

Zur Interpretation des Substituenteneinflusses auf das UV-spektroskopische Verhalten von Benzimidazol- und Indazolderivaten

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. **38a**, 1365–1372 (1983); eingegangen am 5. September 1983

Herrn Univ. Prof. Dr. J. Schurz zum 60. Geburtstag gewidmet

On the interpretation of the influence of substituents on the UV-spectroscopic properties of benzimidazole and indazole derivatives.

The UV spectra of a series of substituted benzimidazoles and indazoles were calculated by means of semiempirical quantum chemical methods (PPP, CNDO/S-CI). The results of the PPP calculations were subjected to a configuration analysis. Using this method, the influence of the nature and position of substituents on the absorption characteristics could be rationalized.

Einleitung

Neben seiner Bedeutung als integrierender Bestandteil von Vitamin B₁₂ findet Benzimidazol weite Anwendung als Baustein von Pharmazeutika, insbesondere als Anthelmintikum in der Human- und Veterinärmedizin, sowie von Fungiciden und Insektiziden [1–6]. Weitere kommerzielle Anwendungsgebiete des Benzimidazolrestes bestehen in hitzebeständigen Kunststoffen [7–9], als Oxidations- und Korrosionsinhibitor [2, 10, 11] wie auch in zahlreichen Farbstoffen im Sinne optischer Aufheller, Sensibilisatoren oder photosensitiver Verbindungen für die Photothermographie [2, 12]. Insbesondere im Hinblick auf die letztgenannten Anwendungsbereiche sind die spektroskopischen Eigenschaften von Benzimidazolderivaten wie auch des dazu isomeren 1H-Indazols Gegenstand zahlreicher experimenteller [13–30] und theoretischer [11, 21, 29–34] Untersuchungen.

Im folgenden soll eine systematische Analyse des Absorptionsverhaltens von Benzimidazol- und Indazolderivaten im Sinne des in der UV-Spektroskopie häufig zur Interpretation von Substituenteneffekten verwendeten molecules-in-molecule [35] Bildes versucht werden. Das Hauptaugenmerk dieser Analyse liegt dabei auf den Auswirkungen von Natur und Stellung der einzelnen Substituenten auf die Lage des langwelligsten Absorptionsmaximums.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Fabian, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstr. 28, A-8010 Graz, Österreich.

Rechenverfahren

Wegen der bereits mehrfach festgestellten Schwächen des MIM-Verfahrens [36, 37] diente für die Berechnung der Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen das PPP-Verfahren [38, 39]. Die Ergebnisse dieser Rechnungen wurden im Anschluß mittels des Verfahrens der Konfigurationsanalyse [40] im Sinne des MIM-Bildes interpretiert. Im Rahmen dieser Methode ist es möglich, die Gesamtwellenfunktion in den Termini von lokal angeregten Zuständen (LE) einzelner Teilsysteme sowie von charge transfer Konfigurationen (CT) zwischen diesen darzustellen und somit eine dem in der UV-Spektroskopie gebräuchlichen qualitativen Konzept von chromophoren und auxochromen Gruppen angepaßte quantitative Basis zu geben. Zur Berechnung der Anregungsenergien diente zusätzlich das CNDO/S-CI Verfahren [41, 42].

Rechenergebnisse

Die berechneten (CNDO/S-CI und PPP) Anregungsenergien und Oszillatorstärken sind zusammen mit den entsprechenden experimentellen Werten in Tab. I angeführt. Wie diese Daten erkennen lassen, sind die nach beiden Verfahren berechneten Anregungsenergien in der Regel etwas zu langwellig. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, insbesondere im Hinblick auf den Einfluß der Stellung der einzelnen Substituenten auf die Lage der ersten Absorptionsbande, ist durchaus zufriedenstellend. Ausnahmen vom all-

0340-4811 / 83 / 1200-1365 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Anregungsenergien (in kcm^{-1}).

