

MO-BERECHNUNGEN AN HETEROCYCLEN—VI*

ELEKTRONENSPEKTREN UND ELEKTRONENSTRUKTUR VON AZAINDOLIZINEN, METHYL- UND HYDROXYSUBSTITUIERTEN POLYAZAINDOLIZINEN

CHR. GLIER, F. DIETZ, M. SCHOLZ und G. FISCHER†

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig, DDR

(Received in Germany 6 March 1972; Received in the UK for publication 31 July 1972)

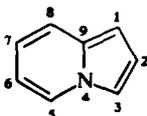
Zusammenfassung—Die Elektronenspektren und die Elektronenstruktur einiger Azaindolizine, methyl- und hydroxysubstituierter Polyazaindolizine wurden mit Hilfe des PPP-Verfahrens berechnet. Anhand der Elektronenspektren und Atomisierungswärmen wurden die Tautomerieverhältnisse an 5-Hydroxy-1,3,8-triazaindolizin, 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin, 5-Hydroxy-7-methyl-1,2,8-triazaindolizin und 5-Hydroxy-7-methyl-1,2,3,8-tetrazaindolizin untersucht.

Abstract—The electronic spectra and electronic structure of some azaindolizines, methyl- and hydroxy-substituted polyazaindolizines were calculated by means of the PPP-procedure. With the electronic spectra and heats of atomization the tautomerism of 5-hydroxy-1,3,8-triazaindolizine, 5-hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizine, 5-hydroxy-7-methyl-1,2,8-triazaindolizine, and 5-hydroxy-7-methyl-1,2,3,8-tetrazaindolizine was investigated.

EINLEITUNG

AZAINDOLIZINE, speziell methyl- und hydroxysubstituierte Triazaindolizine besitzen wegen ihres stabilisierenden Effektes in photographischen Emulsionen besonderes Interesse.¹ In der Literatur liegen experimentelle Angaben über UV-Spektren und einige MO-Berechnungen verschiedener Azaindolizine vor.^{2–11} Der Einfluss von Substituenten auf die Elektronenspektren und die π -Elektronenstruktur wurden jedoch bisher wenig bearbeitet.^{11–14} Über die Tautomerieverhältnisse an substituierten Polyazaindolizinen existieren aus experimentellen Messungen gewisse Vorstellungen, die Aussagen sind aber nicht in allen Fällen eindeutig.^{23–25} In der vorliegenden Arbeit wird über systematische quantenchemische Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse berichtet.

Alle hier behandelten Ringsysteme sollen einheitlich als Azaindolizine bezeichnet werden und die gleiche Bezifferung wie der Grundkörper, das Indolizin (I), erhalten.



Methode und Parameterwahl

Für die Untersuchungen der Elektronenspektren und der Elektronenstruktur der Azaindolizine und der methyl- und hydroxysubstituierten Polyazaindolizine ver-

* V. Mitt.: M. Scholz, D. Heidrich: Z. Chem. 7, 349 (1967); IV. Mitt.: D. Heidrich, M. Scholz: Mh. Chem. 101, 1394 (1970).

† VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, HA Color.

wendeten wir das SCF-CI-Verfahren in der PPP-Näherung.^{15,16} In die CI-Behandlung wurden alle beziehungsweise 25 einfach angeregte Konfigurationen einbezogen.

In den Azaindolizinen sind Stickstoffatome verschiedenen Typs eingebaut: das Stickstoffatom in Brückenposition ist pyrrolartig ($-\dot{N}-$), die Stickstoffatome im peripheren System sind vom Pyridintyp ($-\dot{N}=\text{}$). Im Hinblick auf die Häufung von Heteroatomen in den Derivaten der Tri- und Tetrazaindolizine wurde das Ionisierungspotential für den Brückenstickstoff I_N am Spektrum des Indolizins optimiert. Für alle anderen Parameter wurden in der Literatur bewährte Größen verwendet. Die in dieser Arbeit benutzten Parameter sind in Tab. 1 zusammengefasst.

