

Pariser-Parr-Pople-Rechnungen an Molekülen mit Aminogruppen

I. Die Parameter der Aminogruppen

MARTIN KLESSINGER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Eingegangen am 25. März 1966

PPP-Rechnungen am Anilin wurden mit verschiedenen Parametern für die Aminogruppe durchgeführt. Mit $\delta\omega_N = -11.47$ eV, $\beta_{CN} = -2.30$ eV, $\gamma_{11}(N) = 12.83$ eV und nach der von MATAGA vorgeschlagenen Formel berechneten Zweizentren-Coulombintegralen erhält man für das Anilin und die Phenylendiamine eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Daten. Die Wahl der Parameter sowie die Ergebnisse für den Grundzustand und die ersten angeregten Singulettzustände werden diskutiert.

PPP-calculations were performed for aniline with different sets of parameters for the amino group. Using $\delta\omega_N = -11.47$ eV, $\beta_{CN} = -2.30$ eV, $\gamma_{11}(N) = 12.83$ eV and two-centre-Coulomb integrals evaluated according to the procedure due to MATAGA, the agreement between calculated and experimental data is excellent, for aniline as well as for the phenylenediamines. Parameter values and results for the ground state and the lowest excited singlet states of aniline are discussed.

Des calculs PPP ont été effectués sur l'aniline avec différents jeux de paramètres pour le groupe amino. En utilisant $\delta\omega_N = -11,47$ eV, $\beta_{CN} = -2,30$ eV, $\gamma_{11}(N) = 12,83$ eV et des intégrales coulombiennes bi-centriques évaluées selon le procédé de MATAGA, l'accord entre la théorie et l'expérience est excellent tant pour l'aniline que pour les phénylène diamines. On discute les valeurs des paramètres et les résultats pour l'état fondamental et le plus bas singulet excité de l'aniline.

1. Einleitung

Eines der Hauptanwendungsgebiete semiempirischer π -Elektronentheorien ist die Berechnung der Elektronenspektren ausgedehnter π -Elektronensysteme, wie sie beispielsweise in organischen Farbstoffen vorliegen. Dabei hat es sich für die Berechnung angeregter Zustände als notwendig erwiesen, die Elektronenwechselwirkung explizit zu berücksichtigen, etwa in der mit den Namen PARISER, PARR und POPLÉ verknüpften Näherung [29, 32]. Solche PPP-Rechnungen sind mit großem Erfolg an zahlreichen Kohlenwasserstoffen und Heteromolekülen durchgeführt worden [30], doch wurden für die Aminogruppe von den verschiedenen Autoren sehr unterschiedliche Parameter verwendet [3, 5, 6, 7, 15, 16, 18, 20, 31], und die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten ist für die Moleküle mit Aminogruppen meist weniger gut als für andere Verbindungsklassen.

Die Bestimmung der Heteroatom-Parameter ist in allen semiempirischen MO-Verfahren ein schwieriges Problem, das sich prinzipiell unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten angehen läßt: Entweder kann versucht werden, die Parameter unter Zuhilfenahme experimenteller Daten wie der Atomspektren theoretisch aus

den quantenchemischen Gleichungen abzuleiten, oder die Parameter können als rein empirische Größen behandelt und so gewählt werden, daß eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten wird.

In der vorliegenden Arbeit soll der zweite Weg beschritten werden, die Parameter der Aminogruppe sollen rein empirisch bestimmt werden, da wir im Rahmen unserer Untersuchungen über den Grundchromophor der Indigofarbstoffe (11) daran interessiert sind, eine möglichst gute theoretische Voraussage der Spektren bisher noch unbekannter Verbindungen mit Aminogruppen zu erhalten. Als Testmolekül wählten wir das Anilin, für das eingehende Rechnungen von FISCHER-HJALMARS [7] vorliegen. In dieser Arbeit wird die Bestimmung der optimalen Parameter für das Anilin sowie ihre Anwendung auf die Berechnung der Spektren von *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin mitgeteilt. Die folgende Arbeit behandelt Cyanine, Merocyanine und Quadrupol-Merocyanine; in einer weiteren Arbeit werden unsere Untersuchungen über den Grundchromophor der Indigo-Farbstoffe fortgesetzt werden. Eine Analyse der Heteroparameter auf der Grundlage der Theorie der Gruppenfunktionen (12), die auch die explizite Berücksichtigung der Polarität der σ -Bindungen gestattet, befindet sich in Vorbereitung.

2. Das Rechenverfahren

Alle in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse wurden nach der Methode von PARR, PARISER und POPLÉ (PPP-Methode) [29, 32] erhalten.

Ein für diesen Zweck entwickeltes Programm berechnet ausgehend von HMO's die Pople-SCF-MO's und anschließend die Konfigurationswechselwirkung zwischen allen einfach angeregten Singulettzuständen; außer den Anregungsenergien werden dabei auch die Oszillatorenstärken der Elektronenübergänge sowie die Ladungsdichten, Bindungsordnungen und Dipolmomente für den Grundzustand und die vier energetisch niedrigsten angeregten Singulettzustände ermittelt. Triplettzustände werden nicht berechnet, da hierfür im allgemeinen noch kein ausreichendes experimentelles Vergleichsmaterial zur Verfügung steht.

Genauere Daten für die Struktur des Anilins sind bisher nicht bekannt; folgende idealisierte Geometrie wurde daher den Rechnungen am Anilin und an den Phenylendiaminen zugrunde gelegt: Alle Winkel wurden zu 120° angenommen, für alle CC-Bindungslängen wurde $r_{CC} = 1,40 \text{ \AA}$ und für die C-N-Bindung $r_{CN} = 1,43 \text{ \AA}$ verwendet. Die Wahl der Parameter für die Rechnung wird im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

Die Einzelheiten der PPP-Methode sind hinreichend oft dargestellt worden [28, 30]; hier sollen deshalb nur die wichtigsten Formeln zur Einführung der in den folgenden Abschnitten verwendeten Bezeichnungsweise wiedergegeben werden.

Der Hamilton-Operator für die $N\pi$ -Elektronen eines konjugierten Systems wird in der Form

$$\mathcal{H}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N h_{\text{eff}}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

geschrieben. Die Basisfunktionen φ_ν (Atomorbitale) sollen die Beziehung

$$\varphi_\mu(1) \varphi_\nu(1) \equiv 0 \quad (2)$$

erfüllen (zero differential overlap-Näherung). Dadurch verschwinden alle Elektronenwechselwirkungsintegrale außer den Coulomb-Integralen

$$\gamma_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^*(1) \varphi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu^*(2) \varphi_\nu(2) d\tau_1 d\tau_2 = (\mu\mu | \nu\nu) \quad (3)$$

Die Einzentren-Coulomb-Integrale werden nach

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad (4)$$

aus den spektroskopisch ermittelten Ionisationspotentialen I_{μ} und den Elektronenaffinitäten A_{μ} der Atome μ bestimmt [27], während die Zweizentren-Coulomb-Integrale nach dem von PARISER und PARR angegebenen Verfahren [29] oder nach der Formel von MATAGA und NISHIMOTO [19] berechnet werden.

Für die Diagonalelemente α_{μ} des effektiven Gerüstoperators h_{eff} (1) erhält man nach GOEPPERT-MAYER und SKLAR [10]

$$\alpha_{\mu} = \int \varphi_{\mu}^*(1) h_{\text{eff}}(1) \varphi_{\mu}(1) d\tau_1 = W_{\mu} - \sum_{\nu \neq \mu} [n_{\nu} \gamma_{\mu\nu} + \langle \mu | U_{\nu} | \mu \rangle] \quad (5)$$

wobei die Summe über alle Atome ν des Moleküls läuft und n_{ν} gleich der Anzahl der Elektronen ist, die das Atom ν zum konjugierten System beisteuert ($n_{\nu} = 0,1$ oder 2). W_{μ} kann als negatives Ionisationspotential des Atoms μ im Valenzzustand gedeutet werden, und U_{μ} ist das Potential des neutralen Atoms μ .