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (log ϵ)	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (f)		Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (log ϵ)	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (f)	
		CNDO/S-CI	PPP			CNDO/S-CI	PPP
Benzimidazol (1)	35,8 (3,81) ^a	32,8 (0,015)	34,8 (0,046)	Thiabendazol (10)	33,4 ^c	—	31,3 (0,507)
	36,7 (3,74)	33,7 (0,041)	37,1 (0,380)		34,1	—	34,9 (0,040)
	37,6 (3,58)	37,8 (0,015) ^b					37,2 (0,438)
	38,6 (3,48)						41,6 (0,254)
	40,0 (3,72)	43,8 (0,422)		5-Hydroxythiabendazol (11)	31,3 ^c	—	30,6 (0,642)
	41,0 (3,74)	46,9 (0,377)	46,8 (0,533)				35,0 (0,028)
49,7 (4,62)	48,7 (0,663)	50,4 (0,119)				35,5 (0,305)	
						40,8 (0,304)	
4-Methoxybenzimidazol (2)	36,0 (3,31) ^c	32,4 (0,039)	30,4 (0,217)	5-Aminothiabendazol (12)	30,3 ^c	—	29,7 (0,717)
	37,2 (3,46)	33,5 (0,001)	34,4 (0,135)				34,4 (0,212)
		38,1 (0,015) ^b					34,8 (0,032)
	39,2 (3,81)	42,7 (0,457)	40,4 (0,462)			40,0 (0,339)	
	40,0 (3,83)						
5-Methoxybenzimidazol (3)	34,2 (3,77) ^c	32,3 (0,035)	33,6 (0,255)	2-Aminobenzimidazol (13)	35,3 (3,89) ^c	33,3 (0,043)	31,4 (0,511)
	34,8 (3,81)	32,5 (0,059)	35,6 (0,229)			33,5 (0,044)	36,1 (0,129)
		38,1 (0,013) ^b				40,8 (0,013) ^b	
	39,7 (3,54)	43,8 (0,393)	44,2 (0,215)		43,4 (0,463)	43,0 (0,520)	
	40,6 (3,63)						
5-Aminobenzimidazol (4)	33,4 (3,72) ^c	31,5 (0,103)	31,9 (0,386)	Indazol (14)	33,8 (3,57) ^a	32,7 (0,107)	33,7 (0,184)
		32,0 (0,007)	35,1 (0,122)		34,5 (3,63)		
		38,0 (0,014) ^b			35,1 (3,63)		
	38,8 (3,56)	43,4 (0,485)	42,2 (0,270)		38,8 (3,59)	34,1 (0,035)	36,7 (0,051)
	39,8 (3,68)				40,5 (0,013) ^b		
4-Nitrobenzimidazol (5)		24,9 (0,000) ^b		3-Aminoindazol (15)	32,2 (3,65) ^c	31,9 (0,132)	30,1 (0,227)
		26,6 (0,000) ^b				33,8 (0,010)	34,6 (0,146)
	31,4 (3,93) ^c	31,6 (0,108)	33,7 (0,207)			41,9 (0,161)	42,7 (0,104)
		32,0 (0,062)	36,0 (0,412)			42,5 (0,009) ^b	
	45,4 (3,92)	38,1 (0,013) ^b	41,6 (0,062)		44,7 (0,636)	45,2 (0,363)	
		42,7 (0,417)					
5-Nitrobenzimidazol (6)		25,4 (0,000) ^b		4-Aminoindazol (16)	32,7 (3,84) ^c	31,7 (0,191)	31,6 (0,318)
		26,7 (0,000) ^b				34,1 (0,001)	35,7 (0,265)
	33,0 (3,97) ^c	31,9 (0,029)	31,2 (0,086)			41,2 (0,012) ^b	
		32,7 (0,013)	35,4 (0,322)			43,4 (0,312)	42,1 (0,168)
	42,6 (4,30)	38,1 (0,014) ^b			38,2 (3,63)		
		42,2 (0,752)	42,4 (0,340)		30,9 (3,55) ^c	31,1 (0,119)	28,4 (0,176)
2-Phenylbenzimidazol (7)	31,7 (4,16) ^a	31,2 (0,368)	33,2 (0,460)			32,1 (0,029)	35,0 (0,152)
	33,1 (4,41)	33,3 (0,016)			39,4 (3,65)	40,2 (0,012) ^b	
	33,7 (4,32)	36,6 (0,089)	36,1 (0,435)			42,5 (0,602)	42,0 (0,715)
		36,9 (0,000)	37,4 (0,014)				
	41,5 (4,13)	37,2 (0,011) ^b		6-Aminoindazol (18)	33,6 (3,79) ^c	32,0 (0,160)	32,0 (0,010)
	46,1 (4,28)	42,5 (0,620)	40,9 (0,255)			35,8 (3,70)	33,2 (0,021)
	48,8 (4,58)	45,3 (0,149)	46,8 (0,761)			41,0 (0,012) ^b	
		48,9 (0,264)	48,0 (0,082)			44,3 (0,427)	41,1 (1,187)
2-(<i>p</i> -Hydroxyphenyl)-benzimidazol (8)	31,2 (4,19) ^d	30,9 (0,434)	31,2 (0,818)	7-Aminoindazol (19)	33,6 (3,84) ^c	31,4 (0,178)	31,7 (0,256)
	32,5 (4,42)	33,4 (0,015)	34,7 (0,010)			33,1 (0,002)	33,4 (0,296)
	33,0 (4,39)	35,8 (0,016)	36,4 (0,392)			40,4 (0,012) ^b	
		37,4 (0,012) ^b				38,6 (3,85)	42,5 (0,193)
	40,3 (4,11)	37,4 (0,012) ^b	39,6 (0,120)				
2-(<i>p</i> -Aminophenyl)-benzimidazol (9)	31,5 (4,52) ^d	42,6 (0,547)		4-Nitroindazol (20)		21,5 (0,000) ^b	
	36,4 (3,9)	30,6 (0,489)	29,6 (0,938)			24,5 (0,000) ^b	
	37,3 (3,9)	33,3 (0,014)	32,8 (0,063)		29,5 (3,83) ^c	29,4 (0,239)	27,8 (0,262)
	38,5 (3,9)	34,8 (0,025)	36,3 (0,332)			31,5 (0,048)	34,2 (0,022)
		35,6 (0,074)	38,9 (0,071)		39,3 (0,202)	40,1 (0,039)	
		37,9 (0,011) ^b			39,7 (0,010) ^b		
					43,9 (4,09)	41,7 (0,172)	42,7 (0,338)

Tab. 1. (Fortsetzung)

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (log ϵ)	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (f)	
		CNDO/S-CI PPP	
5-Nitro-indazol (21)		21,8 (0,000) ^b	
		25,8 (0,000) ^b	
	32,9 (3,85) ^c	31,8 (0,019)	30,0 (0,292)
		32,7 (0,001)	33,6 (0,032)
	41,0 (4,20)	40,1 (0,869)	40,2 (0,418)
6-Nitro-indazol (22)		40,9 (0,011) ^b	
	43,5 (4,11)	41,7 (0,243)	42,6 (0,035)
		25,0 (0,000) ^b	
		26,2 (0,000) ^b	
	29,7 (3,44) ^c	30,7 (0,147)	28,8 (0,146)
7-Nitro-indazol (23)		32,4 (0,070)	35,6 (0,002)
		40,0 (0,011) ^b	
	34,7 (3,87)	44,1 (0,290)	40,0 (0,453)
	40,0 (4,14)	24,7 (0,000) ^b	
		27,4 (0,000) ^b	
	28,1 (3,91) ^c	30,8 (0,178)	27,6 (0,339)
		32,6 (0,053)	34,4 (0,004)
	32,3 (3,48)	40,6 (0,011) ^b	
		40,9 (0,214)	40,8 (0,013)
	43,5 (3,88)		

^a Lit. [43].^b $n\pi^*$ -Übergang.^c Lit. [44].^d Lit. [25].^e Lit. [28].

gemeinen Trend stellen lediglich die nach dem PPP-Verfahren für 4-Methoxy-(Verbindung **2**), 4-Nitro-(**5**) und 2-Aminobenzimidazol (**13**) sowie die nach der CNDO/S-CI Methode für 7-Amino-(**19**) und 7-Nitroindazol (**23**) berechneten Anregungsenergien, die als zu langwellig (**2**, **13**, **19**) bzw. als zu kurzwellig (**5** und **23**) resultieren, dar.