TABELLE 1. SCF-PARAMETER

Atom	I_μ [eV]	$\gamma_{\mu\mu}$ [eV]	Z_μ	$\beta_{C-\mu}$ [eV]	$r_{C-\mu}$ [Å]	Literatur
C	11.16	11.08	1	-2.39	1.39	^a
\dot{N}	14.32	11.19	1	-2.576	1.39	^a
\ddot{N}	24.00	12.83	2	-2.30	1.39	^a
\dot{O}	17.28	14.58	1	-3.07	1.24	^b
\ddot{O}	35.76	18.06	2	-2.27	1.36	^b
CH ₃ C	10.69	8.61	1	-1.673	1.54	^b
H ₃	13.59	12.84	1	-4.78	1.10	^b

^a M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta, Berlin* **5**, 236 (1966)

^b J. Ladik, G. Biczó, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **62**, 401 (1969)

Die Methylgruppe wurde als Konjugationsmodell angesetzt. Die Elektronenwechselwirkungsintegrale γ_μ sind nach der Näherung von Mataga-Nishimoto¹⁷ berechnet. Unseren Rechnungen legten wir planare Moleküle mit idealer Geometrie zugrunde.¹⁸

TABELLE 2. EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE ELEKTRONENSPEKTREN EINIGER POLYAZAINDOLIZINE UND DERIVATE

Verbindung	ΔE_{ber} [eV]	f	ΔE_{exp} [eV]	log ϵ
1,2,8-Triazaindolizin (I)	3.75	0.20	4.14 ²⁷	3.31
	4.70	0.04	4.95	3.20
	5.92	1.17	5.91	4.04
1,3,8-Triazaindolizin (II)	4.42	0.16	4.55 ²⁷	3.57
	4.54	0.07		
	5.93	1.14	5.95	4.50
1,2,3,8-Tetrazaindolizin (III)	4.31	0.17		
	4.57	0.02		
	5.68	0.96		
7-Methyl-1,3,8-triazaindolizin (IV)	4.36	0.18		
	4.50	0.06	4.60 ¹²	3.60
	5.88	1.26		

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Elektronenspektren der Aza- und Polyazaindolizine

Die Elektronenspektren zahlreicher Aza- und Polyazaindolizine wurden von De Alti und Mitarbeitern⁹ berechnet und ausführlich diskutiert. Die Ergebnisse unserer Berechnungen an diesen Verbindungen mit einem optimierten Parametersatz für das Brückenstickstoffatom sind mit diesen Werten vergleichbar, der dritte Übergang wird bei allen Verbindungen längerwellig als dort berechnet und ist in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Darüberhinaus wurden die Elektronenanregungsenergien ΔE_{ber} und Oszillatorstärken f von 1,2,8-Triazaindolizin (I), 1,3,8-Triazaindolizin (II) und 1,2,3,8-Tetraazaindolizin (III)—Grundkörper einiger in der photographischen Emulsion verwendeter Stabilisatoren—sowie des 7-Methyl-1,3,8-triazaindolizins (IV) berechnet und in Tab. 2 zusammengestellt.

Elektronenstruktur der Azaindolizine

Die Elektronenstruktur des Indolizins und der Azaindolizine ist durch einen Elektronenüberschuss im Fünfring und einen Elektronenunterschuss im Sechsring charakterisiert.⁹ In Übereinstimmung damit erfolgen elektrophile Substitutionen an den C-Atomen des Fünfringes. Methylierung und Protonierung des Indolizins beziehungsweise der Diaza- und Triazaindolizine erfolgen bevorzugt am C³- (oder wenn dieses bereits blockiert am C¹-) Atom des Indolizins beziehungsweise an den N-Atomen (bevorzugt am N¹-Atom) im Fünfring.^{11, 18} Nach unseren Ergebnissen sollte für eine Protonierung und Methylierung des 1,3,8-Triazaindolizins (II) bevorzugt das N³-Atom in Frage kommen, während Paudler¹⁸ das N¹-Atom als bevorzugt angibt.

Bei einem sukzessiven Stickstoffeinbau in das Indolizingerüst ist nach experimentellen^{3, 19} und theoretischen Aussagen die Substitutionsreaktivität an allen Positionen verringert.