Die Durchdringungsintegrale $\langle \mu | U_{\nu} | \mu \rangle = \int \varphi_{\mu}^*(1) U_{\nu}(1) \varphi_{\mu}(1) d\tau_1$ in Gl. (5) gehen mit zunehmendem Kernabstand $r_{\mu\nu}$ sehr schnell gegen Null, so daß sie hier in sehr guter Näherung vernachlässigt werden können, wenn die Atome μ und ν nicht benachbart sind. Da die Durchdringungsintegrale außerdem nahezu unabhängig von der Natur der Atome μ und ν sind, ist ihr Beitrag zu α_{μ} nahezu konstant, wenn alle Atome μ die gleiche Anzahl Nachbaratome (im allgemeinen drei) haben. Für die Rechnungen mit empirischen Werten der Parameter ist es zweckmäßig, $W_{\text{C}} - \sum_{\mu'} \langle \mu | U_{\mu'} | \mu \rangle$ als Nullpunkt der Energieskala zu verwenden*, wobei die Summe jetzt über alle dem C-Atom μ benachbarten Atome μ' laufen soll. Damit vereinfacht sich Gl. (5) zu

$$\alpha_{\mu}(\text{C}) = - \sum_{\nu \neq \mu} n_{\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (6a)$$

bzw.

$$\alpha_{\mu}(\text{X}) = \delta\omega_{\text{X}} - \sum_{\nu \neq \mu} n_{\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (6b)$$

je nachdem, ob Atom μ ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom X ist. In Gl. (6) wurde die Abkürzung

$$\delta\omega_{\text{X}} = \omega_{\text{X}} - \omega_{\text{C}} \approx W_{\text{X}} - W_{\text{C}} \quad (7)$$

mit

$$\omega_{\text{X}} = W_{\text{X}} - \sum_{\mu'} \langle \mu | U_{\mu'} | \mu \rangle \quad (8)$$

verwendet.

Die Außerdiagonalelemente $\beta_{\mu\nu}$ des Operators h_{eff} (1) werden als empirische Parameter der Theorie behandelt und gleich Null gesetzt, wenn die Atome μ und ν nicht benachbart sind:

$$\beta_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(1) h_{\text{eff}}(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \begin{cases} = \text{empirischer Parameter} \\ = 0, \text{ wenn } \mu \text{ und } \nu \text{ nicht benachbart.} \end{cases} \quad (9)$$

3. Die empirische Bestimmung der Parameter für die Aminogruppen

Die Parameter $\delta\omega_{\text{X}}$ und $\gamma_{\mu\nu}$ der PPP-Methode lassen sich auf der Grundlage des Potentialansatzes von GOEPPERT-MAYER und SKLAR [17] aus den spektroskopischen Daten abschätzen. Unter der Annahme eines sp^2 -hybridisierten σ -Gerüsts und eines doppelt besetzten $2p_y$ -Orbitales ergibt sich für den Aminostickstoff $\delta\omega_{\text{N}} = -17,47$ eV und $\gamma_{11}(\text{N}) = 12,83$ eV (vgl. Anhang). Mit diesen Parametern und mit dem von BROWN und HEFFERNAN [3] für die Berechnung des Pyrrolspektrums vorgeschlagenen Wert $\beta_{\text{CN}} = -2,30$ eV erhält man die in Tab. 1,

* Für POPLE-SCF-Rechnungen ist $\omega_{\text{C}} + \frac{1}{2} \gamma_{11}(\text{C})$ ein günstiger Nullpunkt der Energie, da in diesem Falle die Diagonalelemente $H_{\mu\mu}^{\text{SCF}}$ des Hartree-Fock-Operators für einen alternierenden Kohlenwasserstoff gleich Null sind.

Zeile 1 angegebenen Ergebnisse für die ersten angeregten Singulettzustände des Anilins. Dabei wurde für die Kohlenstoffatome $\gamma_{11}(\text{C}) = 14,08 \text{ eV}$ und $\beta_{\text{CC}} = 2,3194 \text{ eV}^*$ verwendet, während die $\gamma_{\mu\nu}(\text{CC})$ und $\gamma_{\mu\nu}(\text{CN})$ ($\mu \neq \nu$) für Abstände $r_{\mu\nu} > 2,80 \text{ \AA}$ theoretisch berechnet und für $r_{\mu\nu} \leq 2,80 \text{ \AA}$ in der von PARISER und PARR angegebenen Weise [29] durch quadratische Interpolation ermittelt wurden. Die Übereinstimmung des so berechneten mit dem experimentell beobachteten Spektrum des Anilins (Tab. 1, letzte Zeile) ist keineswegs zufriedenstellend: Das berechnete Spektrum ähnelt mit seinen zwei sehr schwachen Banden im längerwelligen Bereich und einer intensiven Bande bei kürzeren Wellenlängen eher dem Spektrum des Benzols als dem des Anilins. Auch das Dipolmoment des angeregten Zustandes kommt erheblich zu niedrig heraus.

Tabelle 1. *Anilin*, PPP-Rechnungen mit verschiedenen Parametern. Energien (in eV) und Dipolmomente μ des Grundzustandes und der ersten angeregten Singulettzustände sowie Oszillatorenstärken der Übergänge (in Klammern)

	1A_1 -Zustand	1B_2 -Zustand	1A_1 -Zustand	1B_2 -Zustand	1A_1 -Zustand
$\delta\omega_N = -17,47$	0,0	4,70 (0,009)	5,02 (0,006)	6,91 (1,14)	6,89 (1,26)
$\gamma_{11}(\text{N}) = 12,83$	$\mu = 0,67 \text{ D}$	$\mu = 1,02 \text{ D}$	$\mu = 0,88 \text{ D}$	$\mu = 1,10 \text{ D}$	$\mu = 1,33 \text{ D}$
$\delta\omega_N = -17,91$	0,0	4,70 (0,016)	5,04 (0,004)	6,93 (1,14)	6,91 (1,25)
$\delta\omega_{\text{C}_1} = + 0,30$	$\mu = 0,77 \text{ D}$	$\mu = 1,13 \text{ D}$	$\mu = 0,94 \text{ D}$	$\mu = 1,15 \text{ D}$	$\mu = 1,44 \text{ D}$
$\delta\omega_N = -20,56$	0,0	4,72 (0,007)	5,04 (0,003)	6,93 (1,16)	6,92 (1,25)
$\gamma_{11}(\text{N}) = 14,45$	$\mu = 0,55 \text{ D}$	$\mu = 0,80 \text{ D}$	$\mu = 0,69 \text{ D}$	$\mu = 0,84 \text{ D}$	$\mu = 1,03 \text{ D}$
$\delta\omega_N = -17,47^a$	0,0	4,64 (0,004)	5,37 (0,01)	6,89 (0,40)	7,08 (0,50)
$\gamma_{11}(\text{N}) = 12,83$	$\mu = 0,61 \text{ D}$	$\mu = 0,54 \text{ D}$	$\mu = 0,97 \text{ D}$	$\mu = 2,02 \text{ D}$	$\mu = 2,21 \text{ D}$
Experiment ^b	0,0	4,34 (0,03)	5,29 (0,17)	6,30 (?)	
	$\mu = 1,02 \text{ D}$	$\mu > 5 \text{ D}$			

^a Mit Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung zwischen doppelt angeregten Zuständen.

^b Übergangsenergien und Oszillatorenstärken nach [2], π -Anteil der Dipolmomente nach [25].

Eine Berücksichtigung der Durchdringungsintegrale nach Gl. (8) (vgl. Anhang) hat nur einen geringen Einfluß auf die Ergebnisse (Tab. 1, Zeile 2) und führt nicht zu einer Verminderung der Diskrepanz zwischen berechneten und experimentellen Daten.

Nach ARONEY und LEFÈVRE [1] ist die Aminogruppe des Anilins nicht koplanar mit dem Benzolring. Eine solche Abweichung von der Koplanarität kann bei der Ermittlung der Parameter $\delta\omega_N$ und $\gamma_{11}(\text{N})$ durch eine Hybridisierung in Richtung auf sp^3 berücksichtigt werden (vgl. Anhang). Für einen Winkel $\varphi = 43^\circ$ zwischen der NH_2 -Ebene und der Ebene des Benzolringes erhält man $\delta\omega_N = -20,56 \text{ eV}$ und $\gamma_{11}(\text{N}) = 14,45 \text{ eV}$, doch unterscheidet sich das mit diesen Parametern berechnete Spektrum des Anilins (Tab. 1, Zeile 3) nur sehr wenig von den Ergebnissen der beiden ersten Rechnungen.

