

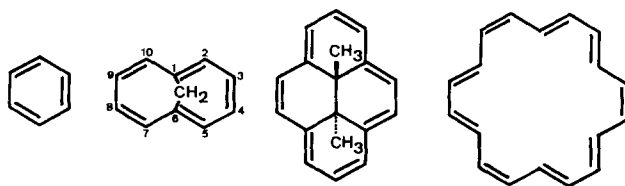
## 242. Die Elektronenzustände von Perimeter- $\pi$ -Systemen: I. Die Elektronenspektren 1,6-überbrückter [10]-Annulene

von H.-R. Blattmann<sup>1)</sup>, W. A. Böll<sup>3)</sup>, E. Heilbronner<sup>1)</sup>,  
G. Hohlneicher<sup>1)2)</sup>, E. Vogel<sup>3)</sup> und J.-P. Weber<sup>1)</sup>

(21. VI. 66)

Die MO-Theorie sagt voraus, dass in monocyclischen,  $n$ -gliedrigen  $\pi$ -Elektronensystemen der idealen Symmetrie  $D_{nh}$  dann besonders einfache Verhältnisse herrschen, wenn die Zahl  $Z_E$  der  $\pi$ -Elektronen der HÜCKEL'schen Regel gehorcht, d. h., wenn  $Z_E = 2 + 4r$  ( $r =$  ganze Zahl) ist. Unter anderem sollte sich dies in einer spezifischen und demnach leicht deutbaren Struktur der Elektronenspektren äussern, die auch dann noch in ihren wesentlichen Zügen erhalten bleibt, wenn das cyclische  $\pi$ -Elektronensystem als Perimeter in einem niedriger symmetrischen System vorliegt und demnach nicht mehr zur Gruppe  $D_{nh}$  gehört. Solche Systeme können Kationen, Anionen oder neutrale Verbindungen sein, je nachdem die Zahl  $Z_E$  kleiner, grösser oder gleich  $n$  ist. Von den neutralen Verbindungen dieser Art waren bis vor kurzem neben Benzol nur die beiden von SONDHEIMER und seinen Mitarbeitern dargestellten Kohlenwasserstoffe [14]-Annulen [1] und [18]-Annulen (IV) [2] bekannt, von denen aber das [14]-Annulen aus sterischen Gründen für unsere Betrachtung nicht in Frage kommt.

In letzter Zeit sind nun von VOGEL [3–6] und von BOEKELHEIDE [7] neutrale Verbindungen beschrieben worden, in welchen Perimeter- $\pi$ -Systeme mit  $n = 10$  und  $n = 14$  Zentren vorliegen und in denen die ungehinderte Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen nicht oder nur geringfügig unterbunden ist. Es handelt sich dabei um das 1,6-Methano-cyclodecapentaen (II) = 1,6-Methano-[10]-annulen [3] und andere 1,6-überbrückte [10]-Annulene (V [4] [5], VI [6], VII [6], sowie um das *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyren (III) [7]<sup>4)</sup>). Somit liegt nun ein vollständiger Satz von Perimeter- $\pi$ -Systemen mit  $n = Z_E = 2 + 4r$ ,  $r = 1, 2, 3, 4$  vor:



	I	II	III	IV
$Z_E = n$	$2 + 4 \cdot 1$	$2 + 4 \cdot 2$	$2 + 4 \cdot 3$	$2 + 4 \cdot 4$

<sup>1)</sup> Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

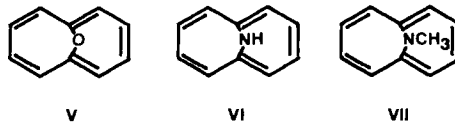
<sup>2)</sup> Jetzige Adresse: Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule, München.

<sup>3)</sup> Institut für Organische Chemie der Universität Köln.

<sup>4)</sup> *Anmerkung der Redaktion:* Auf Wunsch der Verfasser ist die für diese Verbindung von ihren Entdeckern BOEKELHEIDE u. Mitarb. ([7]; vgl. auch [23]) verwendete Bezifferung beibehalten worden, um deren Einheitlichkeit in Veröffentlichungen in verschiedenen Zeitschriften zu wahren. Nach den Nomenklaturregeln der I.U.P.A.C. sollte III als *trans*-10b, 10c-Dimethyl-10b, 10c-dihydropyren bezeichnet werden.

Eine experimentelle und theoretische Analyse des elektronenspektroskopischen Verhaltens dieser Verbindungen und ihrer Derivate sollte es ermöglichen, einen Einblick in die allgemeinen Prinzipien der  $\pi$ -Elektronenstruktur dieser Klasse von Perimeter- $\pi$ -Systemen zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Elektronenspektren des Kohlenwasserstoffs II [3] und der 1,6-überbrückten [10]-Annulene V [4] [5], VI [6] und VII [6] berichtet.



**Elektronenspektren und Polarisationsgradspektren.** – In den Fig. 1 bis 4 sind die Elektronenspektren und die Ergebnisse der Messung des Polarisationsgrades  $P(\tilde{\nu})$  nach dem Fluoreszenzpolarisations-Verfahren [8] angegeben. Die Elektronenspektren wurden durchwegs in Cyclohexan als Lösungsmittel und bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die charakteristischen Daten ( $\lambda_{max}$ ,  $\tilde{\nu}_{max}$ ,  $\Delta E$ ,  $\log \epsilon_{max}$  und die Oszillatorstärke  $f$ ) sind in der Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I. Charakteristische Daten der Elektronenspektren des 1,6-Methano-[10]-annulens (II), des 1,6-Oxido-[10]-annulens (V), des 1,6-Imino-[10]-annulens (VI) und des 1,6-Methylimino-[10]-annulens (VII).

Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen

Verbindung	Bande	$\tilde{\nu}_{max}$ (in $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{max}$ (in nm)	$\Delta E$ (in eV)	$\log \epsilon$	$f^a$
II	a <sup>b</sup> )	27 800	360	3,44	2,25	0,003
	b	33 600	298	4,16	3,80	0,107
	c	39 300	254	4,87	4,90	1,040
V	a <sup>b</sup> )	25 400	394	3,14	2,45	
	b	33 500	299	4,15	3,80	
	c	39 100	256	4,85	4,85	
VI	a <sup>b</sup> )	25 400	394	3,14	2,65	
	(b)	(32 100)	312	3,98	3,85	
	c	36 700	273	4,55	4,50	
	d	41 800	239	5,18	4,35	
VII	(a)	(27 000)	370	3,35	2,55	
	b	34 100	293	4,23	3,95	
	c	39 500	253	4,90	4,75	

a)  $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ .

b) Diese Banden weisen eine ausgeprägte Feinstruktur auf.

Die Messung des Polarisationsgrades  $P(\tilde{\nu})$  erfolgte nach dem bekannten, von DÖRR & HELD angegebenen Verfahren [9]. Die zur Untersuchung gelangenden Molekeln werden in einer festen Matrix eingefroren – im vorliegenden Fall glasig erstarrtes Äthanol bei ca. 100°K –, so dass in der Zeitspanne zwischen Absorption und Fluoreszenzemission keine Rotationsrelaxation möglich ist. Man bestimmt die Polarisation des bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_F$  emittierten Fluoreszenzlichtes relativ zur Polarisation des Erregerlichtes der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ . In all unseren Versuchen entspricht

$\tilde{\nu}_F$  der Lage des Intensitätsmaximums der Fluoreszenzbande; sie ist in den Fig. 1 bis 4 durch einen vertikalen Pfeil gekennzeichnet.

Für ein Ensemble von Molekeln mit stochastischer Richtungsverteilung ist der Polarisationsgrad durch nachstehende Formel gegeben:

$$P(\tilde{\nu}) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}). \quad (1)$$

In (1) bedeutet  $I_{\parallel}$  den Intensitätsanteil des Fluoreszenzlichtes (gemessen bei  $\tilde{\nu}_F$ ), der parallel zum Erregerlicht (Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ ) polarisiert ist,  $I_{\perp}$  den entsprechenden senkrecht polarisierten Anteil.

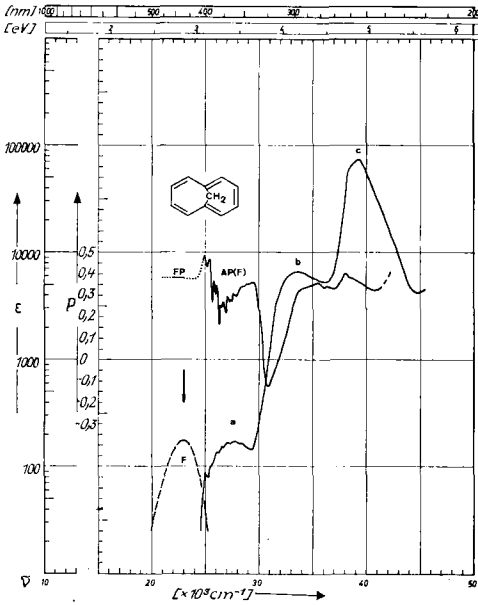


Fig. 1. *Elektronenspektrum des 1,6-Methano[10]-annulens(II).*

F = Fluoreszenzbande. AP(F) = Absorptionspolarisationsgrad in Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  bezogen auf die durch den vertikalen Pfeil markierte Stelle  $\tilde{\nu}_F$ , FP = Fluoreszenz-polarisationsgrad in Funktion von  $\tilde{\nu}_F$ , Erregung bei  $25000 \text{ cm}^{-1}$ .

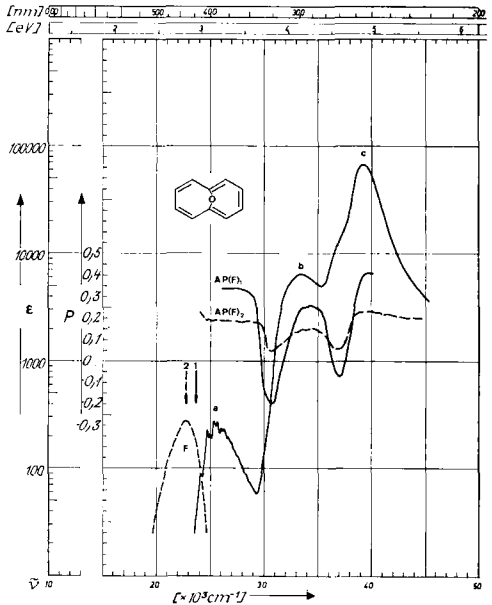


Fig. 2. *Elektronenspektrum des 1,6-Oxido[10]-annulens(V).*

F = Fluoreszenzbande. AP(F)<sub>1</sub>, AP(F)<sub>2</sub> = Absorptionspolarisationsgrade, bezogen auf die durch die beiden vertikalen Pfeile gekennzeichneten Stellen: voller Pfeil, AP(F)<sub>1</sub>, Kurve —, gestrichelter Pfeil, AP(F)<sub>2</sub>, Kurve - - - -.