Die Elektronendichteverteilung der hier diskutierten Verbindungen ist in Tab. 3 zusammengestellt. In Tab. 4 sind für einige Verbindungen, von denen die experimentell vermessenen Dipolmomente bekannt sind, diese den berechneten π -Momenten gegenübergestellt. Die Berechnungen geben, in Unkenntnis der σ -Momentanteile, die Größenordnung der Dipolmomente gut wieder. Die Ladungsdichteverteilung der in dieser Arbeit untersuchten methyl- und hydroxysubstituierten Triaza- und Tetraazaindolizine zeigt das analoge Bild wie bei den unsubstituierten Azaindolizinen. Die substituierten Verbindungen weisen jedoch gegenüber den unsubstituierten Azaindolizinen einen geringeren Elektronendichteüberschuss im Fünfring und einen grösseren Elektronenmangel im Sechsring sowie eine grössere positive Nettoladung am Brückenstickstoff auf, bedingt durch die im tautomeren Gleichgewicht vorliegende Carbonylfunktion (siehe folgendes Kapitel).

Im ersten angeregten Zustand kommt es bei allen untersuchten Verbindungen zu einer Elektronendichteverchiebung vom Fünfring zum Sechsring, wie es auch für nichtalternierende Kohlenwasserstoffe gefunden wurde.²⁰



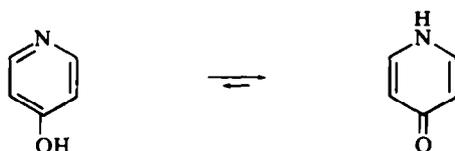
TABELLE 3. ELEKTRONDICHTVERTEILUNG IN DEN AZAINDOLIZINEN UND HYDROXY- UND METHYLDERIVATEN DER TRIAZA- UND TETRAZAINDOLIZINE

Verbindung	q ₁	q ₂	q ₃	q ₄	q ₅	q ₆	q ₇	q ₈	q ₉	q ₁₀	q ₁₁
I	1.314	1.241	0.947	1.581	0.933	1.025	0.801	1.291	0.866		
II	1.394	0.767	1.446	1.542	0.900	1.037	0.792	1.308	0.808		
IV	1.399	0.767	1.443	1.542	0.899	1.035	0.799	1.308	0.810		1.993
III	1.288	1.063	1.290	1.527	0.905	1.023	0.788	1.297	0.819		
Vb	1.395	0.788	1.392	1.602	0.782	1.060	0.947	1.751	0.857	1.424	
Vlb	1.395	0.787	1.392	1.601	0.780	1.052	0.950	1.753	0.857	1.429	2.002
Vllb	1.322	1.263	0.885	1.641	0.775	1.072	0.934	1.760	0.910	1.435	2.001
Vlllb	1.303	1.083	1.216	1.601	0.831	0.851	0.916	1.754	0.866	1.422	2.001

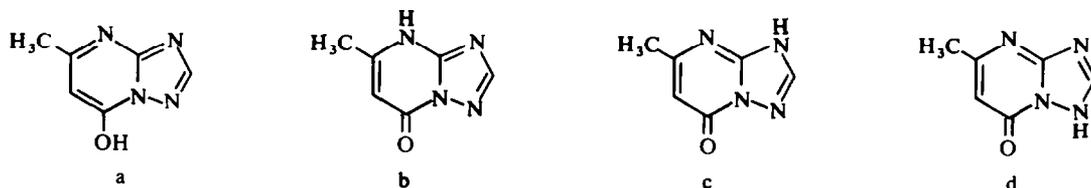
Damit verbunden ist eine Änderung des Dipolmomentes in Richtung und Betrag im 1. Anregungszustand gegenüber dem Grundzustand.

Tautomerieverhältnisse bei 5-Hydroxypolyazaindolizinen

Zur Untersuchung der Tautomerieverhältnisse an den 5-Hydroxytriaz- und -tetrazaindolizinen stützten wir uns auf an Hydroxypyridinen und deren Azanaloga gewonnenen Erkenntnisse.²¹ Nach IR-spektroskopischen Messungen in KBr und Lösungsmitteln verschiedener Polarität,^{21b,e} röntgenographischen Daten,^{21a} Raman-spektren,^{21e} Ionisationskonstanten^{21d} und UV-spektroskopischen Untersuchungen^{21a,b,c,f} am γ -Hydroxypyridin und dessen Azanaloga liegen diese Verbindungen im tautomeren Gleichgewicht fast ausschliesslich in der vinylogenen Lactam-Form vor, die vinyloge Lactim-Form ist nur mit etwa 1% am Gleichgewicht beteiligt:



Für die Lactam-Struktur sprechen auch quantenchemische Berechnungen an diesen Verbindungen von Kwiatkowski.²² Die Ergebnisse von IR-spektroskopischen Messungen am 5-Hydroxy-1,3,8-triazaindolizin (V),²³ 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin (VI) und 5-Hydroxy-7-methyl-1,2,8-triazaindolizin (VII)²⁴ deuten ebenfalls auf das Vorliegen einer Lactam-Struktur hin. Darüber, an welches N-Atom das Proton gebunden ist, gibt es keine genauen Vorstellungen.^{24,25} Ähnlich den Purinen sind folgende tautomere Formen bei VI und beim 5-Hydroxy-7-methyl-1,2,3,8-tetrazaindolizin (VIII) möglich:



VI bzw VIII

Die möglichen Tautomeren des 5-Hydroxy-7-methyl-1,2,8-triazaindolizins (VII) haben folgende Strukturen :



VII

Für alle möglichen Tautomeren der Verbindungen VI, VII und VIII wurden die Elektronenübergangsenergien ΔE_{ber} und die Oszillatorstärken f berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Ausserdem sind in dieser Tabelle die experimentell gemessenen Anregungsenergien ΔE_{exp} und $\log \epsilon$ aufgeführt. In Abb 1

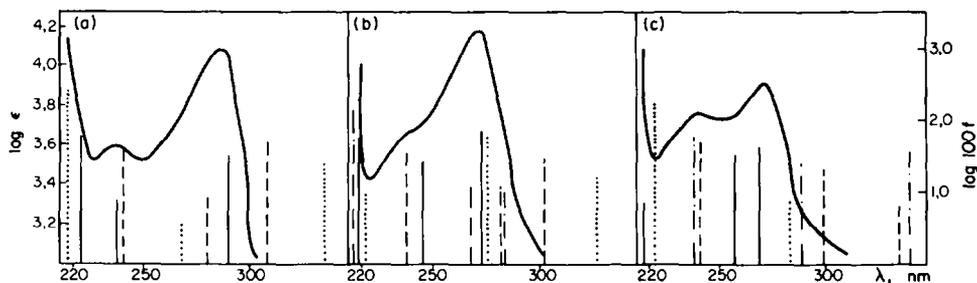


Abb 1. Vergleich der experimentellen und berechneten Spektren

- a. VIIa ·····, VIIb ———, VIIc - - - -
 b. VIa - · - ·, VIb ———, VIc - - - -, VI d ·····
 c. VIIIa - · - ·, VIIIb ———, VIIIc - - - -, VIII d ·····

sind unter die experimentellen Spektralkurven dieser Verbindungen die theoretisch berechneten Elektronenübergänge als Linien eingezeichnet, deren Länge $\log 100 f$ entspricht. Ein Vergleich der berechneten mit den experimentellen Übergangsenergien und der relativen Intensitätsabstufung zeigt, dass bei allen drei Verbindungen VI, VII und VIII die Lactam-Form b vorliegt, bei der das Wasserstoffatom am Sechsringstickstoffatom N^8 lokalisiert ist. Für alle anderen möglichen Tautomeren wurden die Übergänge zu langwellig berechnet.

Auch die SCF- π -Elektronenenergien $\Delta E_{\pi}^{\text{total}}$ (die um die Kern-Kern-Abstoßungsenergien korrigierten elektronischen Energien) wurden alle (bis auf VIIIb) zugunsten der Lactam-Form b berechnet. Deren Werte und die nach Dewar und Mitarbeiter²⁶ berechneten Atomisierungswärmen ΔH sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die

TABELLE 4. VERGLEICH ZWISCHEN EXPERIMENTELLEN DIPOLMOMENTEN UND BERECHNETEN π -MOMENTEN

Verbindung	μ_{exp} [D]	π -Moment [D]
Indolizin	1.30 ^a	1.75
3-Azaindolizin	2.15 ^b	2.40
II	4.10 ^c	4.54

^a siehe Lit. 3

^b F. Hiller, B. Mazheika, T. T. Grandberg, *Khim. Geterozikl. Soed.* 884 (1967); *Chem. Absts.* 68, 68 719e (1968)

^c Y. Makisumi, H. Kono, H. Watanaba, K. Tori, *Chem. pharmac. Bull.* 12, 204 (1964); *Chem. Absts.* 61, 2941 (1964)

TABELLE 5. VERGLEICH ZWISCHEN EXPERIMENTELLEN UND BERECHNETEN ELEKTRONENSPEKTREN DER TAUTOMEREN FORMEN DER 5-HYDROXY-7-METHYL-TRIAZA- UND TETRAZAINDOLIZINE