* Dieser Wert ergibt sich für $r_{\text{CC}} = 1,40 \text{ \AA}$ aus der von KON [13] angegebenen Formel $\beta_{\text{CC}} = -17,464/r_{\text{CC}}^6$.

Eine Berücksichtigung der doppelt angeregten Zustände bei der Konfigurationswechselwirkung (Tab. 1, Zeile 4) führt zu einer erheblichen Verbesserung der Anregungsenergien, doch bleiben auch dann die Oszillatorenstärken und Dipolmomente nahezu unverändert.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei Verwendung der theoretisch abgeschätzten Parameterwerte für die Aminogruppe nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der PPP-Rechnung und den experimentellen Daten für

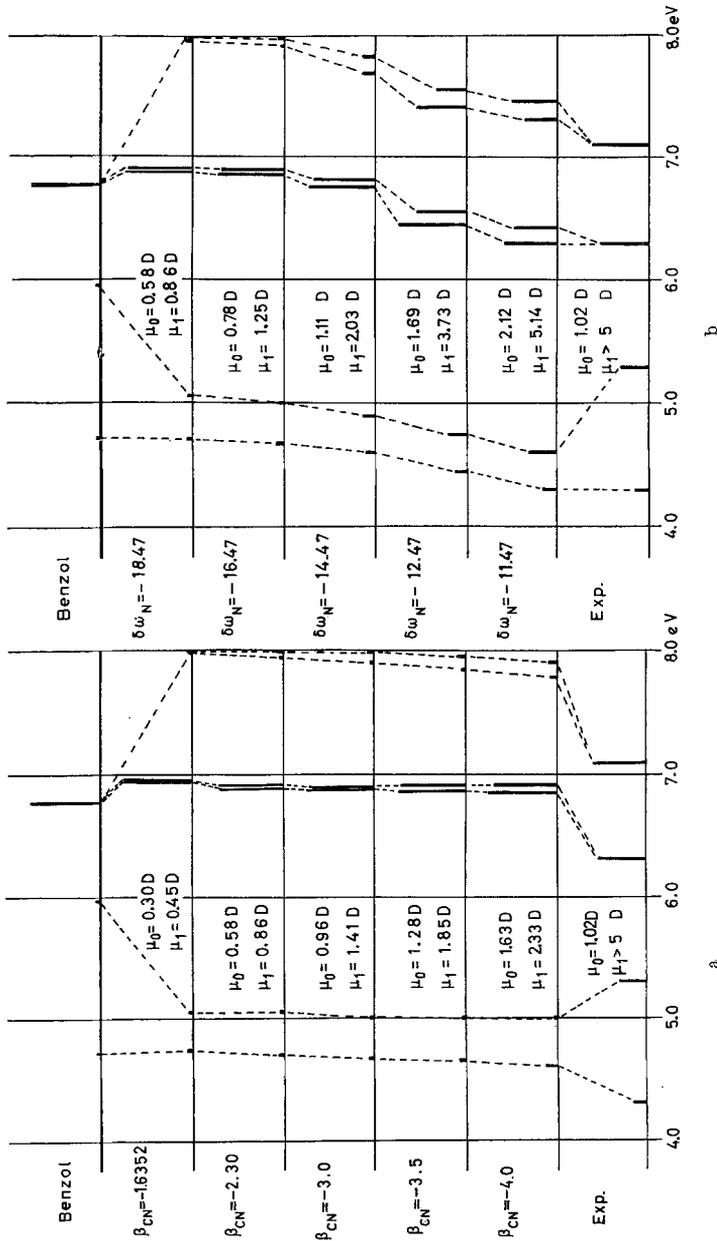


Abb. 1. PPP-Rechnungen für Anilin. Die Abhängigkeit des berechneten Spektrums von den Parametern $\delta\omega_N$ und β_{CN} ; a) Variation von β_{CN} ($\delta\omega_N = -18,47$ eV); b) Variation von $\delta\omega_N$ ($\beta_{CN} = -2,30$ eV)

Tabelle 2. Anilin, PPP-Rechnungen mit verschiedenen Parametern. Energien (in eV) und Dipolmomente μ des Grundzustandes und der ersten angeregten Singulettzustände sowie Oszillatorenstärken f der Übergänge (in Klammern)

	1A_1 -Zustand	1B_2 -Zustand	1A_1 -Zustand	1B_2 -Zustand	1A_1 -Zustand
$\delta\omega_N$	= -17,47	0,0	4,66 (0,014)	4,98 (0,012)	6,86 (1,09)
$\gamma_{11}(N)$	= 14,45	$\mu = 0,87$ D	$\mu = 1,44$ D	$\mu = 1,23$ D	$\mu = 1,59$ D
$\delta\omega_N$	= -17,47	0,0	4,52 (0,03)	4,86 (0,05)	6,67 (0,84)
$\gamma_{11}(N)$	= 17,21	$\mu = 1,47$ D	$\mu = 2,95$ D	$\mu = 2,45$ D	$\mu = 3,40$ D
$\delta\omega_N$	= -17,47	0,0	4,59 (0,01)	5,63 (0,02)	6,49 (0,07)
$\gamma_{11}(N)$	= 12,83	$\mu = 0,70$ D	$\mu = 1,01$ D	$\mu = 1,26$ D	$\mu = 1,16$ D
$\gamma_{12}(CC)$	= 6,90				$\mu = 1,15$ D

das Anilin zu erzielen ist. Es wurde deshalb untersucht, wie diese Parameter abzuändern sind, um die experimentellen Daten durch die Rechnung möglichst gut reproduzieren zu können.

Es liegt nahe, den empirischen Parameter β_{CN} abzuändern; der Einfluß der Variation von β_{CN} auf die berechneten π - π^* -Übergänge ist in Abb. 1a dargestellt. Mit dem Betrage nach steigendem β_{CN} , d. h. mit zunehmender Konjugation von Aminogruppe und Benzolring steigt sowohl die Intensität der ersten beiden π - π^* -Übergänge als auch das Dipolmoment des ersten angeregten Zustandes, doch ist selbst für $\beta_{CN} = -4,0$ eV noch keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen.

Einen sehr viel stärkeren Einfluß hat die Variation von $\delta\omega_N$ auf das berechnete Spektrum (Abb. 1b). Je kleiner $\delta\omega_N$ dem Betrage nach ist, je leichter also das einsame Elektronenpaar vom Stickstoff entfernt werden kann, um so langwelliger liegen die berechneten Absorptionsbanden und um so größer ist ihre Intensität.

Für $\delta\omega_N = -11,47$ eV ist die Übereinstimmung mit dem Experiment, abgesehen von der Lage des zweiten angeregten Zustandes, bereits recht gut.

Bei einer empirischen Bestimmung der Parameter der Aminogruppe können außer β_{CN} und $\delta\omega_N$ auch $\gamma_{11}(N)$ und γ_{uv} variiert werden. (Tatsächlich sind $\delta\omega_N$ und $\gamma_{11}(N)$ nicht unabhängig voneinander, da beide durch das Ionisationspotential des Valenzzustandes bestimmt werden. Da die Elektronenaffinität A_N nicht genau bekannt ist, ist eine unabhängige Variation von $\delta\omega_N$ und $\gamma_{11}(N)$ über einen kleinen Bereich möglich.) Tab. 2 zeigt, daß das berechnete Spektrum sehr wenig von dem Wert für $\gamma_{11}(N)$ beeinflusst wird. Anders ist es, wenn man für $\gamma_{12}(CC)$ statt des durch Interpolation nach PARISER und PARR bestimmten Wertes $\gamma_{12} = 7,53$ eV den von PARISER aus der Anpassung des Benzolspektrums gewonnenen Wert $\gamma_{12} = 6,90$ eV verwendet [28] (Tab. 2). In diesem Falle findet man für den zweiten

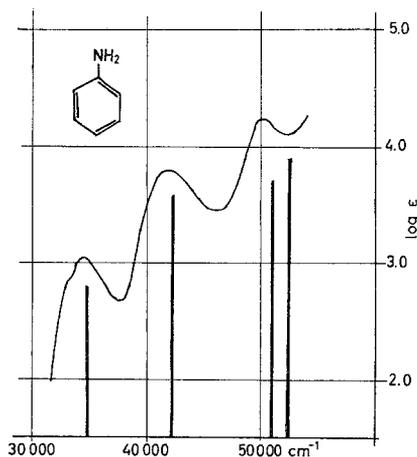


Abb. 2. Anilin. Vergleich des berechneten und des experimentellen Spektrums (vgl. Tab. 3)

Übergang, dessen Lage bisher zu kurzweilig berechnet worden war, eine Verschiebung nach längeren Wellen, während die Oszillatorenstärken und Dipolmomente praktisch unverändert bleiben.