Die zur Interpretation des Absorptionsverhaltens im Sinne des MIM-Bildes herangezogenen Zerlegungen in molekulare Teilchromophore sind für einige der untersuchten Verbindungen in Abb. 1 dargestellt.

Die Eignung dieser Zerlegungen in molekulare Untereinheiten zur Beschreibung des Gesamtsystems wurde außer mittels des durch Konfigurationsanalyse erhaltenen Indices r_M zusätzlich durch den Signifikanzindex W gemäß der Pars-Orbital-Methode [45] und die Ähnlichkeitsmaßzahl s [46] beurteilt. In Tab. 2 sind die Werte dieser drei Indices für die in Abb. 1 dargestellten Zerlegungen angeführt.

Mit Ausnahme von 2-Aminobenzimidazol (**13**), das durch die beiden Zerlegungen 13-1 und 13-2 in etwa gleich gut beschrieben werden kann, zeichnet sich für alle übrigen untersuchten Verbindungen

Tab. 2. r_M -Werte, Signifikanzindices und Ähnlichkeitsmaßzahlen s für einige der untersuchten Zerlegungen (bezüglich der Numerierung der Zerlegungen vgl. Abbildung 1).

Zerlegung	Zustand	r_m	W	s
4-1	S_0	0,902	0,953	0,171
	S_1	0,582	0,883	0,135
	S_2	0,622	0,884	0,125
4-2	S_0	0,640	0,898	0,017
	S_1	0,378	0,859	0,030
	S_2	0,314	0,842	0,016
4-3	S_0	0,966	0,970	0,268
	S_1	0,722	0,897	0,266
	S_2	0,741	0,898	0,235
7-1	S_0	0,826	0,965	0,180
	S_1	0,530	0,913	0,137
	S_2	0,636	0,913	0,124
7-2	S_0	0,974	0,994	0,855
	S_1	0,880	0,934	0,458
	S_2	0,904	0,932	0,560
11-1	S_0	0,982	0,995	0,855
	S_1	0,923	0,941	0,423
	S_2	0,915	0,940	0,615
11-2	S_0	0,982	0,985	0,562
	S_1	0,757	0,931	0,333
	S_2	0,793	0,933	0,476
13-1	S_0	0,937	0,963	0,287
	S_1	0,694	0,891	0,129
	S_2	0,703	0,892	0,193
13-2	S_0	0,955	0,965	0,408
	S_1	0,687	0,899	0,186
	S_2	0,688	0,888	0,315
13-3	S_0	0,794	0,926	0,096
	S_1	0,479	0,883	0,082
	S_2	0,479	0,866	0,079
15-1	S_0	0,904	0,952	0,249
	S_1	0,655	0,885	0,112
	S_2	0,575	0,895	0,186
15-2	S_0	0,949	0,966	0,392
	S_1	0,716	0,896	0,174
	S_2	0,699	0,894	0,231
15-3	S_0	0,990	0,983	0,639
	S_1	0,838	0,904	0,311
	S_2	0,833	0,903	0,369
17-1	S_0	0,914	0,956	0,262
	S_1	0,612	0,883	0,143
	S_2	0,639	0,888	0,197
17-2	S_0	0,924	0,958	0,283
	S_1	0,622	0,888	0,186
	S_2	0,663	0,885	0,205
17-3	S_0	0,976	0,974	0,518
	S_1	0,780	0,898	0,202
	S_2	0,759	0,902	0,335

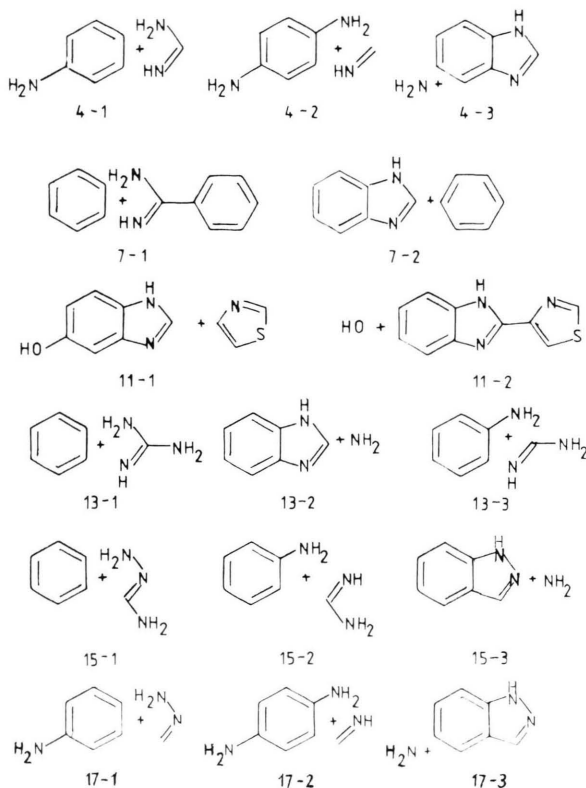


Abb. 1. Repräsentative Zerlegungen in molekulare Unter-einheiten für einige der untersuchten Verbindungen.