Der Polarisationsgrad  $P(\tilde{\nu})$  hängt von dem Winkel  $\theta$  ab, den die Übergangsmomente des Absorptionsvorganges und des Emissionsvorganges in der Molekel untereinander einschließen:

$$P(\tilde{\nu}) = (3 \cos^2 \theta - 1) / (\cos^2 \theta + 3). \quad (2)$$

Demnach kann  $P(\tilde{\nu})$  folgende Extremwerte annehmen: Sind die Übergangsmomente für die Absorption und die Emission parallel ( $\theta = 0$ ), so ist  $P(\tilde{\nu}) = 1/2$ ; stehen sie aber senkrecht aufeinander ( $\theta = \pi/2$ ), so wird  $P(\tilde{\nu}) = -1/3$ . Da die Polarisationsrichtungen der sich im Elektronenspektrum folgenden Banden wechseln, ist  $P(\tilde{\nu})$  eine Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  und als solche in den Fig. 1 bis 4 dem Elektronen-

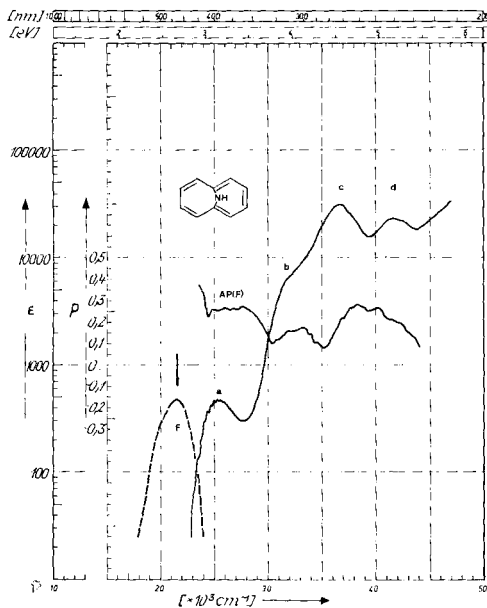


Fig. 3. Elektronenspektrum des 1,6-Imino-  
[10]-annulens(VI).  
(Markierungen entsprechend Fig. 1 u. 2)

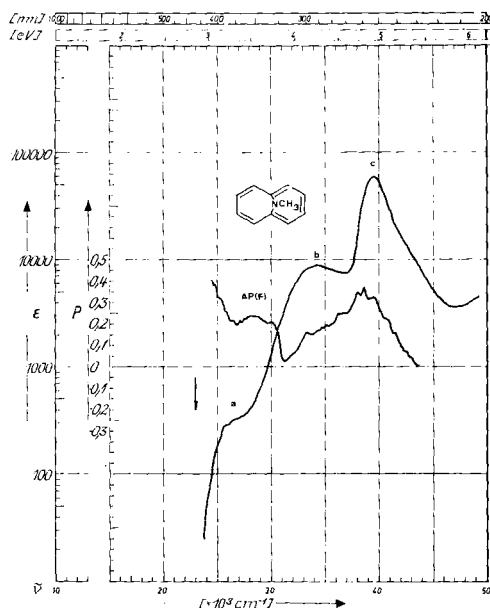


Fig. 4. Elektronenspektrum des 1,6-Methyl-  
imino-[10]-annulens(VII).  
(Markierungen entsprechend Fig. 1 u. 2)

spektrum überlagert (AP(F)-Kurve = Absorptionpolarisationsgrad bezogen auf die Fluoreszenz).

Betreffend experimentelle Details und insbesondere den Aufbau der hier verwendeten Apparatur sei auf die Original-Literatur verwiesen [9] [10] [11].

1,6-Methano-[10]-annulene (II). Das Elektronenspektrum von II (Fig. 1) zeigt drei ausgeprägte Banden (**a**, **b**, **c**), deren Intensität nach kürzeren Wellenlängen hin jeweils um eine Zehnerpotenz ansteigt. Die erste Bande **a** weist eine gut ausgebildete Feinstruktur auf. Das Gesamtbild entspricht weitgehend dem spektralen Habitus, wie er beim Benzol (I) beobachtet wird, und deutet somit bereits auf die enge Verwandtschaft hin, die zwischen den Elektronenstrukturen der  $\pi$ -Systeme der beiden Verbindungen bestehen.

Der Polarisationsgrad  $P$  verläuft im Bereich der längstwelligen Bande **a** (25000 bis 30000  $\text{cm}^{-1}$ ) bei ca. + 0,35 und zeigt, wie die Bande **a** selbst, eine deutliche Schwingungsfeinstruktur. Im Übergangsbereich zur zweiten Bande **b**, bei 30000  $\text{cm}^{-1}$ , fällt der Polarisationsgrad auf - 0,15, was darauf hindeutet, dass die Bande **b** senkrecht zu **a** polarisiert ist. Der Anstieg im Bereich um 33000  $\text{cm}^{-1}$  ist entweder auf eine starke Kopplung mit der intensiven, zu **a** parallel polarisierten Bande **c** zurückzuführen, oder auf die Anwesenheit einer zusätzlichen Bande niedriger Intensität bei 33000  $\text{cm}^{-1}$ , die parallel zu **a** und **c** polarisiert ist. Die Abnahme von  $P$  im Intervall von 38000  $\text{cm}^{-1}$  bis zum relativen Minimum bei 41000  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, dass unter der Bande **c** ein zweiter Übergang niedriger Intensität liegt, der senkrecht zu **a** polarisiert ist und der für die nach kürzeren Wellenlängen langsam absinkende Flanke der Bande **c** verantwortlich gemacht werden kann.

*1,6-Methylimino-[10]-annulen (VII)*. Das Elektronenspektrum von VII (Fig. 4) ist dem des Kohlenwasserstoffs II sehr ähnlich, abgesehen von einer deutlichen Verbreiterung der Bande **b**, die nun die Bande **a** teilweise überlappt.

Das Fluoreszenzpolarisationspektrum ist ebenfalls dem des Kohlenwasserstoffs II ähnlich. Der der Bande **b** zuzuordnende Elektronenübergang dürfte, entsprechend dem Minimum in *P* bei  $31000\text{ cm}^{-1}$ , wieder senkrecht zu **a** polarisiert sein. Der kontinuierliche Anstieg des Polarisationsgrades zur parallel polarisierten Bande **c** hin, kann – wie bei II – auf Schwingungskopplung oder auf eine im Bereich von  $35000\text{ cm}^{-1}$  unterlagerte Bande zurückzuführen sein. Eine solche unterlagerte Bande müsste parallel zu **a** und **c** polarisiert sein.

Unter der langsam nach kürzeren Wellenlängen hin abfallenden Flanke der Bande **c** ist wieder ein zu **a** senkrecht polarisierter Übergang zu beobachten, der für den Abfall von *P* zwischen  $40000$  und  $44000\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich ist.

*1,6-Oxido-[10]-annulen (V)*. Wie im vorhergehenden Fall, zeigt auch das Elektronenspektrum dieses Äthers (Fig. 2) eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem des Kohlenwasserstoffs II. Neben einer leichten Überhöhung der ersten Bande **a** tritt lediglich im Bereich der Bande **c** eine schwache Schulterstelle auf der langwelligen Flanke auf.

Dieser Schulter entspricht im Fluoreszenzpolarisationspektrum ein Minimum, während im Gegensatz zu den Verbindungen II und VII der Polarisationsgrad im Bereich der Bande **c** ( $39000$  bis  $45000\text{ cm}^{-1}$ ) praktisch konstant bleibt. Das deutet darauf hin, dass der zweite senkrecht polarisierte Übergang im Äther unter die langwellige Flanke der Bande **c** vorgerückt ist.

Der wesentlich flachere Verlauf des Fluoreszenzpolarisationspektrums ist eine Folge der zur Messung verwendeten Fluoreszenzwellenlänge. Beobachtet man den Polarisationsgrad nicht bezüglich des Fluoreszenzmaximums ( $22700\text{ cm}^{-1}$ ), sondern bezüglich  $23700\text{ cm}^{-1}$ , so findet man Extremwerte in *P* von  $+0,4$  und  $-0,2$ , die den beim Kohlenwasserstoff II beobachteten entsprechen. Ausserdem zeigt ein Vergleich der beiden, auf verschiedene Stellen des Fluoreszenzspektrums bezogenen Fluoreszenzpolarisationspektren, dass alle Elektronenübergänge, obwohl die behandelten Molekeln nicht eben sind, im Bereich  $23000$  bis  $45000\text{ cm}^{-1}$  in einer Ebene polarisiert sind.

Für das Maximum in *P* bei  $34000\text{ cm}^{-1}$  gelten die gleichen Möglichkeiten wie bei II und VII, nämlich ein weiterer der Bande **b** unterlagertes Übergang oder Schwingungskopplung der Bande **b** mit der intensiven Bande **c**.

*1,6-Imino-[10]-annulen (VI)*. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Spektren der Verbindungen II, V und VII, zeigt das Spektrum der Fig. 3 eine abweichende Struktur: Die in II, V und VII vorliegende Bande **c** ist in zwei Teilbanden **c** und **d** aufgespalten. Der langwellige Teil des Spektrums zeigt hingegen immer noch den gleichen Verlauf.

Trotz dieser abweichenden Struktur des Elektronenspektrums ist der Verlauf des Polarisationsgrades des Imins VI in grossen Zügen der gleiche wie derjenige, der für das Oxid V gefunden worden ist: Die bei  $32000\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande **b**, die wegen des Vorrückens der Bande **c**, bzw. der Aufspaltung in zwei Teilbanden **b** und **d** nur

noch als Schulter im Elektronenspektrum auftritt, ist senkrecht zur schwachen Bande **a** polarisiert.

Das bei  $35000\text{ cm}^{-1}$  im Fluoreszenzpolarisationspektrum auftretende Minimum dürfte wie beim Äther V einem senkrecht zu **a** polarisierten Übergang zuzuordnen sein, der der langwelligen Flanke von **c** unterlagert ist. Für das schwache Maximum zwischen den beiden Minima in *P* bei  $30300$  und  $35000\text{ cm}^{-1}$  gilt das gleiche wie für das entsprechende Maximum im Fluoreszenzpolarisationspektrum des Äthers. Die Bande **c** selbst ist wieder parallel zu **a** polarisiert. Das gleiche scheint für die Bande **d** zu gelten, obwohl hier die Aussage des Polarisationspektrums nicht eindeutig ist.

Die sich aus dieser Analyse ergebenden *Zusammenhänge* sind in Fig. 5 schematisch zusammengefasst. Die Lage der verschiedenen Linien entspricht den aus den experimentellen Daten abgeschätzten 0-0-Übergängen der verschiedenen Banden.

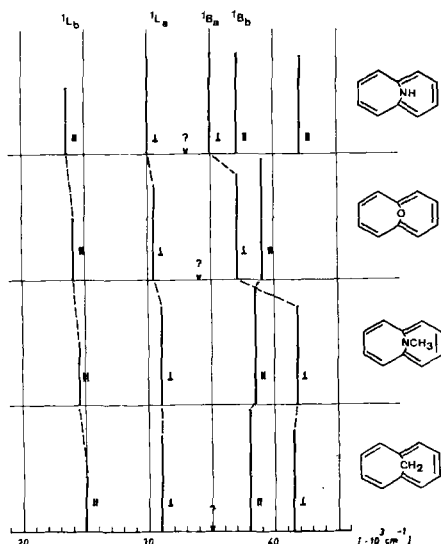


Fig. 5. Vergleich der Elektronenspektren der Verbindungen (von unten nach oben) II, VII, V, VI.