Verbindung	ΔE_{ber} [eV]	f	ΔE_{exp} [eV]	log ϵ
5-Hydroxy-1,3,8-triazaindolizin (Va)	4.46	0.19		
	4.58	0.03		
	5.91	1.16		
5-Oxo-5,8-dihydro-1,3,8-triazaindolizin (Vb)	4.69	0.29	4.55 ²⁸	3.96
	5.05	0.27	5.17	3.67
	5.87	0.21		
5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin (VIa)	4.39	0.20		
	4.54	0.06		
	5.87	1.29		
7-Methyl-5-oxo-5,8-dihydro-1,3,8-triazaindolizin (VIb)	4.57	0.28	4.58 ¹²	4.05
	5.01	0.21	5.06	3.65
	5.68	0.98		
7-Methyl-5-oxo-1,5-dihydro-1,3,8-triazaindolizin (VIc)	4.03	0.22		
	4.35	0.17		
	5.17	0.28		
7-Methyl-5-oxo-3,5-dihydro-1,3,8-triazaindolizin (VI d)	3.56	0.17		
	4.47	0.35		
	5.63	0.09		
5-Hydroxy-7-methyl-1,2,8-triazaindolizin (VIIa)	3.75	0.21		
	4.61	0.03		
	5.76	1.28		
7-Methyl-5-oxo-5,8-dihydro-1,2,8-triazaindolizin (VIIb)	4.27	0.31	4.28 ¹²	4.05
	5.15	0.07	5.17	3.50
	5.65	0.74		
7-Methyl-5-oxo-1,5-dihydro-1,2,8-triazaindolizin (VIIc)	4.01	0.39		
	4.43	0.08		
	5.16	0.31		
5-Hydroxy-7-methyl-1,2,3,8-tetrazaindolizin (VIIIa)	4.32	0.22		
	4.50	0.02		
	5.60	1.08		
7-Methyl-5-oxo-5,8-dihydro-1,2,3,8-tetrazaindolizin (VIIIb)	4.60	0.29	4.55 ²⁴	3.82
	4.73	0.30	5.12	3.72
	5.69	0.07		
7-Methyl-5-oxo-1,5-dihydro-1,2,3,8-tetrazaindolizin (VIIIc)	3.12	0.06		
	4.05	0.26		
	5.13	0.36		
7-Methyl-5-oxo-3,5-dihydro-1,2,3,8-tetrazaindolizin (VIII d)	2.69	0.14		
	4.24	0.16		
	5.59	0.43		

TABELLE 6. BERECHNETE π -ELEKTRONENENERGIEN $\Delta E_{\pi}^{\text{total}}$ UND ATOMISIERUNGSWÄRMEN ΔH DER TAUTOMEREN STRUKTUREN

Verbindung	$\Delta E_{\pi}^{\text{total}}$ [eV]	ΔH [eV]
Va	- 190.56	- 85.99
b	- <u>205.55</u>	- <u>108.87</u>
VIa	- 222.14	- 106.04
b	- <u>237.28</u>	- <u>129.20</u>
c	- 237.11	- 129.05
d	- 237.07	- 129.17
VIIa	- 221.49	- 104.80
b	- <u>236.30</u>	- <u>128.16</u>
c	- 235.80	- 127.76
VIIIa	- 224.46	- 98.49
b	- 239.53	- 121.58
c	- <u>239.83</u>	- <u>121.95</u>
d	- 239.62	- 121.83

Atomisierungswärmen ΔH wurden als Summe der $n_{\text{H}}\text{CH}$ - und $n'_{\text{H}}\text{XH}$ -Bindungsenergien E_{CH} beziehungsweise E_{XH} der auf die optimalen Bindungslängen korrigierten Bindungsenergien von $\text{sp}^2\text{-sp}^2\text{-}\sigma$ -Bindungen E'_{CC} beziehungsweise E'_{CX} und der π -Elektronenenergien $E_{\pi\text{b}}$ (aus der PPP-Rechnung) berechnet:²⁶

$$-\Delta H = n_{\text{H}}E_{\text{CH}} + n'_{\text{H}}E_{\text{XH}} + \Sigma E'_{\text{CC}} + \Sigma E'_{\text{CX}} + E_{\pi\text{b}}$$

