beta$ -Äquivalent bestimmt.

*An HMO-Parameter Set Estimated from UV-Spectra by Means of an Iterative Least-squares Procedure*

By means of an iterative least-squares procedure semi-empirical heteroparameters for *Coulomb* and resonance integrals, which are used in the *Hückel*-(HMO-) approximation, are obtained from the UV-spectra of 88 monocyclic aromatic compounds with altogether 146 electronic bands. The correlation of calculated with experimental absorption frequencies is achieved by using the oscillator strengths, which are on the one hand calculated with starting parameters according to the HMO-procedure and on the other hand taken from the UV-spectra. The resulting parameters of *Coulomb* integrals fit well in a linear relationship with valence state ionization energies.

### Einleitung

Das Bemühen, die *Hückel*methode auch auf Systeme mit Heteroatomen auszudehnen, bedingt die Einführung zusätzlicher Parameter

in die Rechnung. Für das *Coulombintegral* des Heteroatoms  $X$  und das Resonanzintegral der Bindung  $C-X$  setzt man

$$\alpha_X = \alpha + \omega_X \beta \quad (1)$$

bzw.

$$\beta_{C-X} = \rho_{C-X} \beta. \quad (2)$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind Standardwerte, die üblicherweise auf das Benzol bezogen werden. *Purcell* und *Singer*<sup>1</sup> (1967) zitieren 111 Literaturstellen, in denen Heteroparameterwerte vorgeschlagen werden. Auch in der jüngsten Zeit fehlte es nicht an Versuchen, solche Parameter zu ermitteln<sup>7, 10-12</sup>. Die Größe dieser empirischen Parameter  $\omega_X$  und  $\rho_{C-X}$  wird zweckmäßigerweise aus experimentellen Daten errechnet — dies bedeutet, daß die erhaltenen Werte je nach verwendeter Meßgröße und Abschätzungsmethode sehr stark variieren können. Tab. 1 illustriert diese Tatsachen an Hand der Werte  $\omega_{\bar{O}}$ ,  $\rho_{C-\bar{O}}$ ,  $\omega_{\dot{O}}$  und  $\rho_{C=\bar{O}}$  für den Sauerstoff\*. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aus den UV-Spektren möglichst vieler aromatischer Verbindungen einen konsistenten Parametersatz zu ermitteln. Dies konnte durch die Anwendung der iterativen Methode der kleinsten Quadrate erreicht werden, bei der die nach dem HMO-Verfahren berechneten Anregungsenergien an die experimentell gefundenen Lagen der Elektronenübergänge durch Variation der Heteroparameter angepaßt wurden.

Tabelle 1. In der Literatur verwendete Parameter  $\omega_{\bar{O}}$ ,  $\rho_{C-\bar{O}}$ ,  $\omega_{\dot{O}}$  und  $\rho_{C=\bar{O}}$

$X$	$\omega_X$	$\rho_{C-X}$	Lit.
$\dot{O}$	1,0	0,8	2
	1,2	1,5	3
	1,2	2,0	4
	2,0	0,7	5
	1,2	1,6	6
	0,7	2,0	7
$\bar{O}$	2,0	1,0	2
	1,2	0,7	8
	1,3	0,4	2
	2,0	0,9	4
	2,7	—	9

\*  $\dot{O}$  und  $\bar{O}$  soll anzeigen, daß das Sauerstoffatom 1 bzw. 2 Elektronen zum  $\pi$ -System beisteuert.

## Auswahl der Spektren

Die Auswahl der zur Auswertung gelangenden Verbindungen wurde nach folgenden Gesichtspunkten getroffen:

1. Erfahrungsgemäß ist der Wert des  $\beta$ -Äquivalentes auch von der Größe des  $\pi$ -Systems abhängig. Wir beschränkten uns daher auf monocyclische Verbindungen.