Die vertikalen Balken geben die Lage der einzelnen Banden wieder. Ihre Höhe entspricht qualitativ den beobachteten Intensitäten. Die angegebenen Polarisationsrichtungen ( $\parallel$  = parallel,  $\perp$  = senkrecht zum längstwelligen Übergang  ${}^1L_b$ ) entsprechen den experimentellen Ergebnissen der Fig. 1 bis 4. An den mit ? bezeichneten Stellen tritt in den Elektronenspektren von II, V und VI möglicherweise ein zusätzlicher Übergang auf. Vgl. dazu die Diskussion am Ende der vorliegenden Arbeit.

**MO-Berechnungen.** – Als Ausgangspunkt unserer theoretischen Betrachtungen wählen wir das von PLATT [12] für cyclische  $\pi$ -Elektronensysteme vorgeschlagene Perimetermodell in der ihm entsprechenden HMO-Fassung. Im vorliegenden Fall besitzt das Modell die höchstmögliche Symmetrie  $D_{10h}$ , so dass die zu den irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(J)}$  dieser Gruppe gehörigen Linearkombinationen eindeutig festgelegt sind und die folgende Form aufweisen:

$$\psi_J = \frac{1}{\sqrt{10}} \sum_{\mu=0}^9 \omega^{J\mu} \phi_{\mu}; \quad \omega = \exp \frac{2\pi i}{10}. \quad J = 0, 1, 2, \dots, 9 \quad (3)$$

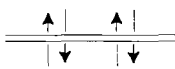
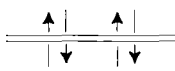
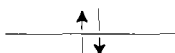
Die entsprechenden Orbitalenergien lauten:

$$\varepsilon_J = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{5} J; \quad \varepsilon_J = \varepsilon_{10-J}. \quad J = 0, 1, 2, \dots, 9 \quad (4)$$

In Anbetracht der niedrigeren Symmetrie des  $\pi$ -Perimeters in den Verbindungen II, V, VI und VII ist es für qualitative Diskussionen zweckmässig, die komplexen Linearkombinationen (3) durch die äquivalenten reellen HMO's (5) zu ersetzen.

$$\begin{aligned} \Phi_J &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_J + \psi_{10-J}) = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{\mu=0}^9 \left( \cos \frac{2\pi}{10} J\mu \right) \phi_{\mu}; \\ \Phi_{-J} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_J - \psi_{10-J}) = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{\mu=0}^9 \left( \sin \frac{2\pi}{10} J\mu \right) \phi_{\mu}. \end{aligned} \tag{5}$$

Das Niveauschema des zehngliedrigen  $\pi$ -Perimeters der Symmetrie  $D_{10h}$  präsentiert sich demnach wie folgt:

$\psi_5$	$\Phi_5$	—————	$i$	$B_{2g}$
$\psi_4; \psi_6$	$\Phi_4; \Phi_{-4}$	=====	$h$	$E_{4u}$
$\psi_3; \psi_7$	$\Phi_3; \Phi_{-3}$	=====	$g$	$E_{3g}$
$\psi_2; \psi_8$	$\Phi_2; \Phi_{-2}$		$f$	$E_{2u}$
$\psi_1; \psi_9$	$\Phi_1; \Phi_{-1}$		$e$	$E_{1g}$
$\psi_0$	$\Phi_0$		$d$	$A_{2u}$

Die angegebene Besetzung ist diejenige der elektronischen Grundkonfiguration

$$\Gamma = (d)^2 (e)^4 (f)^4$$

( $1A$  in der Nomenklatur nach PLATT [12]).

Promoviert man durch Zuführen der Energie  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_g - \varepsilon_f$  eines der Elektronen aus dem Niveau  $f$  in das Niveau  $g$ , so lassen sich vier einfach angeregte Singulett-Konfigurationen

$$(d)^2 (e)^4 (f)^3 (g)^1 \tag{6}$$

erzeugen:

$$\psi_2^{-1} \psi_3; \psi_8^{-1} \psi_7; \psi_2^{-1} \psi_7; \psi_8^{-1} \psi_3.$$

Von diesen entsprechen die ersten zwei verbotenen, die beiden letzten  $x, y$ -polarisierten Übergängen (zehnzählige Achse =  $z$ -Achse). Berücksichtigt man die in den bisherigen Betrachtungen vernachlässigte Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen (siehe weiter unten), so spaltet sich der vierfach entartete Zustand (6) auf:  $E_{2u} \times E_{3g} = B_{1u} \dot{+} B_{2u} \dot{+} E_{1u}$ . Die zugehörigen Linearkombinationen sind:

$$\begin{aligned} \Psi(^1B_a) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2^{-1} \psi_3 + \psi_8^{-1} \psi_7) \\ \Psi(^1B_b) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2^{-1} \psi_3 - \psi_8^{-1} \psi_7) \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \Psi(^1B_a) \\ \Psi(^1B_b) \end{aligned}} \right\} E_{1u} \tag{7}$$

$$\Psi(^1L_a) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2^{-1} \psi_7 + \psi_8^{-1} \psi_3) \quad B_{1u}$$

$$\Psi(^1L_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2^{-1} \psi_7 - \psi_8^{-1} \psi_3) \quad B_{2u}$$

Verwendet man hingegen die reellen HMO's  $\Phi_2, \Phi_3, \Phi_{-2}, \Phi_{-3}$  (5), die, bezogen auf die Geometrie des  $\pi$ -Perimeters in den Systemen II, V, VI und VII, in Fig. 6 graphisch dargestellt sind, so findet man die äquivalenten Funktionen

$$\left. \begin{aligned} \Psi(^1B_a) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_3 - \Phi_{-2}^{-1} \Phi_{-3}) \\ \Psi(^1B_b) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_{-3} + \Phi_{-2}^{-1} \Phi_3) \\ \Psi(^1L_a) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_3 + \Phi_{-2}^{-1} \Phi_{-3}) \\ \Psi(^1L_b) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2^{-1} \Phi_{-3} - \Phi_{-2}^{-1} \Phi_3) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} E_{1u} \\ B_{1u} \\ B_{2u} \end{array} \quad (8)$$

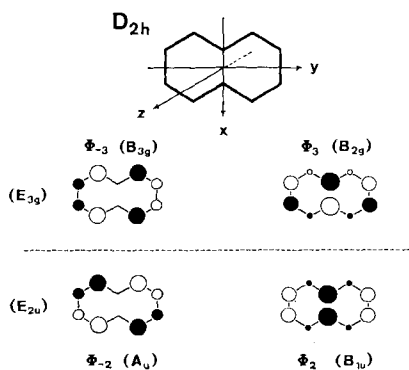


Fig. 6. HMO's der beiden obersten bindenden ( $E_{2u}$ ) und der beiden untersten antibindenden ( $E_{3g}$ ) Niveaus des zehngliedrigen  $\pi$ -Perimeters

Die Symmetriesymbole neben den einzelnen HMO's ( $A_u, B_{1u}, B_{3g}, B_{2g}$ ) beziehen sich auf die reduzierte Symmetrie  $D_{2h}$ . Offene und ausgefüllte Kreise bedeuten Koeffizienten entgegengesetzten Vorzeichens. Die absoluten Beträge der Koeffizienten  $c_{J\mu}$  der Linearkombinationen

$$\Phi_J = \sum_{\mu=0}^9 c_{J\mu} \phi_\mu$$

$$\text{sind: } \Phi_2 \text{ und } \Phi_3: \begin{array}{l} |c_{20}| = |c_{30}| = 0,447 \\ |c_{21}| = |c_{31}| = 0,138; \\ |c_{22}| = |c_{32}| = 0,362 \end{array}$$

$$\Phi_{-2} \text{ und } \Phi_{-3}: \begin{array}{l} |c_{-20}| = |c_{-30}| = 0,000 \\ |c_{-21}| = |c_{-31}| = 0,425 \\ |c_{-22}| = |c_{-32}| = 0,263 \end{array}$$

Idealisiert man die Symmetrie des  $\pi$ -Perimeters (wie das in Fig. 6 getan wurde), indem man ihn als zur Gruppe  $D_{2h}$  gehörig betrachtet, so sind die Übergänge von der Grundkonfiguration  $\Gamma$  zu den einfach angeregten Konfigurationen (7) bzw. (8) wie folgt polarisiert:

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma \rightarrow \Psi(^1B_a) \\ \Gamma \rightarrow \Psi(^1L_a) \end{array} \right\} A_u \dot{\times} B_{3g} = B_{1u} \dot{\times} B_{2g} = B_{3u} \quad \therefore x$$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma \rightarrow \Psi(^1B_b) \\ \Gamma \rightarrow \Psi(^1L_b) \end{array} \right\} A_u \dot{\times} B_{2g} = B_{1u} \dot{\times} B_{3g} = B_{2u} \quad \therefore y \quad (9)$$

Der einfachste Weg, um die zu den Übergängen (9) gehörigen Anregungsenergien  $E(^1L_b) - E(\Gamma)$ ,  $E(^1L_a) - E(\Gamma)$ ,  $E(^1B_b) - E(\Gamma)$  und  $E(^1B_a) - E(\Gamma)$  zu berechnen, besteht darin, das von PARISER & PARR [13] sowie von POPLE [14] vorgeschlagene Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren auf die fünf Konfigurationen  $\Gamma$ ,  $\psi_2^{-1} \psi_3$ ,  $\psi_8^{-1} \psi_7$ ,  $\psi_2^{-1} \psi_7$  und  $\psi_8^{-1} \psi_3$  anzuwenden. Wie von LONGUET-HIGGINS & SALEM [15] gezeigt worden ist, benötigt man einen minimalen Satz von drei Parametern, wenn man



eine zumindest qualitativ richtige Aufspaltung der Energieneterme erzeugen will. Es sind dies:

1. Das Resonanzintegral  $\beta$  für aneinander gebundene AO's,  $\phi_\mu$  und  $\phi_\nu$

$$\beta = \langle \phi_\mu | \mathcal{H}^e | \phi_\nu \rangle \tag{10}$$

2. Die Wechselwirkungsenergie  $\gamma_{11}$  zweier Elektronen im gleichen AO  $\phi_\mu$ :

$$\gamma_{11} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\mu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\mu(1) \phi_\mu(2) \rangle \tag{11}$$

3. Die Wechselwirkungsenergie  $\gamma_{12}$  zweier Elektronen, von denen das eine das AO  $\phi_\mu$  und das andere das benachbarte mit  $\phi_\mu$  direkt verbundene AO  $\phi_\nu$  besetzt:

$$\gamma_{12} = \langle \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\mu(1) \phi_\nu(2) \rangle \tag{12}$$

Die Parameter  $\beta$ ,  $\gamma_{11}$  und  $\gamma_{12}$  lassen sich im Prinzip nach (10), (11) und (12) berechnen, wenn man die Form der AO's  $\phi_\mu$  und des Operators  $\mathcal{H}^e$  vorgibt. Es ist aber einfacher, diese drei Größen anhand des Elektronenspektrums des Benzols, d. h. des ersten Glieds I der uns interessierenden Reihe von Systemen, zu eichen. Die bekannten Anregungsenergien für die Übergänge vom Grundzustand zu den angeregten Zuständen  $B_{2u}$  (38000 cm<sup>-1</sup>),  $B_{1u}$  (48000 cm<sup>-1</sup>) und  $E_{1u}$  (54000 cm<sup>-1</sup>) von I liefern die folgenden Eichwerte [16]:

$$\beta = -18042 \text{ cm}^{-1}; \quad \gamma_{11} = 64500 \text{ cm}^{-1}; \quad \gamma_{12} = 11500 \text{ cm}^{-1}. \tag{13}$$

Verwendet man nun den Parametersatz (13) in einer analogen Berechnung der Energien der Linearkombinationen (7) (Modell A) des zehngliedrigen  $\pi$ -Perimeters, so erhält man die folgenden Voraussagen für die Bandenlagen (in cm<sup>-1</sup>) im Spektrum von II, V, VI und VII (vgl. Tabelle I für die experimentellen Werte).