Einen ähnlichen Effekt wie bei der Verwendung des von PARISER vorgeschlagenen γ_{12} -Wertes erhält man bei der Berechnung der $\gamma_{\mu\nu}$ nach der von MATAGA und NISHIMOTO [19] vorgeschlagenen Formel

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{R_{\mu\nu} + a_{\mu\nu}} [\text{at. E.}] \quad (10)$$

Für $R_{\mu\nu} = 0$ ($\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{a_{\mu\nu}} = I_{\mu} - A_{\mu}$) und für sehr große $R_{\mu\nu}$ ($\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{R_{\mu\nu}}$) gehen die nach Gl. (10) ermittelten $\gamma_{\mu\nu}$ in die nach PARISER und PARR bestimmten bzw. theoretisch berechneten $\gamma_{\mu\nu}$ über, während man für kleine $R_{\mu\nu}$ niedrigere Werte erhält als nach der Interpolationsformel von PARISER und PARR.

Tabelle 3. Anilin und *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin^a. Energien (in eV) und Dipolmomente μ des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände sowie Intensitäten der Übergänge; Vergleich mit den experimentellen Daten

ber.	0,0	4,39 (0,05)	5,28 (0,38)	6,33 (0,54)	6,50 (0,82)
Anilin	$\mu = 1,85$ D	$\mu = 4,21$ D	$\mu = 6,38$ D	$\mu = 5,93$ D	$\mu = 2,70$ D
Exp. ^b	0,0	4,34 (0,03)	5,29 (0,17)		6,30
	$\mu = 1,02$ D	$\mu > 5$ D			
ber.	0,0	4,02 (0,10)	4,94 (0,58)	6,36 (0,61)	6,32 (0,0)
<i>p</i> -Phenylendiamin					
Exp. ^c	0,0	3,93 ($\log \varepsilon = 3,3$)	5,04 ($\log \varepsilon = 3,9$)	—	—
ber.	0,0	4,25 (0,04)	5,18 (0,13)	5,65 (1,10)	5,82 (0,49)
<i>m</i> -Phenylendiamin	$\mu = 1,79$ D	$\mu = 2,71$ D	$\mu = 3,39$ D	$\mu = 5,61$ D	$\mu = 7,19$ D
Exp. ^c	0,0	4,23 ($\log \varepsilon = 3,4$)	5,16 ($\log \varepsilon = 3,8$)	—	—
ber.	0,0	4,17 (0,08)	4,86 (0,23)	5,88 (1,05)	6,04 (0,47)
<i>o</i> -Phenylendiamin	$\mu = 2,95$ D	$\mu = 5,74$ D	$\mu = 8,15$ D	$\mu = 6,47$ D	$\mu = 5,73$ D
Exp. ^c	0,00	4,29 ($\log \varepsilon = 3,4$)	5,16 ($\log \varepsilon = 3,9$)		

^a PPP-Rechnungen mit Parametern nach Gl. (11).

^b Vgl. Fußnote zu Tab. 1.

^c Nach [9].

Werden alle Elektronenwechselwirkungsintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach Gl. (10) berechnet, so erhält man mit $\delta\omega_N = -11,47$ eV eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Spektrum des Anilins (Abb. 2 und Tab. 3). Ebenso gute Ergebnisse erhält man bei der Berechnung der Spektren der Diaminobenzole (Tab. 3); lediglich beim *o*-Phenylendiamin treten merkliche Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Daten auf, die sich jedoch durch sterische Effekte erklären lassen.

Es ist zu hoffen, daß die hier ermittelten Parameter der Aminogruppe, die für das Anilin und die Diaminobenzole zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen führen sich auch bei PPP-Rechnungen an anderen Verbindungen mit Aminogruppen

bewahren werden. Sie seien deshalb hier noch einmal zusammengestellt:

$$\left. \begin{aligned} \delta\omega_C &= 0,0 & \beta_{CC} &= -2,3194 \text{ eV} \\ \delta\omega_N &= -11,47 \text{ eV} & \beta_{CN} &= -2,30 \text{ eV} \\ \gamma_{\mu\nu}(\text{CC}) &= 14,3994/(1,2996 + r_{\mu\nu}) \text{ eV} \\ \gamma_{\mu\nu}(\text{CN}) &= 14,3994/(1,2043 + r_{\mu\nu}) \text{ eV} \\ \gamma_{\mu\nu}(\text{NN}) &= 14,3994/(1,1220 + r_{\mu\nu}) \text{ eV} \end{aligned} \right\} . \quad (11)$$

4. Diskussion der Ergebnisse

Aus Abb. 2 und Tab. 3 geht hervor, daß eine PPP-Rechnung mit Konfigurationswechselwirkung zwischen allen einfach angeregten Zuständen bei Verwendung der in Gl. (11) angegebenen Parameterwerte das experimentelle Spektrum des Anilins und der Phenylendiamine sehr gut reproduziert. Auch die für das Anilin berechneten Dipolmomente stehen in guter Übereinstimmung mit den von MURRELL [25] angegebenen experimentellen Daten. Eine weitere Möglichkeit des

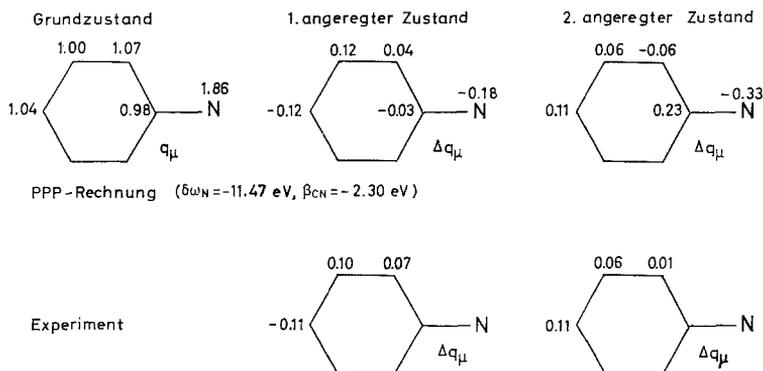


Abb. 3. Anilin. Berechnete π -Elektronendichten q_μ im Grundzustand und Vergleich der berechneten und experimentellen Änderung Δq_μ der π -Elektronendichten beim Übergang zu angeregten Zuständen

Tabelle 4. Wellenfunktionen der angeregten Zustände des Anilins (PPP-Rechnungen mit Parametern der Gl. [II])