2. Da für eine Beteiligung der Elektronen des Substituenten am Gesamt- $\pi$ -System die Koplanarität eine wesentliche Rolle spielt, wurden diejenigen Substitutionstypen ausgeschlossen, bei denen wegen sterischer Wechselwirkung benachbarter Gruppen die Koplanarität nicht mehr gewährleistet ist.

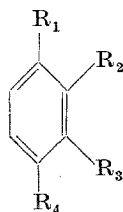
3. Bei Molekülen mit Heteroatomen im Ring müssen die Fälle ausgeschieden werden, bei denen infolge tautomerer Gleichgewichte das Absorptionsspektrum nicht mit Sicherheit einer einzigen Species zugeordnet werden kann.

4. Verbindungen mit Heteroatomen im Ring, die zwei Elektronen zum  $\pi$ -System beisteuern, verwendeten wir ebenfalls nicht, da, wie *Pilar* und *Morris*<sup>17</sup> zeigten, deren Eigenschaften (z. B. chemische Reaktivität) mit den üblichen Parametern, die den Einfluß des Heteroatoms als Substituent am Ring beschreiben, nicht gut wiedergegeben werden können.

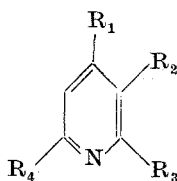
5. Monosubstituierte Benzole wurden nicht herangezogen, da, wie beim Benzol selbst, auch bei diesen Verbindungen die Übergänge ohne Konfigurationswechselwirkung nicht gut beschrieben werden können.

Unter Beachtung der obigen Einschränkung wurden die 88 in der Formelzusammenstellung angegebenen Verbindungen herangezogen, deren UV-Spektren der Literatur<sup>13-16</sup> entnommen wurden.

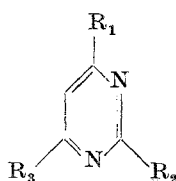
Formelübersicht: Aufstellung der zur Abschätzung verwendeten Verbindungen. Wasserstoff als Substituent wurde nicht gesondert angegeben.



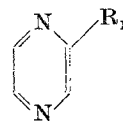
I



II



III



IV

Ringsystem	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
I	CHO		NO <sub>2</sub>		
I	CHO			NO <sub>2</sub>	
I	NO <sub>2</sub>			NO <sub>2</sub>	
I	OH		NO <sub>2</sub>		
I	OH			NO <sub>2</sub>	
I	OCH <sub>3</sub>		NO <sub>2</sub>		
I	OCH <sub>3</sub>			NO <sub>2</sub>	
I	NH <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>		
I	NH <sub>2</sub>			NO <sub>2</sub>	
I	COCH <sub>3</sub>			NO <sub>2</sub>	
I	OCH <sub>3</sub>		NO <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>
I	OH		OH		
I	OH			OH	
I	OCH <sub>3</sub>			OH	
I	NH <sub>2</sub>		OH		
I	NH <sub>2</sub>			OH	
I	COOCH <sub>3</sub>			OH	
I	COOCH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>		
I	COCH <sub>3</sub>			OH	
I	CHO		OCH <sub>3</sub>		
I	CHO			OCH <sub>3</sub>	
I	CHO		OCH <sub>3</sub>		OCH <sub>3</sub>
I	CHO		OH		
I	CHO			OH	
I	COOCH <sub>3</sub>			NH <sub>2</sub>	
I	NH <sub>2</sub>		NH <sub>2</sub>		
I	CHO		CH <sub>3</sub>		
I	CHO			CH <sub>3</sub>	
I	NH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>		
I	NH <sub>2</sub>			CH <sub>3</sub>	
I	OH		CH <sub>3</sub>		
I	OH			CH <sub>3</sub>	
I	OCH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		
I	OCH <sub>3</sub>			CH <sub>3</sub>	
I	CHO			CN	
I	CH <sub>3</sub>		NO <sub>2</sub>		
I	CH <sub>3</sub>			NO <sub>2</sub>	
I	CN		NH <sub>2</sub>		
I	CN			NH <sub>2</sub>	
I	CN		NO <sub>2</sub>		
I	CN			NO <sub>2</sub>	
I	F		NO <sub>2</sub>		
I	F			NO <sub>2</sub>	
I	F			CN	
I	F		OH		
I	F			NH <sub>2</sub>	
I	F		NH <sub>2</sub>		
I	NH <sub>2</sub>		F		F
I	CHO			Cl	