	Experiment
$E(^1L_b) - E(I) = 22700 \text{ cm}^{-1}$	25000 ÷ 28000 cm <sup>-1</sup>
$E(^1L_a) - E(I) = 30200 \text{ cm}^{-1}$	32000 ÷ 34000 cm <sup>-1</sup>
$E(^1B_b) - E(I) = 34800 \text{ cm}^{-1}$	39000 ÷ 42000 cm <sup>-1</sup>
$E(^1B_a) - E(I) = 34800 \text{ cm}^{-1}$	

In Anbetracht der sehr groben Näherung und der Tatsache, dass Benzol wahrscheinlich nicht die ideale Eich-Verbindung für den Parametersatz (10), (11), (12) ist [16], darf die Übereinstimmung in den berechneten und gefundenen Bandenlagen als durchaus befriedigend betrachtet werden.

In der Tabelle II haben wir die Resultate für vier Modelle zusammengestellt, die unter den folgenden Voraussetzungen berechnet wurden:

*Modell A:* Dieses Modell wurde bereits besprochen. Es stützt sich auf Parameter  $\beta$ ,  $\gamma_{11}$  und  $\gamma_{12}$ , die anhand des Benzolspektrums geeicht wurden [16].

*Modell B:* Gleich wie Modell A, mit der Ausnahme, dass  $\beta$ ,  $\gamma_{11}$  und  $\gamma_{12}$  so gewählt wurden, dass eine optimale Anpassung der berechneten an die experimentell gefun-

denen Bandenlagen in den Elektronenspektren einer Reihe einfacher aromatischer und ungesättigter Kohlenwasserstoffe erzielt wird [16]. Wie ersichtlich, wird dadurch die Voraussage für die Anregungsenergien  $E(^1L_b) - E(I)$  und  $E(^1B_{b,a}) - E(I)$  deutlich verbessert, während der Energiesprung  $E(^1L_a) - E(I)$  unverändert bei 30200  $\text{cm}^{-1}$  erhalten bleibt.

*Modell C:* In diesem Modell wurden im wesentlichen die gleichen Parameter wie in B verwendet, hingegen die Basis der Konfigurationen auf 17, d. h. eine Grundkonfiguration  $I$  und  $4 \times 4 = 16$  einfach angeregte Konfigurationen  $\psi_j^{-1} \psi_k$  erhöht, indem das bindende Paar  $\psi_1, \psi_9$  und das antibindende Paar  $\psi_4, \psi_8$  mit einbezogen wurden. Aus Symmetriegründen können aber nur jene vier neu hinzukommenden Konfigurationen sich mit den bereits in den Modellen A und B enthaltenen mischen, die einer Promotion eines Elektrons aus  $\psi_1$  oder  $\psi_9$  nach  $\psi_4$  oder  $\psi_8$  entsprechen. Da diese Konfigurationen aber bei recht hohen Energien liegen, ist ihr Einfluss auf die berechnete Lage der ersten vier Übergänge gering (siehe Tabelle II).

Tabelle II. *Ergebnisse von Modellrechnungen nach dem Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren für den  $\pi$ -Perimeter der Verbindungen II, V, VI und VII.*  
Parameterwerte und Energien in  $\text{cm}^{-1}$

	Modell			
	A	B	C	D
Zahl der Konfigurationen <sup>a)</sup> 1 + 4	1 + 4	1 + 4	1 + 16	1 + 16
$\beta$	-18042	-20150	-20150	
$\gamma_{11}$	64500	56400	56400	siehe Text
$\gamma_{12}$	11500	13700	13700	
Anregungsenergie:				
$E(^1L_b) - E(I)$	22700	25400	25300 (-) <sup>b)</sup>	23500 (-) <sup>b)</sup>
$E(^1L_a) - E(I)$	30200	30200	30200 (0,02)	29700 (0,001)
$E(^1B_a) - E(I)$	} 34800	} 37700	} 37800 (3,3)	40300 (1,2)
$E(^1B_b) - E(I)$				47500 (2,8)
<sup>a)</sup> Zahl der Konfigurationen = Grundkonfiguration + einfach angeregte Konfigurationen. <sup>b)</sup> Oszillatorstärke des Überganges.				

Infolge der bis hierher verwendeten Beschränkung auf nur drei Parameter, von denen  $\gamma_{11}$  die COULOMB-Wechselwirkung von zwei Elektronen im gleichen AO berücksichtigt und  $\beta$  bzw.  $\gamma_{12}$  Zweizentrenintegrale zwischen gebundenen AO's darstellen, werden die Modelle gegen topologische Verformungen, bei denen alle Zentren in einer gemeinsamen Ebene bleiben, unempfindlich. Insbesondere führt eine Erniedrigung der Symmetrie von  $D_{10h}$  auf  $D_{2h}$  nicht zu einer Aufspaltung des ursprünglichen  $E_{1u}$ -Niveaus. Erst eine Anpassung der Zweizentrenintegrale, vor allem von  $\beta_{\mu\nu}$ , an die in  $D_{2h}$  verschiedenen, zu den Sätzen {1-2, 5-6, 6-7, 10-1}, {2-3, 4-5, 7-8, 9-10} und {3-4, 8-9} gehörigen Bindungen, oder die Einführung von  $\gamma_{\mu\nu}$ -Termen für nicht gebundene Paare von AO's, würden zu einer Aufhebung der Entartung der B-Niveaus ( $E_{1u}$  in  $D_{10h}$ ) führen.

*Modell D:* Die Basis der Konfigurationen ist die gleiche wie im vorhergehenden Modell C. Im Gegensatz zu dem reduzierten Parametersatz, der in A, B und C Ver-

wendung fand, wurde hier unter Berücksichtigung von  $\gamma_{\mu\nu}$ -Wechselwirkungstermen auch zwischen nicht gebundenen Zentren  $\mu$  und  $\nu$  gerechnet, wobei  $\gamma_{\mu\nu}$  wie folgt vom interatomaren Abstand  $R_{\mu\nu}$  abhängt:

$$\begin{aligned}\gamma_{11} &= 10,54 \text{ eV} = 85\,000 \text{ cm}^{-1} \\ \gamma_{12} &= 7,27 \text{ eV} = 58\,600 \text{ cm}^{-1} \\ \gamma_{\mu\nu} &= \frac{14,4 \text{ eV}}{R_{\mu\nu}} = \frac{116\,000 \text{ cm}^{-1}}{R_{\mu\nu}} ; (\mu, \nu \text{ nicht benachbart}).\end{aligned}\tag{15}$$

Für  $\beta$  wurde der Wert  $\beta = -2,50 \text{ eV} = -20\,200 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt. Die Geometrie des  $\pi$ -Perimeters, die dieser Berechnung zugrunde gelegt wurde, entspricht der ebenen Projektion der röntgenographisch bestimmten Struktur der 1,6-Methano-[10]-annulen-2-carbonsäure [17].

Wie vorausgesehen, führt die Berücksichtigung der  $\gamma_{\mu\nu}$ -Terme zwischen nicht gebundenen Zentren zu einer Aufspaltung des ursprünglichen  $E_{1u}$ -Niveaus in zwei energetisch verschiedene Niveaus  $B_a$  und  $B_b$  der Symmetrie  $B_{3u}$  bzw.  $B_{2u}$  (in  $D_{2h}$ ). Allerdings entspricht die berechnete Reihenfolge  $E(B_a) < E(B_b)$  nicht jener, die für die Verbindung II – und auch für VII – anhand der Fluoreszenzpolarisationspektren bestimmt wurde ( $E(B_b) < E(B_a)$ ), sondern der Reihenfolge in den Derivaten V und VI. Ausserdem liegt die intensivere Bande  $B_b$  viel zu kurzweilig.

**Diskussion der Resultate.** – Wie bereits aus der Fig. 5 hervorgeht, hat der Ersatz der Methylengruppe im Kohlenwasserstoff II durch eine heteroatomare Brücke Verschiebungen der einzelnen Banden zur Folge, die je nach der Natur der Gruppe verschieden gross ausfallen und bei den energetisch eng benachbarten  $B$ -Banden sogar zu einer Vertauschung der Sequenz führen können. Daraus lässt sich schliessen, dass das  $\pi$ -Perimetersystem bezüglich der Energie der einzelnen Übergänge recht empfindlich auf kleine Störungen reagiert, die von der theoretischen Seite her nicht immer eindeutig definiert werden können.

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen wird in der Folge das einfachste Perimetermodell A (bzw. B) sein, da – wie aus den Daten der Modelle C und D hervorgeht – die Zumischung von Konfigurationen höherer Energie keine wesentliche Verbesserung der Voraussagen liefert und das Modell an Übersichtlichkeit verliert. Auch die mittels der Modelle C und D berechneten Bandenintensitäten unterscheiden sich nicht in signifikanter Weise von jenen der Modelle A und B. Das primär wohl wichtigste Ergebnis ist, dass die Annahme eines ungestörten  $\pi$ -Perimeters bereits die wesentlichsten Züge der beobachteten Elektronenspektren erklärt:

1. Die relative Lage der einzelnen Übergänge:

$$L_b < L_a < B_a \approx B_b$$

2. Die relativen Intensitäten:

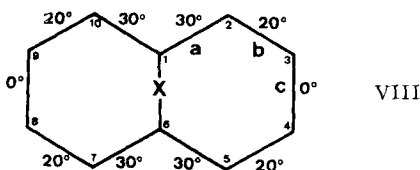
$$f(L_b) = 0, f(L_a) \approx 0,02, f(B_{a,b}) \approx 3$$

3. Befriedigende Voraussage der absoluten Lage der einzelnen Banden.

Bezüglich des Punktes 3 ist zu bemerken, dass wir bei der Berechnung ein ebenes Modell der Symmetrie  $D_{2h}$  und einen für alle Bindungen gleichen Betrag des Parameters  $\beta$ , entsprechend dem Wert im Benzol, eingesetzt haben.

Die erste wichtige Folgerung ist, dass der zehngliedrige  $\pi$ -Perimeter in II (und damit auch in V, VI und VII) in guter Näherung ein regelmässig durchkonjugiertes System ohne nennenswerte Delokalisationsbarrieren darstellt. Dies war aus dem NMR.-Spektrum [18] für den Grundzustand von II und aus den ESR.-Spektren [19] für jenen des entsprechenden Radikal-Anions bereits bekannt. Es entspricht der Erwartung, dass das oben genannte Resultat dies auch für die elektronisch angeregten Zustände dieser Molekeln bestätigt.