Zustand	Energie	Gesamtwellenfunktion
1B_2	4,39 eV	$\Psi = 0,113 \Phi (2 \rightarrow 5) - 0,499 \Phi (3 \rightarrow 6) + 0,859 \Phi (4 \rightarrow 5)$ $= 0,743 \tilde{\Phi}^\circ (2 \rightarrow 4) - 0,449 \tilde{\Phi}^\circ (3 \rightarrow 5) - 0,446 \tilde{\Phi}^\circ (n \rightarrow 4)$ $= 0,878 \tilde{\Psi}_\alpha + 0,172 \tilde{\Psi}_\beta - 0,446 \tilde{\Psi}_{\text{CR}}$
1A_1	5,28 eV	$\Psi = -0,068 \Phi (2 \rightarrow 6) + 0,280 \Phi (3 \rightarrow 5) + 0,978 \Phi (4 \rightarrow 6)$ $= 0,738 \tilde{\Phi}^\circ (2 \rightarrow 5) + 0,280 \tilde{\Phi}^\circ (3 \rightarrow 4) - 0,615 \tilde{\Phi}^\circ (n \rightarrow 5)$ $= 0,720 \tilde{\Psi}_p + 0,323 \tilde{\Psi}_\beta - 0,615 \tilde{\Psi}_{\text{CR}}$
1B_2	6,33 eV	$\Psi = -0,351 \Phi (2 \rightarrow 5) + 0,789 \Phi (3 \rightarrow 6) + 0,504 \Phi (4 \rightarrow 5)$ $= 0,337 \tilde{\Phi}^\circ (2 \rightarrow 4) + 0,789 \tilde{\Phi}^\circ (3 \rightarrow 5) - 0,514 \tilde{\Phi}^\circ (n \rightarrow 4)$ $= -0,319 \tilde{\Psi}_\alpha + 0,796 \tilde{\Psi}_\beta - 0,514 \tilde{\Psi}_{\text{CR}}$
1A_1	6,50 eV	$\Psi = 0,200 \Phi (2 \rightarrow 6) + 0,944 \Phi (3 \rightarrow 5) - 0,626 \Phi (4 \rightarrow 6)$ $= -0,178 \tilde{\Phi}^\circ (2 \rightarrow 5) + 0,944 \tilde{\Phi}^\circ (3 \rightarrow 4) - 0,278 \tilde{\Phi}^\circ (n \rightarrow 5)$ $= 0,542 \tilde{\Psi}_p - 0,793 \tilde{\Psi}_{\beta'} + 0,278 \tilde{\Psi}_{\text{CR}}$

Vergleiches zwischen den Ergebnissen der Rechnung und experimentellen Daten bieten die Änderungen der Ladungsverteilung bei der Elektronenanregung; in Abb. 3 sind zusammen mit den berechneten π -Elektronendichten für den Grundzustand des Anilins die berechneten und die von MURRELL [25] durch Vergleich der Spektren des Anilins und der Aminopyridine aus der Frequenzverschiebung bei Azasubstitution ermittelten Werte für die Änderung der π -Elektronendichte bei den beiden langwelligsten π - π^* -Übergängen angegeben. Lediglich beim zweiten π - π^* -Übergang weichen für die *o*-Position die Ergebnisse der Rechnung geringfügig von den Experimentalwerten ab.

In Tab. 4 sind die mit den Parametern der Gl. (14) berechneten Gesamtwellenfunktionen der ersten angeregten Zustände des Anilins zusammengestellt. $\Phi(i \rightarrow k)$ steht dabei für die Wellenfunktion eines Zustandes, in dem ein Elektron vom MO φ_i nach φ_k angeregt worden ist, d. h.

$$\Phi(i \rightarrow k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_i \bar{\varphi}_k \dots \varphi_{\frac{N}{2}} \bar{\varphi}_{\frac{N}{2}} | + | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_k \bar{\varphi}_i \dots \varphi_{\frac{N}{2}} \bar{\varphi}_{\frac{N}{2}} | \}.$$

Ist $\tilde{\Phi}^0(i \rightarrow k)$ eine Wellenfunktion, die in entsprechender Weise aus den MO's $\tilde{\varphi}_j^0$ aufgebaut ist, wobei die $\tilde{\varphi}_j^0$ näherungsweise die gleichen LCAO-Koeffizienten haben wie die MO's φ_j^0 des Benzols, während $\tilde{\varphi}_n^0$ ein am N-Atom lokalisiertes Orbital ist, so lassen sich durch eine Transformation der Linearkombination der $\Phi(i \rightarrow k)$ in eine Linearkombination der $\tilde{\Phi}^0(i \rightarrow k)$ die spektralen Übergänge des Anilins zu denen des Benzols in Beziehung setzen (vgl. FISCHER-HJALMARS [7]).

Die ersten vier Übergänge im Benzolspektrum werden nach CLAR [4] als α -, *p*-, β - und β' -Bande bezeichnet; die entsprechenden Wellenfunktionen sind

$$\Psi_\alpha^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi^0(2 \rightarrow 4) - \Phi^0(3 \rightarrow 5) \}$$

$$\Psi_p^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi^0(2 \rightarrow 5) + \Phi^0(3 \rightarrow 4) \}$$

$$\Psi_\beta^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi^0(2 \rightarrow 4) + \Phi^0(3 \rightarrow 5) \}$$

und

$$\Psi_{\beta'}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi^0(2 \rightarrow 5) - \Phi^0(3 \rightarrow 4) \}.$$

Aus den Daten der Tab. 4 geht hervor, daß der erste Übergang im Anilinspektrum im wesentlichen der α -Bande des Benzolspektrums entspricht, seine Intensität aber durch Beimischung von etwa 20% eines CT-Überganges erhält, bei dem eine Ladungsübertragung (charge transfer) zwischen Aminostickstoff und Benzolring stattfindet. Der intensivere zweite Übergang besitzt 38% CT-Charakter und über 50% *p*-Charakter, der dritte und der vierte Übergang etwa 65% β - bzw. β' -Charakter.*

* Statt das Näherungsverfahren von FISCHER-HJALMARS [7] anzuwenden, kann man die Transformation der Wellenfunktion des Anilins auf diejenige des Benzols und einer isolierten Aminogruppe auch exakt durchführen und die Beiträge doppelt und höher angeregter Zustände vernachlässigen. Die auf diesen beiden Wegen gewonnenen Resultate sind nahezu identisch.

Die Ergebnisse der Tab. 4 stehen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen von FISCHER-HJALMARS [7], während nach Rechnungen von MURRELL [24] der Übergang bei 5,3 eV im wesentlichen ein CT-Übergang ist und der vierte Übergang bei 6,3 eV der p -Bande des Benzols entspricht und nur 7% CT-Charakter besitzt. Die sehr hohe Intensität dieses Überganges im Spektrum des Anilins und des Dimethylanilins ($f = 0,54$) im Vergleich zur p -Bande des Benzols ($f = 0,10$) steht im Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Rechnung; auch die im Vergleich zum Dimethylanilin geringe Intensität der Banden bei 5,3 eV und 6,3 eV im Spektrum des o -Methyl- N -Dimethylanilins und des o, o' -Dimethyl- N -Dimethylanilins, die durch sterische Mesomeriehinderung erklärt wird, kommt in den PPP-Rechnungen zum Ausdruck, wie aus der in Abb. 1a dargestellten Änderung des Anilinspektrums bei Variation von β_{CN} hervorgeht.

5. Diskussion der Parameter für Aminogruppen

a) Das Resonanzintegral β_{CN}

Aus der Abb. 1 geht hervor, daß man eine Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentellen Spektrum des Anilins erhalten kann, indem man entweder einen dem Betrage nach kleinen Wert für $\delta\omega_N$ oder einen dem Betrage nach großen Wert für β_{CN} wählt. Dies wurde bereits von MATAGA [18] beobachtet, der im Zusammenhang mit $\delta\omega_N = -17,43$ eV den Wert $\beta_{CN} = -3,6$ eV verwendete.

Für das Resonanzintegral $\beta_{\mu\nu}$ sind verschiedene Abschätzungsformeln angegeben worden, z. B. von OHNO [26] die Gleichung

$$\beta_{\mu\nu} = (n_\mu + n_\nu) S_{\mu\nu} \left\{ \frac{-0.85}{R_{\mu\nu}} + \frac{1}{2} \gamma_{\mu\nu} \right\} \quad (12)$$

und von FISCHER-HJALMARS [8] die Beziehung

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \{0,42966 [(\mu\mu | \mu\mu)_t + (\nu\nu | \nu\nu)_t] - 2,58097 (\mu\mu | \nu\nu)\} \quad (13)$$

und von KON [13] die Formel

$$\beta_{\mu\nu} = -13,983/r^6. \quad (14)$$

Die nach Gl. (12), (13) und (14) berechneten β_{CN} -Werte sind zusammen mit den entsprechenden Überlappungsintegralen $S_{\mu\nu}$ und den theoretisch berechneten Coulomb-Integralen $(\mu\mu | \nu\nu)_t$ in Tab. 5 für verschiedene Kernabstände r_{CN} zusammengestellt. Die berechneten Werte für β_{CN} variieren zwischen $-1,08$ eV und $-3,24$ eV.