## Formelübersicht (Fortsetzung)

Ringsystem	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
I	Cl		OH		
I	Cl			OH	
I	Cl		NO <sub>2</sub>		
I	Cl			NO <sub>2</sub>	
I	CN	Cl			
I	CN		Cl		
I	CN			Cl	
I	NH <sub>2</sub>		Cl		CH <sub>3</sub>
I	Cl		NH <sub>2</sub>		
I	Cl			NH <sub>2</sub>	
I	COOCH <sub>3</sub>		Cl		Cl
I	Cl			OCH <sub>3</sub>	
I	Br		NO <sub>2</sub>		
I	Br			NO <sub>2</sub>	
I	Br		OH		
I	Br			OH	
I	Br		NH <sub>2</sub>		
I	Br			NH <sub>2</sub>	
I	NH <sub>2</sub>		Br		Br
I	NH <sub>2</sub>		Br	Br	Br
I	J			OCH <sub>3</sub>	
I	J			NH <sub>2</sub>	
I	J		NO <sub>2</sub>		
I	J			NO <sub>2</sub>	
I	J		NH <sub>2</sub>		
I	OH		J	J	J
II			CH <sub>3</sub>		
II		CH <sub>3</sub>			
II	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		
II			CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II		CN	Cl		
II		CN			
II	CN				
II		CONH <sub>2</sub>			
III	Cl	NH <sub>2</sub>	Cl		
III	Cl	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		
III	Cl	Cl	Cl		
III		NH <sub>2</sub>			
IV	CONH <sub>2</sub>				

## Die zu schätzenden Parameter

Bei der Aufstellung der Parameter zur Berechnung der einzelnen Verbindungen verzichteten wir auf die sogenannten „Auxiliary Inductive Parameters“ und vernachlässigten somit die induktiven Einflüsse. Eine

Berücksichtigung dieser Effekte hätte zu einer zu großen Anzahl zu variierender Parameter geführt, was — wie angestellte Versuchsrechnungen zeigten — keine befriedigenden Ergebnisse liefert.

Für die einatomigen und quasieinatomigen\* Substituenten  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{NH}_2, \text{OH}$  sowie für Heteroatome im Ring, die nur ein Elektron zum  $\pi$ -System beisteuern, wurde je ein Wert des Parameters des *Coulomb*-integrals  $\omega_X$  und einer für das Resonanzintegral der Bindung  $\text{C}-X$   $\rho_{\text{C}-X}$  angesetzt. Die Parameter für folgende Gruppen seien im Detail beschrieben:

— $\text{CH}_3$ : Diese Gruppe wurde, sofern sie direkt an das Ringsystem gebunden ist, nach dem Heteroatommodell von *Matsen*<sup>18</sup> als quasieinatomig behandelt. Hier wird die Methylgruppe als Heteroatom angesehen, welches 2 Elektronen zum  $\pi$ -System beiträgt.

— $\text{OCH}_3$ : Es erwies sich als zweckmäßig, den Einfluß der  $\text{CH}_3$ -Gruppe nur durch eine Änderung des Parameters des *Coulomb*-integrals des Sauerstoffs zu berücksichtigen. Die Methylgruppe wurde also ebenfalls als einatomig behandelt, wobei  $\omega_{\text{OCH}_3}$  unabhängig von  $\omega_{\text{OH}}$  variiert wurde.

$\text{>C=O}$ : Zur Beschreibung dieser Gruppe werden die beiden Parameter  $\omega_{\text{O}}$  und  $\rho_{\text{C=O}}$  angesetzt.