Für eine detailliertere Diskussion der beobachteten Effekte ist die Kenntnis der Geometrie des  $\pi$ -Perimeters in den Verbindungen II, V, VI und VII notwendig. Die von DOBLER & DUNITZ durchgeführte RÖNTGEN-Analyse der 1,6-Methano-[10]-annulen-2-carbonsäure [17] zeigt, dass das Perimetersystem nicht eben ist und die einzelnen Bindungen um kleine Beträge verdrillt sind. Für unsere Betrachtungen können die relativen Winkel  $\omega_{\mu\nu}$  zweier benachbarter  $2p_z$ -AO's  $\phi_\mu$  und  $\phi_\nu$  in erster Näherung wie folgt eingesetzt werden:



Die in der genannten Analyse bestimmten Verdrillungswinkel (für  $X = \text{CH}_2$ ) sind zwar etwas grösser ( $34^\circ$  statt  $30^\circ$ ,  $26^\circ$  statt  $20^\circ$ ) als die hier angegebenen, aber die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen von V [19] und VI [24] scheinen darauf hinzudeuten, dass in den letztgenannten Verbindungen das Perimetersystem etwas flacher und damit die Verdrillungswinkel etwas kleiner sind als in II.

a) *Einfluss der Nicht-Koplanarität des  $\pi$ -Elektronensystems.* Nimmt man an, dass die Resonanzintegrale  $\beta_{\mu\nu}$  entsprechend

$$\beta_{\mu\nu} = \beta \cdot \cos \omega_{\mu\nu} \quad (16)$$

vom Winkel  $\omega_{\mu\nu}$  abhängen, so ergibt sich aus den im Diagramm VIII für ein nicht ebenes  $C_{2v}$ -Modell des  $\pi$ -Perimeters angegebenen Werten, dass  $\beta_{1,2} = \beta_{5,6} = \beta_{3,7} = \beta_{10,1} = \beta_a = 0,865 \beta$ ,  $\beta_{2,3} = \beta_{4,5} = \beta_{7,8} = \beta_{9,10} = \beta_b = 0,935 \beta$  und  $\beta_{3,4} = \beta_{8,9} = \beta$  ist. Relativ zum Modell A (bzw. B) sind somit die folgenden Störungen  $\delta\beta_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \beta$  anzubringen:  $\delta\beta_a (= \delta\beta_{1,2}$  usw.) =  $-0,135 \beta$ ,  $\delta\beta_b (= \delta\beta_{2,3}$  usw.) =  $-0,065 \beta$ ,  $\delta\beta_c (= \delta\beta_{3,4}, \delta\beta_{8,9}) = 0$ . (In genügender Näherung darf man  $\delta\beta_a = 2 \delta\beta_b$  setzen.)

Der Einfluss dieser Störungen auf die Bindungsordnungen  $p_{\mu\nu}$  des Grundzustandes kann über die Bindungs-Bindungs-Polarisierbarkeiten berechnet werden:

$$p'_{\mu\nu} = p_{\mu\nu} + \delta p_{\mu\nu} = p_{\mu\nu} + \sum_{\text{Bdg. } \rho\sigma} \pi_{\mu\nu,\rho\sigma} \cdot \delta\beta_{\rho\sigma} \quad (17)$$

Man erhält:

Bindungen	Störung	$\delta\beta_a = 2 \delta\beta_b$
a	$\delta p_a = 0,074 \delta\beta_a - 0,116 \delta\beta_b$	$= 0,032 \delta\beta_b$
b	$\delta p_b = -0,116 \delta\beta_a + 0,273 \delta\beta_b$	$= 0,041 \delta\beta_b$
c	$\delta p_c = 0,082 \delta\beta_a - 0,314 \delta\beta_b$	$= -0,150 \delta\beta_b$

Wie ersichtlich, kompensieren sich die von den Verdrillungen  $\omega_a$  und  $\omega_b$  herrührenden Einflüsse auf die Bindungsordnungen  $p_{\mu\nu}$  weitgehend, so dass keine wesentliche Bindungsfixierung als Ausfluss der nicht-ebenen Konformation des  $\pi$ -Perimeters zu erwarten ist. Dies ist besonders auch deshalb der Fall, weil die  $\delta\beta$ -Werte klein sind: Für  $\delta\beta = 0,07 \beta$  erhält man  $p'_a = 0,649$ ,  $p'_b = 0,650$  und  $p'_c = 0,636$ , was mit dem Wert  $p = 0,647$  des ungestörten Perimeters der Symmetrie  $D_{10h}$  zu vergleichen ist. Trotz mangelnder Koplanarität ist demzufolge zu erwarten, dass alle Bindungslängen des Perimetersystems praktisch gleich lang sind, was durch die Ergebnisse der Strukturanalyse [17] bestätigt wird.

Die Auswirkung der Störungen  $\delta\beta_a$  und  $\delta\beta_b$  auf die Lage der angeregten Zustände relativ zum Grundzustand ist zweifacher Art: 1. werden die Konfigurationen  $\Phi_J^{-1} \Phi_k$  in ihrer Energie verändert, und 2. tritt zwischen  $\Psi(^1L_a)$  und  $\Psi(^1B_a)$  ein Wechselwirkungsterm auf, der eine zusätzliche Vergrößerung der Differenz  $E(^1B_a) - E(^1L_a)$  zur Folge hat.

Der erstgenannte Effekt lässt sich nach einer einfachen Regel [20] an den Diagrammen der Fig. 6 ablesen, da aus diesen die Änderung  $\Delta p_{\mu\nu}$  einer Bindungsordnung  $p_{\mu\nu}$  bei der Promotion eines Elektrons aus  $\Phi_2, \Phi_{-2}$  nach  $\Phi_3, \Phi_{-3}$  direkt hervorgeht:

$$\begin{array}{lll}
 \Phi_2^{-1} \Phi_3 : & \Delta p_a = -0,123 & \Delta p_b = +0,100 \\
 \Phi_{-2}^{-1} \Phi_{-3} : & \Delta p_a = 0 & \Delta p_b = -0,224 \\
 \Phi_2^{-1} \Phi_{-3} : & \Delta p_a = -0,062 & \Delta p_b = -0,062 \\
 \Phi_{-2}^{-1} \Phi_3 : & \Delta p_a = -0,062 & \Delta p_b = -0,062
 \end{array} \quad (19)$$

Die (positive) Störung  $\delta\beta_{\mu\nu}$ , die man für  $\omega_{\mu\nu} \neq 0$  erhält, bewirkt eine Verringerung der Anregungsenergie, wenn  $\Delta p_{\mu\nu} < 0$ , eine Vergrößerung, wenn  $\Delta p_{\mu\nu} > 0$  ist. Für  $\delta\beta_a = 2 \delta\beta_b$  erhält man somit:

$$\begin{array}{l}
 \delta E(\Phi_2^{-1} \Phi_3) = -1,16 \delta\beta_b \\
 \delta E(\Phi_{-2}^{-1} \Phi_{-3}) = -1,80 \delta\beta_b \\
 \delta E(\Phi_2^{-1} \Phi_{-3}) = -1,48 \delta\beta_b \\
 \delta E(\Phi_{-2}^{-1} \Phi_3) = -1,48 \delta\beta_b
 \end{array} \quad (20)$$

Alle Verschiebungen sind somit durchwegs bathochrom.

Dieses Ergebnis wird durch genauere Berechnungen bestätigt, in denen auch der kleine Wechselwirkungseffekt 2. berücksichtigt wird: So findet man beispielsweise, dass für  $\delta\beta_b = 0,07 \beta$ ;  $\delta\beta_a = 2 \delta\beta_b$  das Modell B folgende Korrekturen liefert:

$$\begin{array}{l}
 E(^1L_b) = E(^1L_b) - 2090 \text{ cm}^{-1} \\
 E(^1L_a) = E(^1L_a) - 2120 \text{ cm}^{-1} \\
 E(^1B_b) = E(^1B_b) - 2090 \text{ cm}^{-1} \\
 E(^1B_a) = E(^1B_a) - 2070 \text{ cm}^{-1}
 \end{array} \quad (21)$$

Die absolute Grösse der Verschiebungen wird unter Beibehaltung der bathochromen Richtung nur unwesentlich verändert, wenn mehr Konfigurationen in die Berechnung einbezogen oder SCF.-Basisfunktionen verwendet werden. Das Ergebnis ist schematisch in Fig. 7 (a) dargestellt.

b) *Einfluss induktiver Störungen an den Stellen 1 und 6.* Die Gruppen  $-(\text{CH}_2)-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-(\text{NH})-$  und  $-(\text{NCH}_3)-$  üben auf die Zentren 1 und 6 einen induktiven Effekt aus, der im Modell durch Störungen  $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_6$  der COULOMB-Integrale  $\alpha_1$  und  $\alpha_6$  sowie durch Änderungen  $\delta\gamma_{11} = \delta\gamma_{66}$  der Wechselwirkungsintegrale  $\gamma_{11} = \gamma_{66}$  an diesen Stellen simuliert werden kann. Dadurch ändern sich zunächst die Orbitalenergien  $\epsilon_j$  der HMO's  $\Phi_j$  (in erster Näherung entsprechend dem Quadrat der in Fig. 6 dargestellten Koeffizienten) und darüber hinaus auch die Kreuzterme zwischen den Linear-

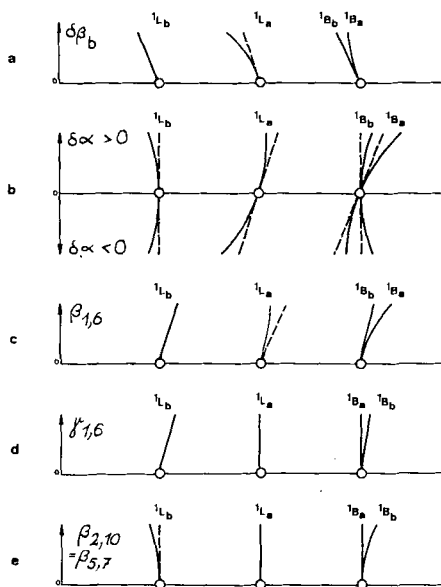


Fig. 7. Schematische Darstellung der Einflüsse von Störungen auf die Lagen der Absorptionsbanden eines zehngliedrigen  $\pi$ -Perimeters der Symmetrie  $D_{2h}$  (siehe Text)

kombinationen (8). Das wichtigste Ergebnis einer solchen Störungsrechnung ist, dass der induktive Effekt in den Stellungen 1 und 6, je nach dem Vorzeichen der Störung, die Reihenfolge der zu den intensiven  $B$ -Banden Anlass gebenden Zustände  ${}^1B_a$  und  ${}^1B_b$  vertauschen kann: Positive Störungen  $\delta\alpha$  (d.h. Elektronen liefernde Gruppen) erzwingen  $E({}^1B_b) < E({}^1B_a)$ , negative Störungen  $\delta\alpha$  (d.h. Elektronen saugende Gruppen) hingegen  $E({}^1B_a) < E({}^1B_b)$ . Dabei wurde in der Rechnung angenommen, dass  $\delta\alpha$  und  $\delta\gamma_{11}$  stets entgegengesetztes Vorzeichen haben und somit – da  $\alpha$  und  $\gamma_{11}$  entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen – ein betragsmässig kleinerer negativer  $\alpha$ -Wert auch einem betragsmässig kleineren positiven  $\gamma_{11}$ -Wert entspricht. Ferner findet man auf diese Weise, dass eine induktive Störung unabhängig von ihrem Vorzeichen immer eine bathochrome Verschiebung der  ${}^1L_b$ -Bande zur Folge hat, während die Verschiebung der  ${}^1L_a$ -Bande in ihrer Richtung vom Vorzeichen der Störung abhängt. Fig. 7 (b) fasst diese Ergebnisse schematisch zusammen.