Tabelle 5. β_{CN} (in eV), nach verschiedenen Formeln berechnet

r_{CN} Å	S_{CN}	$(\mu\mu \nu\nu)_t$	β_{CN} Gl. (12)	β_{CN} Gl. (13)	β_{CN} Gl. (14)
1,42	0,1839	9,0878	-3,24	-1,31	-1,71
1,43	0,1804	9,0364	-3,15	-1,26	-1,64
1,44	0,1769	8,9856	-3,07	-1,21	-1,57
1,45	0,1735	8,9352	-2,98	-1,16	-1,50
1,46	0,1702	8,8853	-2,90	-1,12	-1,44
1,47	0,1669	8,8359	-2,80	-1,08	-1,39

Berücksichtigt man, daß Gl. (13) und (14) der Tatsache nicht Rechnung tragen, daß der Aminostickstoff zwei Elektronen zum konjugierten System beisteuert, während durch Gl. (12) diese Tatsache vermutlich überbewertet wird, so scheint es vernünftig, für β_{CN} einen Wert zu wählen, der zwischen den durch Gl. (12) und Gl. (13) gegebenen Extremwerten liegt und folglich ungefähr β_{CC} ist. Zudem geht aus Abb. 1a hervor, daß das berechnete Spektrum des Anilins im Bereich $\beta_{\text{CN}} = -1,6$ $\beta_{\text{CN}} = -3,0$ eV nicht sehr empfindlich gegenüber dem genauen Wert von β_{CN} ist. Deshalb wurde für alle außer den in Abb. 1a wiedergegebenen Rechnungen dieser Arbeit der von BROWN und HEFFERNAN [3] für das Pyrrol optimal bestimmte Parameter $\beta_{\text{CN}} = -2,30$ eV verwendet, der auch in der Liste der Parameter für die Aminogruppe Gl. (11) angegeben wurde. Dieser Wert für β_{CN} soll auch in den folgenden Arbeiten für alle Rechnungen an Verbindungen mit Aminogruppen verwendet werden, da im allgemeinen genaue CN-Abstände nicht bekannt sind.

b) Der Parameter $\delta\omega_{\text{N}}$

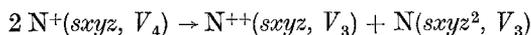
Auf der Grundlage des Potentialansatzes von GOEPPERT-MAYER und SKLAR [10] erhält man für $\delta\omega_{\text{N}}$ den Wert $\delta\omega_{\text{N}} = -17,47$ eV, während die beste Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Rechnung und den experimentellen Daten für einen $\delta\omega_{\text{N}} = -11,47$ eV erzielt wird. Es ist schwierig, diese Differenz von 6 eV zwischen dem „theoretischen“ und dem empirischen Parameter für die Aminogruppe zu rechtfertigen.

DEWAR und PAOLONI [6] schätzten bei ihrer Berechnung des Melaminspektrums W_{N} für die Aminogruppe in ähnlicher Weise ab wie dies im Anhang beschrieben ist; aus ihren Daten ergibt sich $\delta\omega_{\text{N}} = -16,31$ eV. BROWN und HEFFERNAN [3] setzten bei ihrer SCF-Rechnung am Pyrrol ebenso wie MATAGA [18] bei der Berechnung aminosubstituierter Benzole W_{N} gleich dem zweiten Ionisationspotential des Stickstoffs, was einem $\delta\omega_{\text{N}}$ von $-17,65$ bzw. $-17,43$ eV entspricht.

Neben der Abschätzung von W_{N} nach Gl. (A 2) kann auch die Beziehung

$$W_{\text{N}} = -I_{\text{N}} - \gamma_{11}(\text{N}^+) \quad (15)$$

verwendet werden, wobei $I_{\text{N}} = E_{\text{N}^+}(\text{xyz}, V_4) - E_{\text{N}}(\text{xyz}^2, V_3)$ ist und $\gamma_{11}(\text{N}^+)$ als Energiedifferenz des Prozesses



gegeben ist. Gl. (A 2) und Gl. (15) sind im Rahmen der üblichen Methoden zur Berechnung der Energien von Valenzzuständen [23] eines Atoms identisch. McEWEN [20] hat nun bei der Berechnung des Nitrosamins vorgeschlagen, durch Verwendung von $\gamma_{11}(\text{N})$ statt $\gamma_{11}(\text{N}^+)$ in Gl. (18) der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die Aminogruppe im Molekül nicht einfach positiv geladen, sondern nahezu neutral ist. Auf diese Weise ergibt sich der erheblich niedrigere Wert $W_{\text{N}} = -24,38$ eV ($\delta\omega_{\text{N}} = -13,12$ eV), der auch von KWIATKOWSKI und WOZNICKI [15] für die Berechnung des Anilinspektrums verwendet wurde. FISCHER-HJALMARS [7] dagegen hat vorgeschlagen, W_{N} gleich dem negativen ersten Ionisationspotential von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ zu setzen; das führt zu $\delta\omega_{\text{N}} = -11,89$ eV, in guter Übereinstimmung mit dem hier vorgeschlagenen Wert $\delta\omega_{\text{N}} = -11,47$ eV und dem von LABHART [16] ebenfalls empirisch bestimmten Wert $\delta\omega_{\text{N}} = -10,6$ eV.

Aus dieser Übersicht über die von anderen Autoren für die Aminogruppe verwendeten $\delta\omega_N$ -Werte geht ebenso wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit hervor, daß für die Aminogruppe $\delta\omega_N$ zwischen dem Wert für einen N^{++} -Rumpf ($\delta\omega_N = I_{N^+} - I_C \approx -17,5$ eV) und dem für einen N^+ -Rumpf ($\delta\omega_N = I_N - I_C \approx -7,40$ eV) liegen sollte. Dies kann auf die Abschirmung des N^{++} -Rumpfes durch das zweite π -Elektron der Aminogruppe zurückgeführt werden, die sich in der für die Aminogruppe berechneten π -Elektronendichte $q_N = 1,86$ äußert. Eine Möglichkeit, diese Abschirmung zu berücksichtigen, bietet die Methode der variablen Elektronegativitäten von BROWN und HEFFERNAN [3]. Mit den von diesen Autoren für die Berechnung des Pyrrols angegebenen Formeln erhält man für $q_N = 1,86$ das Ionisationspotential $I_{N^+} = 24,64$ eV und somit den Wert $\delta\omega_N = -13,10$ eV.

Die rein empirische Bestimmung des Parameters $\delta\omega_N$ erlaubt keine Rückschlüsse auf eventuelle Abweichungen von der Koplanarität zwischen Aminogruppe und Benzolring im Anilin. Es sei deshalb vorgeschlagen, den hier ermittelten Wert für $\delta\omega_N$ allgemein bei der Berechnung von Verbindungen mit Aminogruppen zu verwenden, zumal außer beim Anilin selbst kein ausreichendes experimentelles Material zur Verfügung steht, das eine Entscheidung über das Vorliegen koplanarer oder nicht koplanarer Aminogruppen erlauben würde.

Schließlich mag der Zusammenhang des hier ermittelten Wertes für $\delta\omega_N$ mit dem entsprechenden Parameter h_N für eine Hückel-Rechnung am Anilin von Interesse sein. Nach McWEEENY [21] ist

$$h_\mu = \delta\omega_\mu + \frac{1}{2}[n_\mu \gamma_{11}(\mu) - \gamma_{11}(C)],$$

so daß sich $h_\mu = -4,4$ eV ergibt. Dem β^0 der HMO-Theorie für eine CC-Bindung im Benzol entspricht in der SCF-Theorie $\beta_{CC}^{SCF} = \beta_{CC} - \frac{1}{2} \cdot \gamma_{12}(CC) = -4,1$ eV, wenn man die für den Benzolring im Anilin verwendeten Werte für β_{CC} und $\gamma_{12}(CC)$ einsetzt. Damit erhält man für den HMO-Parameter h_N den Wert $h_N = 1,1$, bzw. für das Coulomb-Integral $\alpha_N = \alpha^0 + 1,1 \beta^0$. Die mit diesem Parameter nach der HMO-Theorie berechneten π -Elektronendichten weichen von den PPP-Werten um maximal zwei Einheiten in der zweiten Dezimalen ab. Lediglich für das durch die Aminogruppe substituierte C-Atom tritt eine größere Abweichung auf, doch kann auch für dieses Atom nach der HMO-Theorie die gleiche π -Elektronendichte erhalten werden wie auf Grund der PPP-Rechnung, wenn man einen induktiven Hilfsparameter $h_{C'} = 0,1$ ($= h_N/10$) einführt.

c) Die Elektronenwechselwirkungsintegrale

Die Berechnung der $\gamma_{\mu\nu}$ geschieht sehr häufig nach der von MATAGA [19] vorgeschlagenen Gl. (10), nicht nur, weil diese besonders leicht auszuwerten ist, sondern auch deshalb, weil ihre Anwendung oft zu einer besseren Übereinstimmung der Ergebnisse der Rechnung mit den experimentellen Spektren führt.