Die SCF- π -Elektronenenergien $\Delta E_{\pi}^{\text{total}}$ und die Atomisierungswärmen ΔH laufen parallel und weisen die Lactam-Strukturen als die energetisch stabileren aus. Ausser bei der Verbindung VIII (wo die Form c als die stabilere erscheint) wird für die restlichen Verbindungen die Lactam-Form b als die stabilere berechnet.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ E. J. Birr, *Chimia* **24**, 125 (1970)
- ² S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* 3999 (1963)
- ³ W. Engewald, Dissertation KMU Leipzig (1968)
- ⁴ H. C. Longuet-Higgins and C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 87 (1947)
- ⁵ J. Feitelson, *J. Chem. Phys.* **43**, 2511 (1965)
- ⁶ W. W. Paudler and H. L. Blewitt, *J. Org. Chem.* **30**, 4081 (1965); *Tetrahedron* **21**, 353 (1965)
- ⁷ W. W. Paudler, J. E. Kuder and F. Helmik, *J. Org. Chem.* **33**, 1379 (1968)
- ⁸ B. J. Black, R. D. Brown and H. L. Heffernan, *Austr. J. Chem.* **20**, 1305, 1325 (1967)
- ⁹ A. V. Galasso, G. De Alti and A. Bigotto, *Theoret. Chim. Acta, Berlin* **9**, 222 (1968)
- ¹⁰ A. Gamba and G. Favini, *Gazz. Chim. Ital.* **98**, 167 (1968)
- ¹¹ J. D. Brower, *J. Chem. Soc.* 4510 (1957)
- ¹² K. Shirakawa, *J. pharmac. Soc. Japan* **79**, 903 (1959); *Chem. Absts.* **54**, 11038 (1960); *Chem. Absts.* **54**, 11039 (1960); *Chem. Absts.* **53**, 8150 (1959); *Chem. Absts.* **55**, 10452 (1961)
- ¹³ K. Shirakawa, *ibid.* **79**, 1482 (1959); **78**, 1395 (1958); **80**, 1550 (1960)
- ¹⁴ Y. Makisumi, *Chem. pharmac. Bull. (Tokyo)* **11**, 851 (1963); *Chem. Absts.* **59**, 10048 (1963)
- ¹⁵ R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953)
- ¹⁶ J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
- ¹⁷ N. Mataga and K. Nishimoto, *Z. Physikal. Chem. Frankfurt* **13**, 140 (1957)

- ¹⁸ W. W. Paudler, *J. Org. Chem.* **31**, 1295 (1966)
- ¹⁹ W. W. Paudler, *Chem. Commun.* 377 (1967)
- ²⁰ N. Tyutyulkov, *Commun. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci.* **11**, 639 (1969)
- ²¹ ^a S. F. Mason, *J. Chem. Soc.* 4874, 5010 (1957); 1253 (1959)
- ²¹ ^b D. J. Brown and E. Hoeger, *Ibid.* 211 (1955)
- ²¹ ^c A. Albert and J. N. Phillips, *Ibid.* 1294 (1956)
- ²¹ ^d A. Albert and E. Spinner, *Ibid.* 1221 (1960)
- ²¹ ^e H. Specker and H. Gauros, *Chem. Ber.* **75**, 1338 (1942)
- ²¹ ^f R. A. Coburn and G. O. Dudek, *J. Phys. Chem.* **72**, 1177, 3681 (1968)
- ²² J. S. Kwiatkowski, *Theoret. chim. Acta, Berlin* **17**, 35 (1970)
- ²³ A. H. Beckett, R. G. W. Spickett and S. H. B. Wright, *Tetrahedron* **24**, 2839 (1968)
- ²⁴ C. F. H. Allen, H. R. Beifluss, D. M. Burness, G. A. Reynolds, J. F. Tinker and J. A. van Allen, *J. Org. Chem.* **24**, 779 (1959)
- ²⁵ J. A. Levin, V. A. Gulina and V. A. Kukhtin, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 2673 (1963)
- ²⁶ M. J. S. Dewar, F. R. S. Harget and A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc.* **A315**, 443, 457 (1970)
- ²⁷ G. M. Badger, P. J. Nelson and K. T. Potts, *J. Org. Chem.* **29**, 2542 (1964)
- ²⁸ Y. Makisumi, *Chem. pharmac. Bull. (Tokyo)* **10**, 620 (1962); *Chem. Absts.* **58**, 13950 (1963)