c) *Einfluss einer Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 6.* Wie die RÖNTGEN-Analyse der 1,6-Methano-[10]-annulen-2-carbonsäure zeigt [17], beträgt der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 6 des  $\pi$ -Elektronensystems in dieser Verbindung, und somit auch in II, ca. 2,3 Å. Dies und der kleine Wert von rund  $100^\circ$  für den Bindungswinkel an der Methylengruppe führen dazu (siehe Fig. 8), dass zwischen den beiden AO's  $\phi_1$  und  $\phi_6$  eine merkbare Wechselwirkung auftreten kann, indem

1. zwischen  $\phi_1$  und  $\phi_6$  ein endliches Resonanzintegral  $\beta_{1,6}$  vorhanden ist, und sich
2. eine durch ein  $\gamma_{1,6}$ -Integral zu berücksichtigende COULOMB-Abstoßung zwischen den Ladungsverteilungen  $\phi_1^2$  und  $\phi_6^2$  bemerkbar macht. Der erstgenannte Effekt ist sicher nicht vernachlässigbar, da das Overlap-Integral  $S$  zwischen  $\phi_1$  und  $\phi_6$  für die in Fig. 8 angegebene Anordnung den Betrag  $S_{1,6} = 0,1$  annimmt. Er führt, wie aus der Fig. 6 in erster Näherung hervorgeht, zu einer Stabilisierung von  $\Phi_2$  und einer Destabilisierung von  $\Phi_3$ , während  $\Phi_{-2}$  und  $\Phi_{-3}$ , die einen durch die Zentren 1 und 6 gehenden Knoten aufweisen, unverändert bleiben. Die zusätzliche Konjugation zwischen  $\phi_1$  und  $\phi_6$  wirkt sich demnach in einer Erhöhung der Energie aller Zustände (8) aus und somit in einer gesamthaften Verschiebung des Spektrums in Richtung auf höhere Wellenzahlen. Eine genauere Berechnung unter Einbeziehung der Änderungen in den Wechselwirkungen zwischen den Konfigurationen ergibt, dass zusätzlich zur oben genannten Verschiebung auch noch eine Resonanzabstoßung zwischen den Zuständen  ${}^1L_a$  und  ${}^1B_a$  auftritt, so dass die Reihenfolge  $E({}^1B_b) < E({}^1B_a)$  im gestörten System vorliegt. Dies ist in Fig. 7 (c) schematisch dargestellt. Schätzt man, entsprechend dem Overlap-Integral  $S_{1,6}$  und der Näherung  $\beta_{1,6} = S_{1,6} \beta / S_{\text{Standard}}$  ( $S_{\text{Standard}} = 0,25$ ) den Wert des Resonanzintegrals zwischen  $\phi_1$  und  $\phi_6$  auf  $\beta_{1,6} = 0,4 \beta$ , so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 E'({}^1L_b) &= E({}^1L_b) + 3200 \text{ cm}^{-1} \\
 E'({}^1L_a) &= E({}^1L_a) + 1500 \text{ cm}^{-1} \\
 E'({}^1B_b) &= E({}^1B_b) + 3200 \text{ cm}^{-1} \\
 E'({}^1B_a) &= E({}^1B_a) + 4900 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

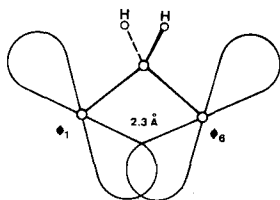


Fig. 8. *Relative Anordnung der beiden  $2p_z$ -AO's  $\phi_1$  und  $\phi_6$  im Perimeter der Verbindungen II, V, VI und VII*

Wird im Modell C, d. h. unter Einschluss von 16 einfach angeregten Konfigurationen, der wahrscheinlich etwas zu hohe Wert  $\beta_{1,6} = \beta/2$  zusammen mit den Korrekturen eingesetzt, welche die nicht ebene Geometrie des Systems berücksichtigen ( $\delta\beta_a = -0,135 \beta$ ,  $\delta\beta_b = -0,065 \beta$ ), so findet man (Werte in Klammern bedeuten die Oszillatorstärken):  $E({}^1L_b) = 28400 (0)$ ,  $E({}^1L_a) = 30300 (0,2)$ ,  $E({}^1B_b) = 38300 (1,8)$ ,  $E({}^1B_a) = 43600 (1,0)$ . Ein Vergleich mit den Daten der Tabelle I und Fig. 5 zeigt, dass dies weitgehend der Beobachtung entsprechen würde.

Der zweitgenannte Effekt, die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Ladungsverteilungen  $\phi_1^2$  und  $\phi_6^2$ , hat nur einen geringen Einfluss auf die Bandenlagen.  $E({}^1L_a)$

und  $E(^1B_a)$  bleiben unverändert, während  $E(^1L_b)$  und  $E(^1B_b)$  um kleine Beträge nach positiven Werten verschoben werden (vgl. schematische Darstellung der Fig. 7 (d)). Selbst ein  $\gamma_{1,6}$ -Term im Betrag von  $1 \text{ eV} \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$  würde nur Verschiebungen der  $^1L_b$ - und  $^1B_b$ -Banden von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zur Folge haben.

d) *Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den Zentren 2, 10 und 5, 7.* Als letzter Typus einer Störung sei hier der Einfluss einer geringfügigen Konjugation zwischen den nicht parallel stehenden  $2 p_z$ -AO's  $\phi_2$  und  $\phi_{10}$ , sowie  $\phi_5$  und  $\phi_7$  untersucht. Kleine zusätzliche Resonanzintegrale  $\beta_{2,10}$  und  $\beta_{5,7}$  führen dazu, dass – wie Fig. 6 zeigt –  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  nach negativeren,  $\Phi_{-2}$  und  $\Phi_{-3}$  nach positiveren Werten verlagert werden. In erster Ordnung wird davon keine der Energien der Zustände (8) betroffen. Hingegen lässt sich zeigen, dass hier wiederum ein Wechselwirkungsterm zwischen dem  $^1L_b$ - und  $^1B_b$ -Zustand auftritt, der den ersteren nach niedrigeren, den zweiten nach höheren Energien verschiebt (vgl. Fig. 7 (e)).

Es soll nun zunächst untersucht werden, in welchem Ausmass die hier besprochenen Effekte [a] bis d)] für die unterschiedlichen Bandenlagen in den Elektronenspektren der Verbindungen II, V, VI und VII (vgl. Fig. 5) verantwortlich gemacht werden können. Dabei ist allerdings vorauszuschieken, dass sich in Anbetracht der Vielzahl von Effekten höchstens Hinweise, keinesfalls aber eindeutige Folgerungen ableiten lassen.

Folgende Beobachtungen bedürfen einer Erklärung:

1. Die Vertauschung der Reihenfolge der  $^1B_b$ - und  $^1B_a$ -Banden in den Spektren des Oxids V und des Imins VI, relativ zu derjenigen im Spektrum des Kohlenwasserstoffs II.

2. Die Tatsache, dass diese Bandenvertauschung im Spektrum des Methylimins VII nicht auftritt.

3. Die starke Aufspaltung der beiden  $B$ -Banden im Spektrum des Imins V und das Fehlen einer solchen Aufspaltung im Spektrum des Methylimins VII.

4. Die bathochrome Verschiebung des Schwerpunktes der beiden  $B$ -Banden in den Spektren des Oxids V und des Imins VI, relativ zur Lage in den Spektren des Kohlenwasserstoffs II und des Methylimins VII.

5. Die relative Unempfindlichkeit der Lagen der  $^1L_b$ - und der  $^1L_a$ -Bande gegenüber der Natur der überbrückenden Gruppe.

Wie bereits weiter oben bemerkt, scheinen die Elektronenspinresonanz-Spektren des Radikal-Anions von V und VI [19] [24] darauf hinzuweisen, dass in diesen Molekeln das  $\pi$ -Elektronensystem etwas flacher ist als im Kohlenwasserstoff II. Wie unter a) besprochen, würde sich dies in einer betragsmässigen Reduktion der Störungen  $\delta\beta_a$  und  $\delta\beta_b$  der Resonanzintegrale  $\beta_a$  und  $\beta_b$  und somit in einer hypsochromen Verschiebung aller Banden des Elektronenspektrums auswirken (vgl. (18)). Parallel dazu werden mit zunehmender Verflachung des  $\pi$ -Systems die Beträge des Resonanzintegrals  $\beta_{1,6}$  und des Wechselwirkungsterms  $\gamma_{1,6}$  verkleinert. Die Reduktion in  $\beta_{1,6}$  hat eine bathochrome Verschiebung des gesamten Spektrums zur Folge, wodurch die vorher erwähnte hypsochrome Verschiebung kompensiert wird. Die Reduktion in  $\gamma_{1,6}$  verschiebt die  $^1L_b$ -Bande und vor allem die  $^1B_b$ -Bande nach längeren Wellenlängen, während die  $^1L_a$ - und die  $^1B_a$ -Bande davon nicht beeinflusst werden (siehe c)). Schliesslich werden auch noch die beiden Resonanzintegrale  $\beta_{5,7}$  und  $\beta_{2,10}$ , die wir als



Störung eingeführt haben (siehe d)), durch eine vermehrte Ausebnung des  $\pi$ -Elektronensystems verkleinert – wenn auch nur in untergeordnetem Masse –, wodurch sich die  ${}^1L_a$ - und  ${}^1B_a$ -Bande nicht, die  ${}^1L_b$ - und  ${}^1B_b$ -Bande etwas nach längeren Wellenlängen verlagern. Zusammenfassend sollte somit durch eine erhöhte Koplana-rität des  $\pi$ -Elektronensystems primär nur die  ${}^1B_b$ -Bande, relativ zu ihrer Lage im Spektrum des Kohlenwasserstoffs II, in den Spektren von V, VI und VII nach längeren Wellenlängen verschoben werden. Dies ist, wie Fig. 5 zeigt, nicht der Fall, so dass angenommen werden darf, dass entweder die oben erwähnte Verflachung des Perimeters in V, VI und VII nicht auftritt oder dass die durch eine solche Änderung in der Geometrie hervorgerufenen Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen, bzw. durch andere Effekte dominiert werden.

Als solche kommen in Frage:

A: Der induktive Effekt der überbrückenden Gruppen X.

B: Eine konjugative Wechselwirkung dieser Gruppen X mit dem  $\pi$ -Elektronen-system des Perimeters, im Sinne eines Beitrages von Ladungstransfer-Konfigura-tionen, bei denen die Gruppen X = O, NH und N(CH<sub>3</sub>) die Rolle von Elektronen-donatoren spielen.