Die Verwendung eines γ_{12} -Wertes, der niedriger als der nach der Interpolationsformel von PARISER und PARR berechnet ist, scheint immer dann empfehlenswert zu sein, wenn die Konfigurationswechselwirkung auf die einfach angeregten Zustände beschränkt wird. Am stärksten wird durch einen niedrigen γ_{12} -Wert die Energie des zweiten angeregten Zustandes betroffen (vgl. [11, 15]), die bei Verwendung der nach PARISER und PARR berechneten $\gamma_{\mu\nu}$ meist zu niedrig bestimmt wird [3, 22]. Die Berücksichtigung doppelt angeregter Zustände bei der

Konfigurationswechselwirkung hat offenbar den gleichen Effekt (vgl. Tab. 1 und 2), so daß man in den reduzierten γ_{12} -Integralen der MATAGA-Formel ein Hilfsmittel sehen kann, das die Beschränkung der Konfigurationswechselwirkung auf einfach angeregte Zustände ermöglicht.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel. Weiterhin möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Gewährung einer Sachbeihilfe, und Frau G. NIEBUHR für ihre Hilfe bei den numerischen Rechnungen danken.

Anhang

Ist die NH_2 -Gruppe koplanar mit dem konjugierten System, so kann der Valenzzustand des Aminostickstoffs durch drei sp^2 -Hybride für die σ -Bindungen und ein doppelt besetztes $2p_y$ -Orbital, das an der Konjugation des π -Elektronensystems teilnehmen kann, beschrieben werden (Abb. 4a). Bildet die Ebene der Amino-Gruppe gegenüber der Ebene des konjugierten Systems einen Winkel φ , so kann die Abweichung von der Koplanarität durch eine Hybridisierung in Richtung auf sp^3 wiedergegeben werden (Abb. 4b).

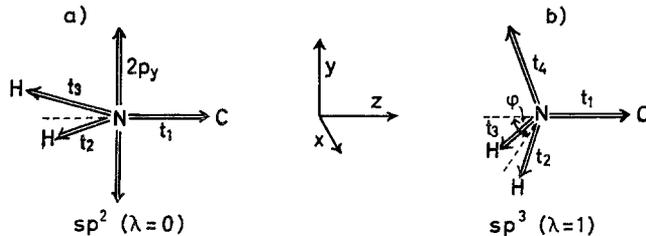


Abb. 4. Orbitale der Aminogruppe. a) sp^2 -Hybridisierung, b) sp^3 -Hybridisierung. (φ ist der Winkel zwischen der Ebene des konjugierten Systems (xz -Ebene) und der HNH-Ebene)

Zur Beschreibung der Aminogruppe werden deshalb Hybridorbitale t_1 , t_2 , t_3 und t_4 verwendet; t_1 , t_2 und t_3 bilden die σ -Bindungen*, t_4 ist das doppelt besetzte π -Orbital:

$$\left. \begin{aligned} t_1 &= (\lambda + 3)^{-\frac{1}{2}} \{s + (\lambda + 2)^{\frac{1}{2}} z\} \\ t_2 &= [2(\lambda + 2)(\lambda + 3)]^{-\frac{1}{2}} \{[2(\lambda + 2)]^{\frac{1}{2}} s - 2^{\frac{1}{2}} z - [\lambda(\lambda + 3)]^{\frac{1}{2}} y + [(\lambda + 2)(\lambda + 3)]^{\frac{1}{2}} x\} \\ t_3 &= [2(\lambda + 2)(\lambda + 3)]^{-\frac{1}{2}} \{[2(\lambda + 2)]^{\frac{1}{2}} s - 2^{\frac{1}{2}} z - [\lambda(\lambda + 3)]^{\frac{1}{2}} y + [(\lambda + 2)(\lambda + 3)]^{\frac{1}{2}} x\} \\ t_4 &= [(\lambda + 2)(\lambda + 3)]^{\frac{1}{2}} \{[\lambda(\lambda + 2)]^{\frac{1}{2}} s - \lambda^{\frac{1}{2}} z + [2(\lambda + 3)]^{\frac{1}{2}} y\} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 1)$$

Für $\lambda = 0$ sind t_1 , t_2 und t_3 sp^2 -Hybride und t_4 ein reines $2p_y$ -Orbital, für $\lambda = 1$ sind t_1 , t_2 , t_3 und t_4 äquivalente sp^3 -Hybride.

Nach dem Potentialansatz von GOEPPERT-MAYER und SKLAR [10] ist W_μ gleich dem negativen Ionisationspotential des Atoms μ im Valenzzustand. Für den Aminostickstoff, der zwei Elektronen zum π -Elektronensystem beisteuert, gilt folglich

$$W_N = -I_{N^+} = E_{N^{++}}(t_1 t_2 t_3) - E_{N^+}(t_1 t_2 t_3 t_4), \quad (\text{A } 2)$$

wobei

$$\begin{aligned} E_{N^+}(t_1 t_2 t_3 t_4) &= E_{N^+}(sxyz, V_4) + \\ &+ [3(\lambda + 1)] / [2(\lambda + 3)^2] \{(xx | xx)_{N^+} - (ss | ss)_{N^+} - 4(sx | sx)_{N^+}\} \end{aligned} \quad (\text{A } 3)$$

und

$$\begin{aligned} E_{N^{++}}(t_1 t_2 t_3) &= 1/(\lambda + 3) \{3E_{N^{++}}(sxy, V_3) + \lambda E_{N^{++}}(xyz, V_3)\} + \\ &+ 3/[2(\lambda + 3)^2] \{(xx | xx)_{N^{++}} - (ss | ss)_{N^{++}} - 4(sx | sx)_{N^{++}}\}. \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

* Die folgenden Überlegungen sind unabhängig davon, ob t_1 , t_2 und t_3 äquivalent sind; sie gelten daher für beliebige HNH-Valenzwinkel.

Tabelle 6. *Energien der Valenzzustände^a sowie Coulomb-Integrale^b und Austauschintegrale^c für Stickstoff und Kohlenstoff (alle Daten in eV)*

$N(s^2p^3, {}^4S)$	0,0	$(xx xx)_N$	12,83
$N(s^2xyz, V_3)$	1,18	$(ss ss)_N$	13,60
$N(sxyz^2, V_3)$	14,23	$(sx sx)_N$	2,90
$N^+(s^2xy, V_2)$	15,02	$(xx xx)_{N^+}$	17,21
$N^+(sxyz, V_4)$	26,18	$(ss ss)_{N^+}$	18,90
$N^+(syz^2, V_2)$	28,57	$(sx sx)_{N^+}$	3,41
$N^+(xyz^2, V_2)$	41,74	$(xx xx)_{N^{++}}$	17,50
$N^{++}(sxy, V_3)$	55,34	$(ss ss)_{N^{++}}$	19,14
$N^{++}(xyz, V_3)$	70,08 ^d	$(sx sx)_{N^{++}}$	3,64
$N^{+++}(sx, V_2)$	102,0 ^d		
$N^{+++}(xy, V_2)$	114,8 ^d		
$N^-(s^2xyz^2, V_2)$	0,32		
$N^-(sxy^2, V_2)$	12,65		
$C(s^2p^2, {}^3P)$	0,0	$(xx xx)_C$	11,08
$C(sxyz, V_4)$	8,14		
$C^+(sxy, V_3)$	19,68		
$C^-(sxyz^2, V_3)$	7,68		

^a Nach [33] und [17].