Tab. 3. Ergebnisse der Konfigurationsanalyse.

Ver- bindung	Zu- stand	m_{IJ}^2
2	S_0	0,754 NB + 0,118 CT ₁
	S_1	0,431 LE ₁ + 0,168 LE ₂ + 0,242 CT ₁
	S_2	0,286 LE ₁ + 0,418 LE ₂ + 0,131 CT ₂
3	S_0	0,762 NB + 0,103 CT ₁
	S_1	0,538 LE ₁ + 0,235 LE ₂ + 0,148 CT ₁
	S_2	0,391 LE ₁ + 0,483 LE ₂
4	S_0	0,692 NB + 0,140 CT ₁
	S_1	0,252 LE ₁ + 0,299 LE ₂ + 0,271 CT ₁
	S_2	0,561 LE ₁ + 0,258 LE ₂
5	S_0	0,892 NB + 0,053 CT
	S_1	0,804 LE ₁ + 0,078 CT
	S_2	0,699 LE ₂ + 0,096 CT
6	S_0	0,903 NB
	S_1	0,694 LE ₁ + 0,214 CT
	S_2	0,710 LE ₂
7	S_0	0,928 NB
	S_1	0,386 LE ₁ + 0,128 LE ₂ + 0,169 CT
	S_2	0,465 LE ₁ + 0,366 LE ₂
8	S_0	0,912 NB
	S_1	0,136 LE ₁ + 0,126 LE ₂ + 0,164 LE ₂ (Phenol) + 0,293 CT
	S_2	0,853 LE ₁ (Phenol)

Tab. 3. (Fortsetzung)

Ver- bindung	Zu- stand	m_{IJ}^2
9	S_0	0,906 NB
	S_1	0,220 LE ₂ (Anilin) + 0,335 CT
	S_2	0,901 LE ₁ (Anilin)
10	S_0	0,921 NB
	S_1	0,192 LE ₁ + 0,350 LE ₁ (Thiazol) + 0,121 LE ₂ + 0,139 CT
	S_2	0,629 LE ₁ + 0,252 LE ₁ (Thiazol)
11	S_0	0,924 NB
	S_1	0,407 LE ₁ + 0,313 LE ₁ (Thiazol) + 0,097 CT
	S_2	0,717 LE ₂ + 0,123 LE ₁ (Thiazol)
12	S_0	0,926 NB
	S_1	0,556 LE ₁ + 0,208 LE ₁ (Thiazol) + 0,070 CT
	S_2	0,294 LE ₁ + 0,168 LE ₂ + 0,427 LE ₁ (Thiazol)
13-1	S_0	0,662 NB
	S_1	0,150 L _b + 0,281 LE ₁ (Guanidin) + 0,214 CT ₁ ^a
	S_2	0,310 L _b + 0,224 L _a + 0,142 CT ₂ ^a
13-2	S_0	0,653 NB + 0,196 CT
	S_1	0,181 NB + 0,297 LE ₁ + 0,169 LE ₂ + 0,269 CT
	S_2	0,400 LE ₁ + 0,445 LE ₂
15	S_0	0,815 NB + 0,056 CT ₁ + 0,102 CT ₃
	S_1	0,699 LE ₁ + 0,216 CT ₁
	S_2	0,762 LE ₂ + 0,140 CT ₂
16	S_0	0,707 NB + 0,193 CT ₁
	S_1	0,672 LE ₁ + 0,116 CT ₁ + 0,101 CT ₂
	S_2	0,665 LE ₂ + 0,080 CT ₁ + 0,095 CT ₂
17	S_0	0,735 NB + 0,175 CT ₂
	S_1	0,522 LE ₁ + 0,364 CT ₁
	S_2	0,631 LE ₂ + 0,166 CT ₂
18	S_0	0,724 NB + 0,127 CT ₁ + 0,053 CT ₂ + 0,060 CT ₃
	S_1	0,352 LE ₁ + 0,285 LE ₂ + 0,137 CT ₁ + 0,162 CT ₂
	S_2	0,477 LE ₁ + 0,267 LE ₂ + 0,127 CT ₁
19	S_0	0,800 NB + 0,126 CT ₁ + 0,038 CT ₃
	S_1	0,633 LE ₁ + 0,146 CT ₁ + 0,125 CT ₂
	S_2	0,594 LE ₂ + 0,117 CT ₁ + 0,154 CT ₂
20	S_0	0,876 NB + 0,041 CT ₁
	S_1	0,495 LE ₁ + 0,307 CT ₁
	S_2	0,166 LE ₁ + 0,628 LE ₂ + 0,120 CT ₂
21	S_0	0,863 NB + 0,045 CT ₁
	S_1	0,432 LE ₂ + 0,395 CT ₁
	S_2	0,804 LE ₁ + 0,106 CT ₂
22	S_0	0,894 NB + 0,048 CT ₂
	S_1	0,613 LE ₁ + 0,308 CT ₁
	S_2	0,803 LE ₂ + 0,074 CT ₂
23	S_0	0,851 NB + 0,070 CT ₁
	S_1	0,426 LE ₁ + 0,338 CT ₁
	S_2	0,319 LE ₁ + 0,438 LE ₂ + 0,121 CT ₂

^a CT-Konfiguration Guanidin → Benzol.

diejenige Zerlegung, die das heterocyclische Ring-system intakt läßt, durch deutlich höhere Werte der drei erwähnten Indices aus. Weiters läßt sich aus den angeführten Daten erkennen, daß die Verbindungen **11** und **12** am besten als ein in Stellung 2 substituiertes 5-Hydroxy- bzw. 5-Aminobenzimidazol betrachtet werden können. Da für alle übrigen untersuchten Verbindungen hinsichtlich dieser „Lokalisierungsindices“ ein ganz analoges Bild resultiert, wurde in der Folge für die Interpretation des Absorptionsverhaltens die Zerlegung Heterocyclus + Substituent herangezogen. Die damit durch Konfigurationsanalyse erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt (NB: no bond, LE: lokal angeregt, CT: charge transfer).