— $\text{C}\equiv\text{N}$ : Der Stickstoff der Nitrilgruppe entspricht, was die Anzahl der am betrachteten  $\pi$ -System beteiligten Elektronen betrifft, dem des Pyridins; wir setzen daher für ihn kein eigenes *Coulomb*-integral an. Für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung hingegen wurde ein eigener Parameter  $\rho_{\text{C}\equiv\text{N}}$  verwendet. Der induktive Effekt des Stickstoffs auf das benachbarte Kohlenstoffatom und die Tatsache, daß dieses  $\text{sp}$ -hybridisiert ist, wurde vernachlässigt (siehe oben).

— $\text{NO}_2$ : Wir verwendeten für  $\omega_{\text{N}}, \omega_{\text{O}}$  und  $\rho_{\text{CN}}$  der Nitrogruppe keine separaten Parameter, wie es z. B. *Schauster* und *Polansky*<sup>21</sup> tun, sondern setzten in Konsequenz der oben erwähnten Vereinfachungen (Vernachlässigung aller induktiver Effekte)  $\omega_{\text{N}} \equiv \omega_{\text{N}}^{\text{N}}, \rho_{\text{CN}} \equiv \rho_{\text{C}-\text{N}}^{\text{N}}$  und  $\omega_{\text{O}} \equiv \omega_{\text{O}}^{\text{O}}$ . Diese Näherung berücksichtigt, daß der Stickstoff der Nitrogruppe 2 Elektronen, die beiden Sauerstoffe je ein Elektron zum  $\pi$ -Gesamtsystem beisteuern. Für die  $\text{N}-\text{O}$ -Bindung wurde ein eigener Parameter  $\rho_{\text{NO}}$  gewählt.

\* Unter quasieinatomig verstehen wir hier im Sinne der *Hückel*-methode Substituenten, die nur ein Atom enthalten, das zum  $\pi$ -Elektronensystem einen nennenswerten Beitrag liefert.

Außer den erwähnten Parametern für *Coulomb*- und Resonanzintegrale wurde auch noch der Wert des  $\beta$ -Äquivalents mitvariiert.

### Zuordnung der berechneten Übergänge

Von manchen Autoren wurden zur Abschätzung der Heteroparameter nur die längstwelligeren UV-Banden berücksichtigt. Wir konnten jedoch feststellen, daß die für diese Banden berechneten Absorptionsfrequenzen relativ unempfindlich gegenüber einer Variation gewisser Substituentenparameter (insbesondere der Carbonyl- und Nitrogruppe) sind und daher diese Parameter aus den längstwelligeren Banden allein nicht abgeschätzt werden könnten. Aus diesem Grunde zogen wir alle im nahen UV auftretenden Banden zu den Berechnungen heran.

Bei der Zuordnung der berechneten und experimentellen Übergänge sind neben den Bandenlagen auch deren Intensitäten bzw. Oszillatorstärken von großer Hilfe. Die Bandenschwerpunkte konnten meist mit ausreichender Genauigkeit aus dem Spektrum als Lage des Bandenmaximums entnommen werden. In schwierigeren Fällen sowie zur Berechnung der Oszillatorenstärken wurde ein von uns früher<sup>19</sup> angegebenes Verfahren zur Bandenanalyse verwendet. Für die durch die iterative Methode der kleinsten Quadrate zu schätzenden Parameter wählten wir die weiter unten in der Tab. 2 angegebenen Startwerte. Mit diesen berechneten wir nach der HMO-Methode Übergänge und Oszillatorenstärken der einzelnen Verbindungen. Für die Geometrie der zu berechnenden Molekel wurden hierbei folgende idealisierende Einschränkungen angenommen:

- a) Alle Bindungswinkel sind gleich und haben den Wert von  $120^\circ$ .
- b) Die mittleren Bindungsabstände wurden aus<sup>20</sup> entnommen.