Zu A. ist zu bemerken, dass der induktive Effekt, welcher, wie unter b) beschrie-ben, durch Störungen  $\delta\alpha_1$  und  $\delta\alpha_6$  der COULOMB-Integrale  $\alpha_1$  und  $\alpha_6$  sowie durch Änderungen der Wechselwirkungs-Integrale vom  $\gamma_{11}$ -Typus an diesen beiden Zentren simuliert wird, auf zwei Arten zustande kommen kann:

1. Durch einen Unterschied in den Elektronegativitäten der beiden AO's, die an der  $\sigma$ -Bindung zwischen der überbrückenden Gruppe und einem der beiden Zentren 1 oder 6 teilhaben, wodurch die effektiven Kernladungszahlen der 2  $p$ -AO's  $\phi_1$  und  $\phi_6$  verändert werden.

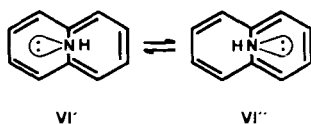
2. Durch eine direkte COULOMB-Abstossung zwischen den einsamen Elektronen-paaren der Brücken-Atome O bzw. N und den  $\pi$ -Elektronen.

Der erste Effekt verlangt für X = CH<sub>2</sub> (in II) das entgegengesetzte Vorzeichen der Störungen  $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_6$  als für X = O, NH oder N(CH<sub>3</sub>) (in V, VI, VII): für die Methylengruppe ist  $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_6 > 0$  und  $\delta\gamma_{11} < 0$ , für die restlichen drei Brücken-Gruppen  $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_6 < 0$  mit  $\delta\gamma_{11} > 0$ . Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der direkten Abstossung zwischen den einsamen Elektronenpaaren von O, NH und N(CH<sub>3</sub>) und den  $\pi$ -Elektronen der  $\sigma$ -Bindungs-Polarisation entgegengesetzt und verlangt zu seiner Simulierung innerhalb eines MO-Modells von V, VI, VII die gleiche Vorzeichen-gebung für  $\delta\alpha_1$ ,  $\delta\alpha_6$  und  $\delta\gamma_{11}$  wie für die Methylengruppe in II. Es ist bekannt, dass in ihrer Auswirkung auf die Elektronenspektren der letztgenannte Effekt den ersteren dominiert.

Die unter b) angegebenen Resultate zeigten, dass bei Abwesenheit anderer Effekte eine Störung  $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_6 > 0$  die Sequenz  ${}^1B_a$  (senkrecht zu  ${}^1L_b$  polarisiert) vor  ${}^1B_b$  (parallel zu  ${}^1L_b$  polarisiert) verlangt und dass die bathochrome Verschiebung der  ${}^1B_b$ -Bande relativ zur  ${}^1B_a$ -Bande mit zunehmendem Betrag von  $\delta\alpha_1$  und  $\delta\alpha_6$  anwächst. Da nun im Kohlenwasserstoff die Sequenz  ${}^1B_b$  vor  ${}^1B_a$  beobachtet wird, würde eine betragsmässige Erhöhung der induktiven Störungen bei Beibehaltung des Vorzei-chens bereits zu einer Vertauschung der beiden Bandenlagen führen so, wie sie für die Spektren des Oxids V und des Imins VI auch tatsächlich beobachtet wird (Fig. 5).

Allerdings zeigt eine Überschlagsrechnung, dass die zu erwartenden Verschiebungen wesentlich kleiner ausfallen sollten als der experimentelle Wert und dass dieser Effekt vor allem nicht die erstaunliche Tatsache zu erklären vermag, dass der Sequenz-Tausch im Falle des Methylamins VII ausbleibt.

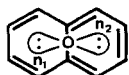
Bevor nun zum Abschluss der konjugative Einfluss B. der überbrückenden Gruppen auf die Bandenlagen diskutiert werden kann, ist es notwendig, die Geometrie der Stickstoffverbindungen VI und VII zu besprechen. Wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, kann in VI das Iminproton eine der beiden energetisch günstigsten Gleichgewichtslagen VI' und VI'' einnehmen:



Dadurch ist die Molekel, vom Standpunkt der Elektronenspektroskopie betrachtet (FRANK-CONDON-Prinzip), nur vom Symmetrietyp  $C_s$ , mit dem einsamen, praktisch  $sp^3$ -hybridisierten Elektronenpaar des Iminostickstoffs über der einen Hälfte des  $\pi$ -Elektronensystems.

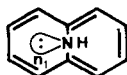
Baut man hingegen ein STUART-BRIEGLER-Modell des Methylamins VII auf, so findet man, dass der Raumbedarf der Methylgruppe so gross ist, dass sie durch den VAN-DER-WAALS-Kontakt mit dem  $\pi$ -Perimeter praktisch vollkommen auf die zweizählige Achse des Perimetersystems abgedrängt wird, und dass die Molekel VII somit nahezu eine  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms besetzt dann ein  $2p$ -AO, welches nun symmetrisch über beide Hälften des  $\pi$ -Perimeters zu liegen kommt (vgl. Schema VII dieser Seite). In der nachstehenden Diskussion setzen wir voraus, dass diese idealisierten Geometrien weitgehend der wahren Struktur des Imins VI und Methylamins VII entsprechen.

Wir definieren nun Ladungstransfer-Konfigurationen, in welchen ein Elektron der einsamen Paare des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms in eines der antibindenden Perimeter-MO's  $\Phi_3$  oder  $\Phi_{-3}$  (5) transferiert worden ist, und untersuchen qualitativ, welchen Einfluss die Zumischung dieser Konfigurationen auf Lage und Intensität der Banden des Elektronenspektrums ausübt. Die AO's der einsamen Elektronenpaare werden, entsprechend den oben gemachten Annahmen über die Geometrie des Imins VI und Methylamins VII sowie unter der Annahme eines im wesentlichen  $sp^3$ -hybridisierten Sauerstoffatoms im Oxid V wie folgt definiert:



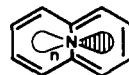
V

$n_1, n_2$ : Hybridisierung  
zwischen  $sp^3$  und  $s; p$



VI

$n_1$ : Hybridisierung  
praktisch  $sp^3$



VII

$n$ : Hybridisierung  
praktisch  $p$ ;  $CH_3$ -Gruppe  
auf zweizähliger Achse

(Beachte, dass im Schema für V  $n_1$  und  $n_2$  zwei  $sp^3$ -AOs sind, welche durch je zwei Elektronen besetzt werden, während  $n$  im Schema für VII nur ein einzelnes AO mit zwei Elektronen darstellt; letzteres ist antisymmetrisch zur Ebene, die das Stickstoffatom und die Zentren 1 und 6 enthält.)

In erster Näherung werden nur die folgenden Transfer-Konfigurationen berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
 \text{V} &: n_1^{-1} \Phi_3; n_1^{-1} \Phi_{-3}; n_2^{-1} \Phi_3; n_2^{-1} \Phi_{-3} \\
 \text{VI} &: n_1^{-1} \Phi_3; n_1^{-1} \Phi_{-3} \\
 \text{VII} &: n^{-1} \Phi_3; n^{-1} \Phi_{-3}
 \end{aligned} \tag{23}$$

Dabei bedeutet z. B.

$$n_1^{-1} \Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \dots \Phi_{-2} \bar{\Phi}_{-2} n_1 \bar{\Phi}_3 \right| + \left| \dots \Phi_{-2} \bar{\Phi}_{-2} \Phi_3 \bar{n}_1 \right| \right\}. \tag{24}$$

Die Energie einer Transfer-Konfiguration  $n_k^{-1} \Phi_l$  vom Typus (23, 24) wird nach einem bekannten Verfahren [22], entsprechend der Formel

$$E(n_k^{-1} \Phi_l) = I_{n_k} - A + C(n_k^{-1} \Phi_l) \tag{25}$$

berechnet, worin  $I_{n_k}$  das Ionisationspotential für ein Elektron aus dem doppelt besetzten AO  $n_k$ ,  $A$  die Elektronenaffinität des  $\pi$ -Perimeters und  $C(n_k^{-1} \Phi_l)$  das COULOMB-Glied für die Ladungstrennungs-Korrektur bedeuten. Wie ein Blick auf die durch  $\Phi_3^2$  und  $\Phi_{-3}^2$  beschriebenen Ladungsverteilungen zeigt (siehe Funktionen der Fig. 6), hält sich das transferierte Elektron in den Konfigurationen  $n_1^{-1} \Phi_3$ ,  $n_2^{-1} \Phi_3$  und  $n^{-1} \Phi_3$  näher an der positiven Lücke (die den durch  $n_1^2$ ,  $n_2^2$  oder  $n^2$  definierten Raum einnimmt) auf als in den Konfigurationen  $n_1^{-1} \Phi_{-3}$ ,  $n_2^{-1} \Phi_{-3}$  und  $n^{-1} \Phi_{-3}$ . Demzufolge ist der entsprechende COULOMB-Term  $C(n_k^{-1} \Phi_l)$  in (25) im erstgenannten Fall grösser als im zweiten, so dass man folgende Relationen findet:

$$\begin{aligned}
 E(n_1^{-1} \Phi_3) &< E(n_1^{-1} \Phi_{-3}) \\
 E(n_2^{-1} \Phi_3) &< E(n_2^{-1} \Phi_{-3}) \\
 E(n^{-1} \Phi_3) &< E(n^{-1} \Phi_{-3})
 \end{aligned} \tag{26}$$

Nach bekannten Regeln, die von MURRELL & LONGUET-HIGGINS gegeben wurden [21], lassen sich die Matrixelemente für die Wechselwirkung zwischen den Transfer-Konfigurationen  $n_k^{-1} \Phi_l$  und den lokal angeregten Zuständen  $A(j)$  (8) berechnen, wobei wir einen vorderhand betragsmässig nicht festgelegten Kopplungsparameter  $\beta'$  zwischen den AO's  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n$  einerseits und den AO's  $\phi_2$ ,  $\phi_5$ ,  $\phi_7$ ,  $\phi_{10}$  des  $\pi$ -Perimeters andererseits einsetzen. (Eine genauere Berechnung unter Einschluss eines Resonanzintegrals  $\beta''$  zwischen  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n$  und den AO's  $\phi_3$ ,  $\phi_4$ ,  $\phi_8$ ,  $\phi_9$ , bzw.  $\phi_1$ ,  $\phi_6$  soll im Zusammenhang mit der Besprechung von Substituenteneinflüssen auf die Spektren von II, V, VI, VII und anderer 1,6-überbrückter [10]-Annulene gegeben werden.) Das qualitative Resultat unserer vereinfachten Betrachtung ist in den Diagrammen der Fig. 9 festgehalten. In diesen bedeuten die Kreise einerseits die lokal angeregten Zustände  $A(j)$  ( $= A(L_b), A(L_a), A(B_b), A(B_a)$ ) und den Grundzustand  $\Gamma$  des Perimeters (vgl. (14)), andererseits die Transfer-Konfigurationen  $n_k^{-1} \Phi_l$  ( $= n_1^{-1} \Phi_3, n_1^{-1} \Phi_{-3}$  usw.), bzw. deren Linearkombinationen. (Die Staffelung der Zustände und Konfigurationen entlang der Energieachse ist nicht maßstäblich.) Die verbindenden Linien zeigen an, für welche Paare  $A(j)$ ;  $n_k^{-1} \Phi_l$  bzw.  $\Gamma$ ;  $n_k^{-1} \Phi_l$  von Zuständen Wechselwirkungsterme vom Typus