Diskussion

Infolge der energetischen Stabilisierung lokal angeregter Zustände durch CT-Konfigurationen erwartet man immer dann eine bathochrome Verschiebung einer Absorptionsbande, wenn CT-Konfigurationen in nennenswertem Ausmaß nur mit den betreffenden angeregten Zuständen, nicht aber mit dem Grundzustand, mischen [47]. Als Kriterium für eine grobe Abschätzung von Substituenteneinflüssen auf das Absorptionsverhalten können aus diesem Grund die Beiträge von CT-Konfigurationen zu S_0 - bzw. S_1 -Zustand herangezogen werden [47–50].

a) Amino- und Hydroxyderivate

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, stellen die nach dem PPP-Verfahren für die Verbindungen **2** und **13** berechneten Anregungsenergien Ausnahmen vom allgemeinen Verlauf dar. Entsprechend den in Tab. 3 angeführten Ergebnissen der Konfigurationsanalyse werden für diese beiden Derivate die Beiträge der CT-Konfigurationen zum S_1 -Zustand offensichtlich etwas zu stark überschätzt. Als Folge davon resultieren die berechneten Anregungsenergien im Vergleich zu den Verbindungen **3** und **4** etwas zu langwellig. Die gegenüber der Hydroxygruppe erhöhte Donatorwirkung der Aminogruppe äußert sich in einer verstärkten Beimischung der CT-Konfiguration zum S_1 -Zustand im Falle der Verbindung **4**, deren erste Absorptionsbande daher gegenüber Verbindung **3** eine bathochrome Verschiebung aufweisen sollte. Sowohl die nach den beiden semiempirischen Verfahren be-

rechneten Anregungsenergien wie auch die experimentellen Resultate stehen in vollem Einklang mit dieser Erwartung (vgl. Tabelle 1). Im Rahmen des CNDO/S-CI Verfahrens lassen sich die Beiträge intramolekularer CT-Übergänge zu den einzelnen $\pi\pi^*$ -Zuständen grob durch die Änderung der Ladungsdichte des Substituenten beim Übergang vom Grund- in den entsprechenden angeregten Zustand erfassen. Die entsprechenden Werte sind für den ersten angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand in Tab. 4 zusammengestellt.

In voller Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sollte danach für die Wellenzahlen der ersten Absorptionsbande nachstehende Sequenz erfüllt sein:

$$\tilde{\nu}(\mathbf{4}) < \tilde{\nu}(\mathbf{3}) < \tilde{\nu}(\mathbf{2}) \approx \tilde{\nu}(\mathbf{13}).$$

In der Reihe der Aminoindazole ergibt sich das folgende Bild: die experimentell gefundene Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von der Stellung der Aminogruppe wird durch das PPP-Verfahren zwar richtig wiedergegeben, die Unterschiede in den berechneten Anregungsenergien sind zum Teil allerdings nicht sehr signifikant. Wie die Werte von Tab. 3 zeigen, laufen die Beiträge der CT-Konfigurationen mit Ausnahme von Verbindung **19**, für die dieser etwas zu hoch erscheint, mit der Lage der ersten Absorptionsbande konform. Eine analoge Schlußfolgerung ergibt sich auch aus einer Betrachtung der nach CNDO/S-CI berechneten Ladungsdichteänderung der Aminogruppe (vgl. Tab. 4). Offensichtlich wird auch im Rahmen dieses Rechenverfahrens im Falle von Verbindung **19** der CT-Beitrag überschätzt, so daß die berechnete Anregungsenergie etwas zu niedrig ausfällt.

Tab. 4. Änderung der Ladungsdichte (CNDO/S-CI) des Substituenten beim Übergang in den ersten angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand.

Verbindung	Δq^a	Verbindung	Δq	Verbindung	Δq
2	0,019	13	0,016	19	0,065
3	0,025	15	0,035	20	–0,155
4	0,073	16	0,057	21	–0,065
5	–0,053	17	0,085	22	–0,060
6	–0,039	18	0,059	23	–0,075

^a $\Delta q = \sum q(S_1) - \sum q(S_0)$. Die Summe erstreckt sich dabei über alle Atome des Substituenten. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Abnahme, ein negatives Vorzeichen eine Zunahme der Ladungsdichte am Substituenten im ersten angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand.