Lagen die berechneten Übergänge genügend weit voneinander entfernt, so konnte jeder experimentell gefundenen Bande ein bestimmter Übergang zugeordnet werden. Mußten hingegen auf Grund geringer Unterschiede zweier oder mehrerer berechneter Absorptionsfrequenzen diese einer einzigen experimentellen Bande zugeordnet werden, so wurde diese Überlagerung durch Mittelwertbildung wie folgt berücksichtigt:

Sind  $A_l$ ,  $l = 1, 2 \dots R$ , die berechneten Anregungsenergien der einander überlagernden Übergänge,  $R$  deren Anzahl und  $f_l$  deren Oszillatorstärken, so wurde der beobachtete Übergang durch das gewichtete Mittel  $\bar{A}$

$$\bar{A} = \frac{1}{F} \sum_{l=1}^R f_l A_l \quad (3)$$

mit  $F = \sum_{l=1}^R f_l$  angenähert. Hierbei kann  $A_l$  ausgedrückt werden durch

$$A_l = E_{k'_l} - E_{k_l}, \quad (4)$$

wobei  $k_l$  und  $k'_l$  die Indizes der Niveaus sind, als deren Differenz der  $l$ -te Übergang berechnet wurde.  $E_{k_l}$  bzw.  $E_{k'_l}$  sind die entsprechenden Energien.

Wird einem experimentell beobachteten Übergang nur ein einziger berechneter zugeordnet, so wollen wir im folgenden dies als Spezialfall der Gl. (3) ansehen, wobei  $R = 1$  und  $F = f_1 = 1$  ist.

### Die Durchführung der iterativen Methode der kleinsten Quadrate

Um die Übereinstimmung der nach dem oben beschriebenen Verfahren zugeordneten Übergänge durch Variation der Parameter zu verbessern, wurde nach der iterativen Methode der kleinsten Quadrate vorgegangen<sup>19, 22</sup>. Die für die Linearisierung der anzupassenden Funktion notwendigen Ableitungen wurden mittels Störungsrechnung erhalten.

Die Energie des  $k$ -ten Orbitals  $E_k$  ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} E_k &= \sum_{i=1}^N c_{ik}^2 \alpha_i + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N c_{ik} c_{jk} \beta_{ij} \\ &= \text{const.} + \beta \left[ \sum_{i=1}^N c_{ik}^2 \omega_i + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N c_{ik} c_{jk} \rho_{ij} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Daraus erhält man wegen (1) und (2) für das Zentrum  $r$  bzw. für die Bindung  $r s$

$$\frac{\partial E_k}{\partial \omega_r} = c_{rk}^2 \beta, \quad (6)$$

$$\frac{\partial E_k}{\partial \rho_{rs}} = 2 c_{rk} c_{sk} \beta, \quad (7)$$

und für  $(\partial E_k / \partial \beta)$

$$\frac{\partial E_k}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^N c_{ik}^2 \omega_i + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N c_{ik} c_{jk} \rho_{ij}. \quad (8)$$

Aus (3) und (4) ergibt sich für die partiellen Ableitungen der Anregungsenergie  $\bar{A}$



$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial \omega_r} = \frac{1}{F} \sum_{l=1}^R \left[ \left( \frac{\partial E_{k'l}}{\partial \omega_r} \right) - \left( \frac{\partial E_{kl}}{\partial \omega_r} \right) \right] f_l = \beta \frac{1}{F} \sum_{l=1}^R (c_{rk'l}^2 - c_{rk_l}^2) f_l \quad (9)$$

und

$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial \rho_{rs}} = \frac{1}{F} \sum_{l=1}^R \left[ \left( \frac{\partial E_{k'l}}{\partial \rho_{rs}} \right) - \left( \frac{\partial E_{kl}}{\partial \rho_{rs}} \right) \right] f_l = \beta \frac{2}{F} \sum_{l=1}^R (c_{rk'l} c_{sk'l} - c_{rk_l} c_{sk_l}) f_l \quad (10)$$

Kommt derselbe Parameter öfters in Gl. (5) vor — was dann der Fall ist, wenn eine Gruppe im Molekül mehrmals auftritt —, so ergibt sich der Gesamtwert der partiellen Ableitung des Energieterms  $\bar{A}$  nach dem zu variierenden Parameter durch Summation über die Beiträge aller entsprechenden Zentren bzw. Bindungen, die die betrachtete Gruppierung enthalten.