$$\langle A(j) | \mathcal{H} | n_k^{-1} \Phi_l \rangle; \langle \Gamma | \mathcal{H} | n_k^{-1} \Phi_l \rangle \tag{27}$$

auftreten. Die auf diese Wechselwirkungen zurückgehenden Verschiebungen  $\delta E(A(j))$  in den Energien  $E(A(j))$  der lokal angeregten Zustände  $A(j)$  betragen in erster Näherung:

$$\delta E(A(j)) = \frac{\langle A(j) | \mathcal{H} | n_k^{-1} \Phi_l \rangle^2}{E(A(j)) - E(n_k^{-1} \Phi_l)}, \quad (28)$$

so dass sowohl im Oxid V als auch im Imin VI, wegen des kleineren Wertes im Nenner von (28), die  ${}^1B_a$ -Bande durch einen Ladungstransfer-Beitrag der niedriger liegenden Konfiguration  $n_1^{-1} \Phi_3$  (bzw.  $(n_1 + n_2)^{-1} \Phi_3$ ) stärker nach längeren Wellenlängen verschoben wird als die  ${}^1B_b$ -Bande durch die Wechselwirkung mit den höher liegenden Konfigurationen  $n_1^{-1} \Phi_{-3}$  (bzw.  $(n_1 - n_2)^{-1} \Phi_{-3}$ ).

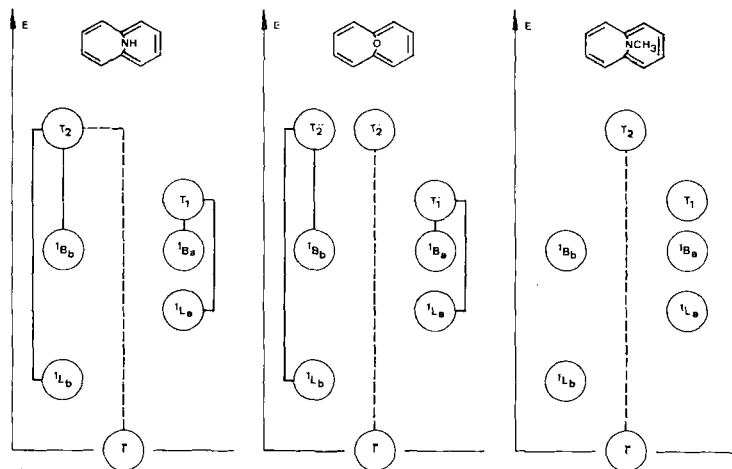


Fig. 9. Diagramm der Wechselwirkungen zwischen lokal angeregten Zuständen und Transferkonfigurationen in den Verbindungen V, VI und VII

Es wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\begin{array}{ll} n_1^{-1} \Phi_3: T_1 & (n_1 + n_2)^{-1} \Phi_3: T_1' \\ n_1^{-1} \Phi_{-3}: T_2 & (n_1 + n_2)^{-1} \Phi_{-3}: T_2' \\ & (n_1 - n_2)^{-1} \Phi_{-3}: T_2'' \end{array}$$

Beim Übergang vom Imin VI zum Methylimin VII wird das AO des einsamen Elektronenpaares von  $sp^3$  nach  $p$  rehybridisiert. Für letzteres verschwinden aus Symmetriegründen sämtliche Wechselwirkungen mit den lokal angeregten Zuständen des  $\pi$ -Perimeters. Dies dürfte der Grund dafür sein, dass die Bandenfolge im Spektrum von VII mit jener im Spektrum von II identisch ist.

Die differentielle Verschiebung der B-Banden führt im Falle des Imins VI zu einer deutlicheren Aufspaltung als in demjenigen des Oxids V, obschon die Kopplungsterme (27), in  $\beta'$ -Einheiten ausgedrückt, im letzteren System grösser sind. Dies lässt sich eventuell darauf zurückführen, dass 1.  $\beta'$  selbst im Oxid V kleiner ist als im Imin VI, und 2. der induktive Effekt der Ätherbrücke in V eine bathochrome Komponente zur Verschiebung der  ${}^1B_b$ -Bande beiträgt, die grösser ist als in VI. Eine Reduktion im  $\beta'$ -Wert würde als Folge einer Abweichung von der praktisch reinen  $sp^3$ -Hybridisierung, wie sie vermutlich in VI vorliegt, auftreten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die oben zitierten Beobachtungen 1. bis 5. (Seite 2032) nur dann erklären lassen, wenn man neben den sterischen und induktiven Effekten, die direkt auf den  $\pi$ -Perimeter wirken, auch noch den Beitrag von Ladungstransfer-Konfigurationen berücksichtigt, bei denen ein Elektron aus einem einsamen Elektronenpaar der überbrückenden Gruppe in ein antibindendes MO des Perimeters transferiert wird.

Zum Schluss sei noch auf eine Beobachtung hingewiesen, die bereits in der Legende zur Fig. 5 festgehalten worden ist: Die AP(F)-Kurve der Verbindungen II, V, VI (vgl. Fig. 1, 2, 3) zeigt im Bereich um  $33000\text{ cm}^{-1}$  einen Anstieg, der sich auf zwei Arten deuten lässt:

1. Er wird durch vibronische Kopplung mit der intensiven  ${}^1B_b$ -Bande hervorgerufen.

2. Er deutet auf die Anwesenheit eines zusätzlichen Elektronenübergangs geringer Intensität hin, der parallel zur  ${}^1L_b$ -Bande polarisiert ist.

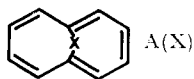
Theoretische Berechnungen scheinen aber darauf hinzudeuten, dass ein zusätzlicher Übergang, der zu einer Bande bei  $33000\text{ cm}^{-1}$  Anlass geben würde, parallel zur zweizähligen Achse, d. h. senkrecht zu den Übergangsmomenten der  ${}^1L_b$ -,  ${}^1L_a$ -,  ${}^1B_b$ - und  ${}^1B_a$ -Banden, polarisiert sein sollte. Dies entspricht aber nicht der durch die AP(F)-Kurven suggerierten Polarisationsrichtung. Ausserdem kann am Beispiel des Spektrums des Oxids V gezeigt werden, dass alle Übergänge, die längerwellig liegen als  $45000\text{ cm}^{-1}$ , praktisch in einer Ebene polarisiert sind. Aus der Theorie der polarisierten Absorption und Emission folgt nämlich, dass sich Anisotropiegrade  $(I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$ , die auf verschiedene Wellenlängen innerhalb der Fluoreszenz bezogen sind, ineinander umrechnen lassen, wenn die Absorption nicht mehr als zwei räumliche Komponenten hat. Für die beiden AP(F)-Kurven der Fig. 2 ist eine solche Umrechnung innerhalb der Messgenauigkeit für den ganzen Bereich des Spektrums erfüllt.

Demzufolge scheint die Annahme, dass das Ansteigen der AP(F)-Kurve bei  $33000\text{ cm}^{-1}$  auf vibronische Kopplung mit der intensiven  ${}^1B_b$ -Bande beruht, die plausiblere zu sein, ohne dass aber die andere Erklärungsmöglichkeit ausgeschlossen werden kann.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 3745 des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Ausserdem danken wir der Firma J. R. GEIGY AG. für die uns gewährte Unterstützung.

#### SUMMARY

The electronic spectra and the polarisation of the transitions have been determined in the region from  $25000$  to  $45000\text{ cm}^{-1}$  for the 1,6-bridged [10]annulenes A(X), with X = CH<sub>2</sub>, O, NH, and N(CH<sub>3</sub>).



The observed spectra correspond to those expected for a slightly perturbed [10]-annulene and it is shown that the sequence of states is  ${}^1L_b$ ,  ${}^1L_a$ ,  ${}^1B_b$ , and  ${}^1B_a$  for A(CH<sub>2</sub>) and A(N(CH<sub>3</sub>)), and  ${}^1L_b$ ,  ${}^1L_a$ ,  ${}^1B_a$ , and  ${}^1B_b$  for A(O) and A(NH). The relative positions of the bands, especially of the  ${}^1B_b$  and  ${}^1B_a$  bands, depend on a combination

of steric, inductive, and conjugative effects. The contribution of charge transfer configurations, in which an electron is transferred from the lone pair to the lowest antibonding molecular orbital of the  $\pi$ -perimeter, seems to be mainly responsible for the sequence  ${}^1B_a$ ,  ${}^1B_b$  observed in the spectra of A(O) and A(NH). The 'normal' sequence observed in A(N(CH<sub>3</sub>)) can be explained if this system exhibits approximately  $C_{2v}$  symmetry with the lone pair orbital almost orthogonal to those molecular orbitals of the perimeter which determine the coupling of the charge transfer and locally excited states. The possibility of an additional transition in the region of 33000 cm<sup>-1</sup> is discussed.

Institut für Organische Chemie  
der Universität, Köln

Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule, München

Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. SONDHEIMER & Y. GAONI, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5765 (1960).
- [2] F. SONDHEIMER & R. WOLOVSKY, *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 3, S. 3.
- [3] E. VOGEL & H. D. ROTH, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964).
- [4] E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **76**, 785 (1964).
- [5] F. SONDHEIMER & A. SHANI, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3168 (1964).
- [6] E. VOGEL, W. PRETZER & W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters* 1965, 3613.
- [7] V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1545 (1963); V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. S.* **57**, 550 (1964).
- [8] F. DÖRR, *Angew. Chem.* **78**, 457 (1966).
- [9] F. DÖRR & M. HELD, *Angew. Chem.* **72**, 287 (1960).
- [10] F. DÖRR, *Z. angew. Chem.* **197**, 241 (1963).
- [11] J. P. WEBER, Diss. ETH Zürich, im Druck.
- [12] J. R. PLATT, *J. chem. Physics* **17**, 484 (1949).
- [13] R. PARISER & R. G. PARR, *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953); R. PARISER, *ibid.* **24**, 250 (1956).
- [14] J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953); J. A. POPLE, *Proc. phys. Soc. [A]* **68**, 81 (1955).
- [15] L. SALEM & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. (London) [A]* **257**, 445 (1960).
- [16] E. WELTIN, J. P. WEBER, E. HEILBRONNER, *Theoret. chim. Acta* **2**, 114 (1964).
- [17] M. DOBLER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
- [18] H. GÜNTHER, *Z. Naturforsch.* **20b**, 948 (1965).
- [19] F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL & E. VOGEL, *Helv.* **48**, 1494 (1965).
- [20] E. HEILBRONNER & R. GERDIL, *Helv.* **39**, 1996 (1956).
- [21] H. C. LONGUET-HIGGINS & J. N. MURRELL, *Proc. phys. Soc. (London) [A]* **68**, 601 (1955).
- [22] J. N. MURRELL, *Quart. Rev.* **15**, 191 (1961).
- [23] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964).
- [24] Unveröffentlichte Ergebnisse.