^b Bestimmt als Energiedifferenz $\Delta E = (xx | xx)_C$ des Prozesses

$2 C(sxyz, V_4) \rightarrow C^+(sxy, V_3) + C^-(sxyz^2, V_3)$ bzw. einer entsprechenden Beziehung.

^c Aus den Slater-Condon-Parametern $G_1 = 23505, 27500$ und 29396 cm^{-1} für $N(sxyz^2, V_3), N^+(sxyz, V_4)$ und $N^{++}(sxy, V_3)$.

^d Geschätzt aus Daten für die Valenzzustände der isoelektronischen Ionen C^{++} und B^+ .

Die aus spektroskopischen Daten von PRITCHARD und SKINNER [33] gewonnenen Energien der Valenzzustände $E_{N^+}(sxyz, V_4)$ usw. sowie die daraus abgeleiteten Coulomb-Integrale $(xx | xx)$ und $(ss | ss)$ und die aus den Slater-Condon-Koeffizienten ermittelten Austauschintegrale $(sx | sx)$ sind in Tab. 6 zusammengestellt. Einsetzen dieser Werte ergibt für die ebene Aminogruppe ($\lambda = 0$) $W_N = -29,01 \text{ eV}$ und für die um $\varphi = 43^\circ$ abgewinkelte Aminogruppe ($\lambda = 0,5$) $W_N = -32,10 \text{ eV}$. Mit Hilfe des in gleicher Weise abgeleiteten Wertes $W_C = -11,54 \text{ eV}$ findet man also

$$\delta\omega_N(\lambda = 0) = -17,47 \text{ eV} \quad \delta\omega_N(\lambda = 0,5) = -20,56 \text{ eV} . \quad (\text{A } 5)$$

Für $\lambda \neq 0$ ist t_4 kein reines $2p$ -Orbital; für $\gamma_{11}(N)$ erhält man in diesem Fall nach Gl. (A 1).

$$\gamma_{11}(N) = (t_4 | t_4 | t_4 | t_4) = 1/(\lambda + 3)^2 \{9(xx | xx) + \lambda(\lambda + 6)(ss | ss) + 12(xs | xs)\} . \quad (\text{A } 6)$$

Für $\lambda = 0,5$ ergibt sich somit $\gamma_{11}(N) = 14,45 \text{ eV}$.

Zur Berechnung der Durchdringungsintegrale $(\mu | U_\nu | \mu)$ kann das Potential $U_\nu(1)$ des neutralen Atoms ν in einen Beitrag $\frac{Z_\nu - 2}{r_{\nu 1}}$ des Kernes einschließlich der $1s$ -Elektronen und in

Beiträge der Form $\int \varphi_\nu^*(i) \varphi_\nu(i) \frac{1}{r_{i1}} d\tau_i$ von den $(Z_\nu - 2)$ Valenzelektronen zerlegt werden (Z_ν ist die Kernladung des Atoms ν). Bei Verwendung von Slater-Orbitalen φ_ν lassen sich die so auftretenden Kernanziehungsintegrale und Coulomb-Integrale leicht berechnen. Mit den Orbitalexponenten $\zeta_N = 1,95, \zeta_C = 1,625$ und $\zeta_H = 1,0$ erhält man für $r_{CC} = 1,40 \text{ \AA}, r_{CN} = 1,43 \text{ \AA}, r_{CH} = 1,08 \text{ \AA}$ und $r_{NH} = 1,0 \text{ \AA}$ die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} (\varphi_{C_i} | U_{C_i} | \varphi_{C_i}) &= - (C_i : C_i C_i) = 0,60 \text{ eV} \\ (\varphi_{C_i} | U_{H_i} | \varphi_{C_i}) &= - (H_i : C_i C_i) = 0,61 \text{ eV} \\ (\varphi_{C_1} | U_N | \varphi_{C_1}) &= - (N : C_1 C_1) = 0,31 \text{ eV} \\ (\varphi_N | U_{C_1} | \varphi_N) &= - (C_1 : N N) = 0,53 \text{ eV} \end{aligned}$$

und

$$(\varphi_N | U_H | \varphi_N) = - (H : N N) = 0,86 \text{ eV} .$$

Mit diesen Werten ergibt sich nach Gl. (8)

$$\begin{aligned}\omega_N &= -29,01 - 0,53 - 0,86 - 0,86 = -31,26 \text{ eV} \\ \omega_{C_i} &= -13,35 \text{ eV} \quad (i = 2, 3, 4, 5, 6)\end{aligned}$$

und

$$\omega_{C_1} = -13,05 \text{ eV.}$$

Mit ω_{C_i} ($i = 2, \dots, 6$) als Nullpunkt der Energieskala ist also

$$\delta\omega_{C_1} = 0,30 \text{ eV} \quad \delta\omega_N = -17,91 \text{ eV.} \quad (\text{A } 7)$$

Literatur

- [1] ARONEY, M., and R. J. W. LEFÈVRE: *J. chem. Soc.* **1965**, 2775.
 [2] BABA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 76 (1961).
 [3] BROWN, R. D., and M. L. HEFFERNAN: *Austral. J. Chem.* **12**, 319 (1959).
 [4] CLAR, E.: *Aromatische Kohlenwasserstoffe*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952.
 [5] DAHL, J. P., u. A. E. HANSEN: *Theoret. chim. Acta* **1**, 199 (1963).
 [6] DEWAR, M. J. S., and L. PAOLONI: *Trans. Faraday Soc.* **53**, 261 (1957).
 [7] FISCHER-HJALMARS, I.: *Arkiv för Fysik* **21**, 123 (1962).
 [8] — In *Molecular orbitals in chemistry, physics and biology*, p. 361. New York: Academic Press 1964.
 [9] FORBES, N. F., and I. R. LECKIE: *Canad. J. Chem.* **36**, 1371 (1958).
 [10] GOEPPERT-MAYER, M., and A. L. SKLAR: *J. chem. Physics* **6**, 645 (1938).
 [11] KLESSINGER, M., und W. LÜTTKE: *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 315 (1963).
 [12] —, and R. MCWEENY: *J. chem. Physics* **42**, 3343 (1965).
 [13] KON, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 275 (1955).
 [14] KOUTECKY, J., J. CIZEK, J. DUBSKY und K. HLAVATY: *Theoret. chim. Acta* **2**, 462 (1964).
 [15] KWIATKOWSKY, S., and W. WOZNICKI: *Tetrahedron Letters* **40**, 2933 (1964).
 [16] LABHART, H., u. G. WAGNIÈRE: *Helv. chim. Acta* **46**, 1314 (1962).
 [17] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen*, Bd. 1, S. 211, Teil I, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.
 [18] MATAGA, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1607 (1963).
 [19] —, u. K. NISHIMOTO: *Z. physikal. Chem. N.F.* **13**, 140 (1957).
 [20] McEWEN, K. L.: *J. chem. Physics* **34**, 547 (1961).
 [21] McWEENY, R.: *Proc. phys. Soc. A* **70**, 593 (1957).
 [22] —, and T. E. PEACOCK: *Proc. phys. Soc. A* **70**, 41 (1957).
 [23] MULLIKEN, R. S.: *J. chem. Physics* **2**, 782 (1934).
 [24] MURRELL, J. N.: *Proc. phys. Soc. A* **68**, 969 (1955).
 [25] — *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 277 (1963).
 [26] OHNO, K.: *Theoret. chim. Acta* **2**, 215 (1964).
 [27] PARISER, R.: *J. chem. Physics* **21**, 568 (1953).
 [28] —: *J. chem. Physics* **24**, 250 (1956).
 [29] —, and R. G. PARR: *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953).
 [30] PARR, R. G.: *Quantum theory of molecular electronic structure*. New York: W. A. Benjamin 1963.
 [31] PEACOCK, T. E.: *Mol. Physics* **3**, 453 (1960).
 [32] POPE, J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
 [33] SKINNER, H. A., and H. O. PRITCHARD: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1254 (1953).

Dr. MARTIN KLESSINGER
 Organ.-Chem. Institut der Universität
 Abt. Prof. Dr. W. LÜTTKE
 34 Göttingen, Windausweg 2