Tabelle 2. Startwerte und nach der Methode der kleinsten Quadrate verbesserte Parameter

Parameter	Startwert	Endwert	Literatur (für Startwerte)	Parameter	Startwert	Endwert	Literatur (für Startwerte)
$\omega_F$	3,00	2,84	<sup>2</sup>	$\rho_{C-F}$	0,70	0,68	<sup>2</sup>
$\omega_{Cl}$	2,00	1,45	<sup>2</sup>	$\rho_{C-Cl}$	0,40	0,57	<sup>2</sup>
$\omega_{Br}$	1,50	1,16	<sup>2</sup>	$\rho_{C-Br}$	0,30	0,38	<sup>2</sup>
$\omega_J$	0,80	0,78	—	$\rho_{C-J}$	0,20	0,19	—
$\omega_{\bar{O}}$	2,00	2,06	<sup>23</sup>				
$\omega_{\bar{O}-CH_3}$	1,65	1,96	<sup>24</sup>	$\rho_{C-\bar{O}}$	0,90	1,31	<sup>23</sup>
$\omega_{\bar{O}}$	1,20	1,18	<sup>23</sup>	$\rho_{C=\bar{O}}$	2,00	1,93	<sup>23</sup>
$\omega_{\bar{N}}$	1,00	1,47	<sup>23</sup>	$\rho_{C-N}$	0,90	1,30	<sup>23</sup>
$\omega_{\bar{N}}$	0,40	0,83	<sup>23</sup>	$\rho_{C=N}$	1,00	1,06	<sup>23</sup>
				$\rho_{C\equiv N}$	1,50	1,66	<sup>25</sup>
$\omega_{CH_3}$	2,00	0,88	<sup>2</sup>	$\rho_{C-CH_3}$	0,70	0,18	<sup>2</sup>
$\beta$ (cm <sup>-1</sup> )	23 000	22 640	—	$\rho_{NO}$	1,60	1,95	<sup>21</sup>

Außerdem erhält man für den partiellen Differentialquotienten  $(\partial \bar{A} / \partial \beta)$ :

$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial \beta} = \frac{1}{F} \sum_{l=1}^R \left[ \left( \frac{\partial E_{k'l}}{\partial \beta} \right) - \left( \frac{\partial E_{kl}}{\partial \beta} \right) \right] f_l$$

Mit obigen Gleichungen als Grundlage wurde nun das iterative Verfahren der kleinsten Quadrate durchgeführt. Nach dem ersten Iterationsschritt mußte der durch die neuen Parameter aufgetretenen Änderung durch Neuordnung der Banden nochmals Rechnung getragen werden. Bei der Weiterführung der Iteration blieb diese Zuordnung erhalten.

Die Tab. 2 zeigt die erhaltenen Parameter mit ihren Startwerten als Vergleich. Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die schon 1960 von *Pullmann*<sup>23</sup> vorgeschlagenen Werte.