b) 2-Phenyl- und 2-Thiazolylbenzimidazole

Im Falle von 2-Phenylbenzimidazol (**7**) stellt sich nach den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse (vgl. Tab. 3) der erste angeregte Zustand als eine Mischung des ersten lokal angeregten Benzimidazolzustandes und einer charge transfer Konfiguration mit dem Phenylrest als Donator und dem Benzimidazolring als Akzeptor dar. Die Einführung einer Donatorfunktion in para-Stellung des Phenylringes (Hydroxygruppe: Verbindung **8**; Aminogruppe: Verbindung **9**) sollte daher zu einer verstärkten Beimischung dieser CT-Konfiguration, verbunden mit einer entsprechenden bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande, führen. Die experimentellen Resultate wie auch die Rechenergebnisse (vgl. Tab. 1 und 3) bestätigen diese Erwartung vollinhaltlich. Zusätzlich zu dieser Erhöhung des Beitrages der CT-Konfiguration erfolgt eine Beimischung des zweiten, in der Längsachse polarisierten, Zustandes des Substituenten. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang Verbindung **9**, für die der S_1 -Zustand nahezu vollständig durch den S_2 -Zustand von Anilin sowie die CT-Konfiguration Anilin \rightarrow Benzimidazol beschrieben werden kann. In Analogie zu 2-Phenylbenzimidazol wirkt der Thiazolylrest in Thiabendazol (**10**) ebenfalls als Donatorgruppe, so daß sich der S_1 -Zustand von **10** im wesentlichen als eine Mischung der ersten lokal angeregten Thiazol- und Benzimidazolzustände sowie der CT-Konfiguration Thiazol \rightarrow Benzimidazol darstellt. Wie bereits früher ausgeführt, lassen sich 5-Hydroxy- und 5-Aminothiabendazol (**11** und **12**) am besten als in Stellung 2 substituiertes 5-Hydroxy- bzw. 5-Aminobenzimidazol auffassen. Die Einführung der Donatorgruppen in Stellung 5 des Benzimidazolringes sollte dessen Akzeptoreigenschaften verringern. Wie die Werte von Tab. 3 zeigen, sinkt in dieser Reihenfolge tatsächlich der Beitrag der CT-Konfiguration, deren Energie sich außerdem von 9.2 auf 9.8 eV erhöht. Gleichzeitig sinkt auch der Beitrag des ersten Thiazolzustandes während derjenige des Benzimidazolringes deutlich ansteigt. Die zunehmende bathochrome Verschiebung beim Übergang **10**–**11**–**12** ist ursächlich mit der Erniedrigung der ersten lokal angeregten Zustände in der Reihenfolge Benzimidazol–5-Hydroxybenzimidazol–5-Aminobenzimidazol verknüpft. Die für die Verbindungen **7**, **9**, **10** und **12** durch Konfigurationsanalyse erhaltenen Zustandskorrela-

tionsdiagramme sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt.

c) Nitroderivate

Im Einklang mit den üblichen Vorstellungen über die Eigenschaften von Substituenten fungiert bei dieser Gruppe von Verbindungen das hetero-

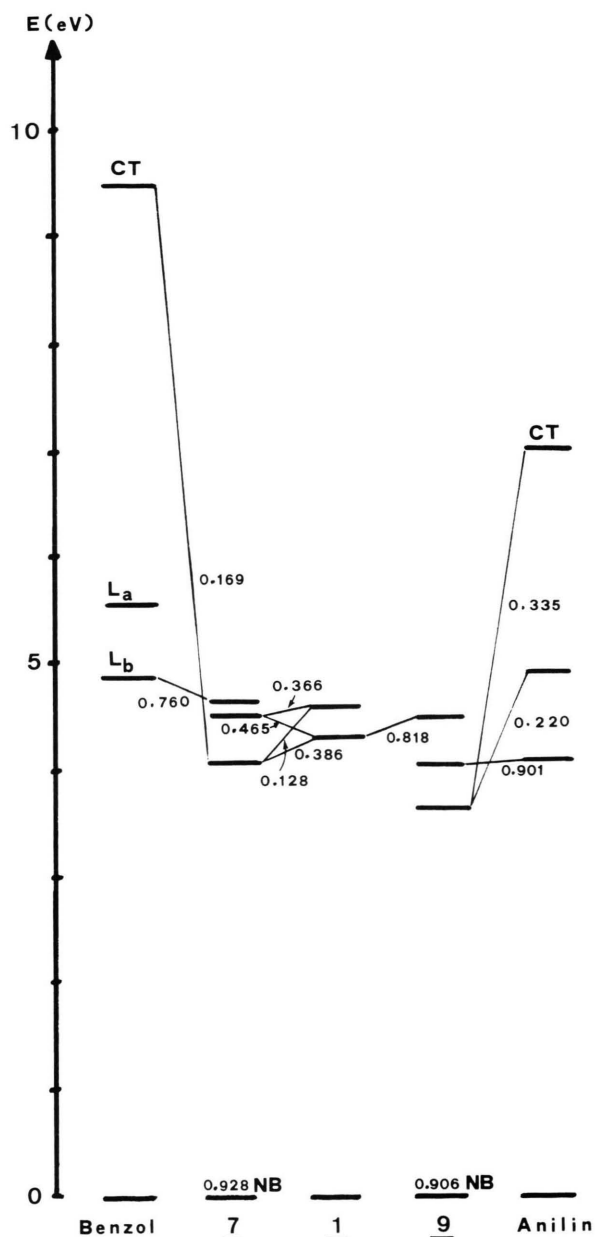


Abb. 2. Zustandskorrelationsdiagramm für die Verbindungen **7** und **9** (die Zahlen neben den Linien stellen die Quadrate der Entwicklungskoeffizienten m_{ij}^2 dar).