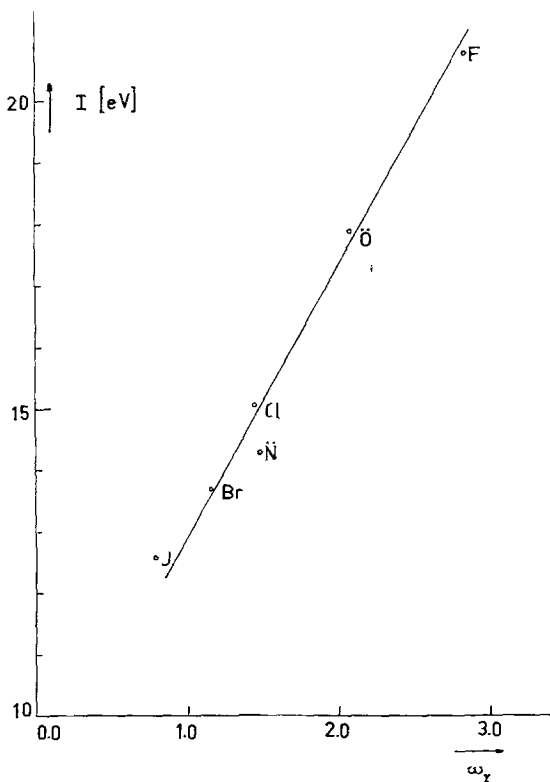


Abb. 1. Valenzzustandsionisierungsenergie  $I$  gegen  $\omega_x$

Die Parameter des Jods wurden nicht durch gemeinsame Variation mit den übrigen Parametern gewonnen, da die Zuordnung der UV-Banden noch zu wenig geklärt ist<sup>26</sup>. Ungefähre Werte für Jod ließen sich aus dem kontinuierlichen Gang der Parameter für F, Cl, Br abschätzen, mit denen sich alle Banden substituierter Jodbenzole recht gut wiedergeben ließen. Um durch etwaige Fehlzuordnungen die Werte der restlichen Parameter nicht zu verfälschen, variierten wir in einer anschließenden Rechnung nur  $\omega_J$  und  $\rho_{C-J}$ , wobei für alle anderen *Coulomb*- und Resonanzintegrale die von uns ermittelten und in Tab. 2 angegebenen Werte eingesetzt wurden. Da die so erhaltenen Größen die Reihe der Halogene in erwarteter Reihenfolge fortsetzen, scheint unsere Zuordnung zumindest empirisch gerechtfertigt.

Da wir unsere Anpassungen auf energetische Größen beschränkten, konnten die Intensitäten, wie erwartet, nicht verbessert werden. Sowohl mit den Startwerten, als auch mit den von uns errechneten Parametern ergaben sich die Oszillatorenstärken um einen Faktor von ungefähr 10 zu groß. In den meisten Fällen geben die Rechnungen jedoch das relative Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Banden ungefähr wieder, so daß die Oszillatorenstärken trotzdem zur Zuordnung herangezogen werden konnten.

Wie schon eingangs erwähnt, ist der  $\beta$ -Wert von der Molekülgröße bzw. der Zahl und Art der Heteroatome nicht unabhängig. Unser erhaltener Wert von  $22\,640\text{ cm}^{-1}$  ist daher als Mittelwert für die von uns berücksichtigten 88 monocyclischen Aromaten zu betrachten. Es wäre denkbar, einen Modellansatz für  $\beta$  zu machen und anstatt  $\beta$  die Parameter dieses Ansatzes zu schätzen.

Aus Rechnungen, die die Bindungsabstände zur Grundlage haben, sollte man erwarten, daß  $\rho_{\text{-C=N-}} > \rho_{\text{-C-NH}_2}$ ; bei unseren, aus UV-Spektren gewonnenen Resultaten ergibt sich die umgekehrte Reihenfolge. Die Differenzen beruhen nicht auf der Vereinfachung, daß kein Unterschied zwischen dem Stickstoff der Nitrogruppe und dem der Aminogruppe gemacht wurde; wir variierten die Parameter unter Ausschluß von Nitroverbindungen und erhielten für  $\rho_{\text{-C=N-}}$  und  $\rho_{\text{-C-NH}_2}$  praktisch die gleichen Resultate.