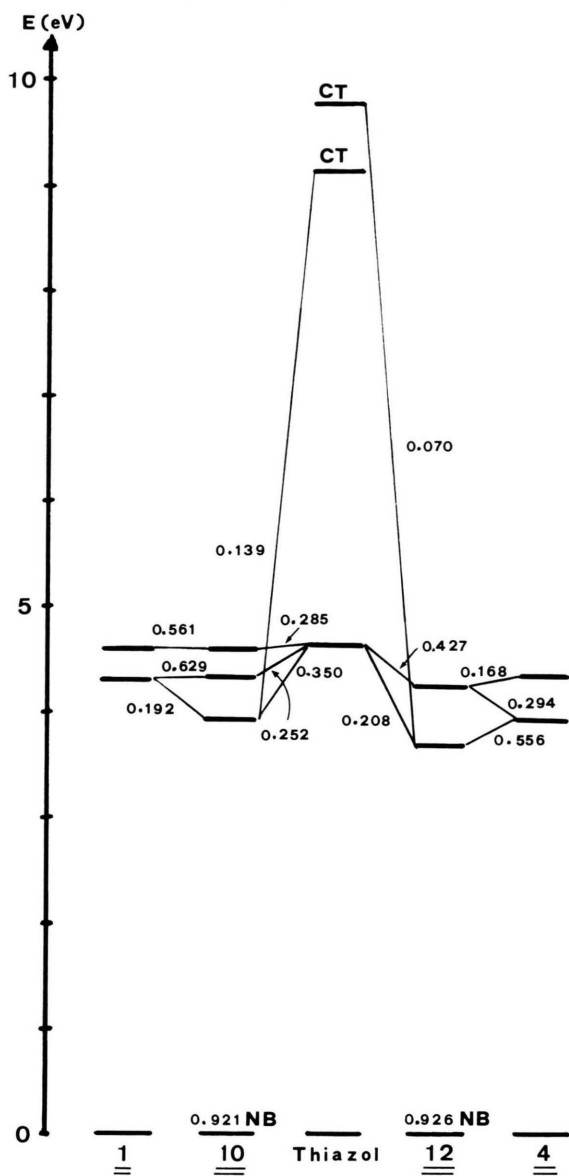


Abb. 3. Zustandskorrelationsdiagramm für die Verbindungen 10 und 12.

cyclische Ringsystem als Elektronendonator und der Substituent als Akzeptor. Wie bereits eingangs erwähnt, stellt das PPP-Ergebnis für 4-Nitrobenzimidazol (**5**) eine der wenigen Ausnahmen vom allgemeinen Trend im berechneten Absorptionsverhalten dar. Aus den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse (Tab. 3) ist ersichtlich, daß für diese Verbindung der Beitrag der CT-Konfiguration zum S_1 -Zustand im Vergleich zu **6** deutlich unterschätzt wird und somit die berechnete Anregungsenergie zu

hoch resultiert. Eine Betrachtung der nach dem CNDO/S-CI Verfahren berechneten Änderung der Ladungsdichte an der Nitrogruppe (vgl. Tab. 4) verdeutlicht die Schwäche des PPP-Verfahrens im speziellen Fall der beiden stellungsisomeren Verbindungen **5** und **6**. In der Reihe der Nitroindazole stimmt die vom PPP-Verfahren vorhergesagte Abhängigkeit der ersten Absorptionsbande von der Stellung des Substituenten ($\bar{\nu}(\mathbf{23}) < \bar{\nu}(\mathbf{20}) < \bar{\nu}(\mathbf{22}) < \bar{\nu}(\mathbf{21})$) vollkommen mit den experimentellen Befunden überein. Auf den ersten Blick scheint es überraschend, daß für die am kurzwelligsten absorbierende Verbindung **21** der höchste Beitrag der CT-Konfiguration vorausgesagt wird. Zu beachten ist allerdings, daß diese Verbindung insofern einen Sonderfall darstellt, als der S_1 -Zustand eine Mischung aus CT-Konfiguration und zweitem lokal angeregten Indazolzustand darstellt. Dies führt zu einer so starken Stabilisierung des S_2 -Zustandes von Indazol, daß dieser energetisch tiefer zu liegen kommt als der erste lokal angeregte Zustand. Da aber bei den übrigen Verbindungen dieser Reihe letzterer ebenfalls durch die Wechselwirkung mit der CT-Konfiguration abgesenkt wird, resultiert für **21** insgesamt eine hypsochrome Verschiebung. Die CNDO/S-CI Ergebnisse verlaufen mit der ebenfalls bereits erwähnten Ausnahme von 7-Nitroindazol (**23**) dazu völlig konform. Insbesondere äußert sich die Sonderstellung von **21** bei diesem Verfahren in einem andersartigen Aussehen der CI-Wellenfunktion: während für die Verbindungen **20**, **22** und **23** der erste angeregte $\pi\pi^*$ -Zustand durch die HOMO-LUMO Konfiguration dominiert ist ($c > 0,82$), wird im Falle der Substanz **21** dieser Zustand durch eine annähernd gleiche Mischung der HOMO-LUMO ($c = 0,43$), NHOMO-LUMO ($c = 0,52$) und HOMO-NLUMO ($c = 0,58$) Anregung beschrieben. Im Gegensatz dazu wird im Rahmen des PPP-Verfahrens der erste angeregte Zustand sämtlicher Nitroindazole nahezu vollständig durch die HOMO-LUMO Anregung ($c > 0,92$) bestimmt. Zur Erklärung dieses zunächst überraschenden Befundes wurden die beiden beteiligten Orbitale einer MO-Analyse unterworfen. Dieses Verfahren gestattet – ähnlich wie die Konfigurationsanalyse für Zustände – eine Beschreibung der Molekülorbitale des Gesamtmoleküls durch die Orbitale der einzelnen Fragmente. Gemäß dieser Analyse wird das höchste besetzte Orbital der vier Nitroindazole nahezu ausschließlich durch das HOMO von Indazol gebildet

(die Quadrate b_{ij}^2 der entsprechenden Entwicklungskoeffizienten sind: 0,949 (**20**), 0,948 (**21**), 0,990 (**22**), 0,923 (**23**)). Das tiefste unbesetzte Orbital besteht aus einer Mischung des LUMO's der Nitrogruppe (b_{ij}^2 : 0,470 (**20**), 0,637 (**21**), 0,526 (**22**), 0,475 (**23**)) und im Falle der Verbindungen **20**, **22** und **23** des LUMO's von Indazol (b_{ij}^2 : 0,419 (**20**), 0,331 (**22**), 0,413 (**23**)); im Gegensatz dazu resultiert für **21** eine Beimischung des nächsthöheren unbesetzten Orbitals von Indazol ($b_{ij}^2 = 0,207$), so daß das HOMO dieser Verbindung einen andersartigen Charakter als diejenigen der übrigen Nitroindazole aufweist.