In der Extended-Hückel-Methode wurden zur Abschätzung der Coulombintegrale von Hoffmann<sup>27</sup> die Valenzzustandsionisierungsenergien<sup>28</sup> herangezogen. Wie die Abbildung zeigt, stehen auch die von uns aus den UV-Spektren erhaltenen Coulombintegrale in der HMO-Methode in einem linearen Zusammenhang mit den Valenzzustandsionisierungsenergien, wenn man jeweils nur die Zentren betrachtet, die gleichviel Elektronen zum  $\pi$ -System beitragen.

Wir danken dem Vorstand des Institutes für Theoretische Chemie der Universität Wien, Herrn Professor Dr. O. E. Polansky, für die Durchsicht des Manuskriptes; dem Vorstand des Institutes für Statistik der Universität Wien, Herrn Professor Dr. S. Sagoroff, sind wir für die Bereitstellung von Rechenzeit auf der Rechenanlage der Universität Wien (IBM 360-44) zu Dank verpflichtet.

<sup>1</sup> W. P. Purcell und J. A. Singer, J. Chem. Engng. Data **12**, 235 (1967).

<sup>2</sup> A. Streitwieser, jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, 1961.

<sup>3</sup> G. Vincow und G. K. Fraenkel, J. Chem. Physics **34**, 1333 (1961).

<sup>4</sup> B. und A. Pullman, Quantum Biochemistry, Interscience, 1963.

<sup>5</sup> R. W. Schmid und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **37**, 1453 (1954).

<sup>6</sup> G. Vincow, J. Chem. Physics **37**, 2484 (1962).

<sup>7</sup> A. Meyer, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **8**, 178 (1967).

- <sup>8</sup> *G. Klopman* und *J. Nasielski*, Bull. Soc. Chim. Belg. **70**, 490 (1961).  
<sup>9</sup> *G. Rasch*, Z. Chem. **2**, 347 (1962).  
<sup>10</sup> *P. Beltrame*, *P. L. Beltrame* und *M. Simonetta*, Tetrahedron [London] **24**, 3043 (1968).  
<sup>11</sup> *J. Kroner* und *H. Bock*, Chem. Ber. **101**, 1922 (1968).  
<sup>12</sup> *P. Schuster*, Mh. Chem. **98**, 1310 (1967).  
<sup>13</sup> *L. Lang*, Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Akadémiai Kiadó, Budapest 1959.  
<sup>14</sup> UV-Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim; Butterworths, London 1966.  
<sup>15</sup> *R. A. Friedel* und *M. Orchin*, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Wiley, 1951.  
<sup>16</sup> *J. M. Hershenson*, Ultraviolet and Visible Absorption Spectra, Academic Press, 1956.  
<sup>17</sup> *F. L. Pilar* und *J. R. Morris*, J. Chem. Physics **34**, 389 (1961).  
<sup>18</sup> *F. A. Matsen*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5243 (1950).  
<sup>19</sup> *G. Derflinger* und *H. Lischka*, Mh. Chem. **99**, 1851 (1968).  
<sup>20</sup> Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London, The Chemical Society, 1958.  
<sup>21</sup> *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **97**, 1365 (1966).  
<sup>22</sup> *Th. H. Brown* und *R. L. Taylor*, J. Chem. Physics **42**, 3979 (1965).  
<sup>23</sup> *B.* und *A. Pullman*, Results of Quantum Mechanical Calculations of the Electronic Structure of Biochemicals, Vol. I, p. VI, Paris 1960.  
<sup>24</sup> *O. E. Polansky* und *P. Schuster*, Mh. Chem. **95**, 281 (1964).  
<sup>25</sup> *O. E. Polansky* und *M. Grassberger*, Mh. Chem. **94**, 647 (1963).  
<sup>26</sup> *H. H. Jaffé* und *M. Orchin*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, 1962.  
<sup>27</sup> *R. Hoffmann*, J. Chem. Physics **39**, 1397 (1963).  
<sup>28</sup> *H. A. Skinner* und *H. O. Pritchard*, Chem. Rev. **55**, 745 (1955).