Zusammenfassung

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, ermöglicht bereits das einfache Modell einer Betrachtung des Beitrages von CT-Konfigurationen zu den einzelnen angeregten Zuständen in der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Fälle eine Rationalisierung der experimentell beobachteten Substituenteneinflüsse auf das Absorptionsverhalten organischer Verbindungen. An einigen Beispielen (4-Methoxybenzimidazol, 4-Nitrobenzimidazol) konnten außerdem die einer derartig einfachen Betrachtungsweise naturgemäß gesetzten Grenzen aufgezeigt werden.

- [1] P. N. Preston, Chem. Rev. **74**, 279 (1974).
- [2] P. N. Preston, Chem. Heterocycl. Comp. **40**, 531 (1980).
- [3] W. C. Aten u. K. H. Büchel, Z. Naturforsch. **25b**, 961 (1970).
- [4] D. A. M. Watkins, Pestic. Sci. **7**, 184 (1976).
- [5] J. P. Seiler, Mutat. Res. **32**, 151 (1975).
- [6] P. B. Seghal u. I. Tamm, Antibiot. Chemother. **27**, 93 (1980).
- [7] B. Vollmert, Kunstst. **56**, 680 (1966).
- [8] B. Sillion u. G. De Gaudemaris, Entropie **21**, 67 (1968).
- [9] T. Kurosaki u. P. R. Young, J. Polym. Sci. **23c**, 57 (1966).
- [10] M. Schulz, R. Schlimper u. H. Wegwart, Plaste Kautsch. **24**, 402 (1977).
- [11] G. Lewis, Corrosion **38**, 60 (1982).
- [12] A. Dorlars, C.-W. Schellhammer u. J. Schroeder, Angew. Chem. **87**, 693 (1975).
- [13] Y. Kanaoka, M. Machida, K. Ando u. T. Sekine, Biochem. Biophys. Acta **207**, 269 (1970).
- [14] E. T. Harrigan u. N. Hirota, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 6647 (1975).
- [15] M. Kondo u. H. Kuwano, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 1433 (1969).
- [16] A. Chamma u. P. Viallet, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C **270**, 1901 (1970).
- [17] R. D. Gordon u. R. F. Yang, Can. J. Chem. **48**, 1722 (1970).
- [18] C. M. Orlando, Jr., J. G. Wirth u. D. R. Heath, J. Heterocycl. Chem. **7**, 1385 (1970).
- [19] K. S. Rogers u. C. C. Clayton, Anal. Biochem. **48**, 199 (1972).
- [20] R. D. Gordon u. W. H. W. Chan, Spectrosc. Lett. **10**, 571 (1977).
- [21] S. L. Wallace u. J. Michl, Tetrahedron **36**, 1531 (1980).
- [22] V. V. Tkachev u. L. N. Pushkina, Zh. Prikl. Spektrosk. **2**, 63 (1965).
- [23] D. J. Rabiger u. M. M. Joullie, J. Org. Chem. **29**, 476 (1964).
- [24] A. Mangini, F. Montanari u. R. Passerini, Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe sci. fis., mat. nat. **12**, 411 (1952).
- [25] A. Mangini u. F. Montanari, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna **14**, 36 (1956).
- [26] G. Leandri, A. Mangini u. R. Passerini, Gazz. Chim. Ital. **85**, 769 (1955).
- [27] P. C. Tway u. L. J. Cline Love, Chem. Phys. Lett. **87**, 204 (1982).
- [28] P. C. Tway u. L. J. Cline Love, J. Phys. Chem. **86**, 5223, 5227 (1982).
- [29] M. Gelus u. J.-M. Bonnier, J. Chim. Phys. **64**, 1602 (1967).
- [30] I. Maki, K. Nishimoto, M. Sugiyama, H. Hiratsuka u. Y. Tanizaki, Bull. Chem. Soc. Japan **54**, 8 (1981).
- [31] V. I. Minkin, A. F. Pozharskii u. Yu. A. Ostroumov, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1966**, 551.
- [32] G. Favini u. A. Gamba, J. Chim. Phys. **64**, 1443 (1967).
- [33] M. Kamiya, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 3344 (1970).
- [34] A. Escande, J. Lapasset, R. Raure, E. J. Vincent u. J. Elguero, Tetrahedron **30**, 2903 (1974).
- [35] H. C. Longuet-Higgins u. J. N. Murrell, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A, **68**, 601 (1955).
- [36] J. Fabian u. M. Scholz, Theor. Chim. Acta **59**, 117 (1981).
- [37] E. Heilbronner, J.-P. Weber, J. Michl u. R. Zahradnik, Theor. Chim. Acta **6**, 141 (1966).
- [38] R. Pariser u. R. G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 466 (1953).
- [39] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- [40] H. Baba, S. Suzuki u. T. Takemura, J. Chem. Phys. **50**, 2078 (1969).
- [41] J. Del Bene u. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **48**, 1807, 4050 (1968).
- [42] G. Kühnlenz u. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. **58**, 2238 (1973).
- [43] DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen, Butterworths/Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [44] W. L. F. Armarego, in A. R. Katritzky (Hrsg.), Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Bd. III, Academic Press, New York 1971, S. 97–100.
- [45] F. Fratev, G. Olbrich u. O. E. Polansky, Monatsh. Chem. **110**, 505 (1979).
- [46] F. Fratev, O. E. Polansky, A. Mehlhorn u. V. Monev, J. Mol. Struct. **56**, 245, 255 (1979).
- [47] J. Fabian, J. Signalaufzeichnungsmaterialien **7**, 67 (1979).
- [48] W. Fabian, Z. Naturforsch. **38a**, 566 (1983).
- [49] W. Fabian, J. Mol. Struct. **90**, 249 (1982).
- [50] W. Fabian, Z. Naturforsch. **38a**, 680 (1983).