

BIBLIOGRAPHY

- [1] *H. Wyler, T. J. Mabry & A. S. Dreiding*, *Helv.* **46**, 1745 (1963); *L. Hörhammer, H. Wagner & W. Fritzsche*, *Biochem. Z.* **339**, 398 (1964); *L. Minale, M. Piatelli & R. A. Nicolaus*, *Phytochemistry* **4**, 593 (1965); *A. S. Garay & H. N. Towers*, *Canad. J. Botany* **44**, 231 (1966); *K. H. Köhler*, *Naturwiss.* **52**, 561 (1965); *H. W. Liebisch, B. Matschiner & H. R. Schütte*, *Z. Pflanzenphysiol.* **61**, 269 (1969); *E. Dunkelblum, H. E. Miller & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 642 (1972).
- [2] *H. E. Miller, H. Rösler, A. Wohlpart, H. Wyler, M. E. Wilcox, H. Frohofer, T. J. Mabry & A. S. Dreiding*, *Helv.* **51**, 1470 (1968).
- [3] *T. J. Mabry & A. S. Dreiding*, 'The Betalains', in 'Recent Advances in Phytochemistry', p. 145, *T. J. Mabry, R. R. Alston & V. C. Runeckles*, Eds., Appellon-Century-Crofts, New York 1968.
- [4] *O. Hayaishi & M. Nozaki*, *Science* **164**, 389 (1969); *O. Hayaishi*, 'Oxygenases (Oxygen-Transferring Enzymes)', in 'Biological Oxidations', p. 581, *T. Singer*, Ed., Interscience Publishers, 1968.
- [5] *H. Wyler, M. E. Wilcox & A. S. Dreiding*, *Helv.* **48**, 361 (1965).
- [6] *G. Guroff, J. W. Daly, D. M. Jerina, J. Renson, B. Witkop & S. Udenfriend*, *Science* **157**, 1524 (1967).
- [7] *T. Nagatsu, M. Levitt & S. Udenfriend*, *Analyt. Biochemistry* **9**, 122 (1964).
- [8] *H. Wyler & A. S. Dreiding*, unpublished.
- [9] *H. Frohofer*, *Z. analyt. Chem.* **1970**, in press.
- [10] *H. Wyler & J. Chiovini*, *Helv.* **51**, 1476 (1968).

72. Intramolekulare Übertragung von elektronischer Anregungsenergie in Spiroverbindungen

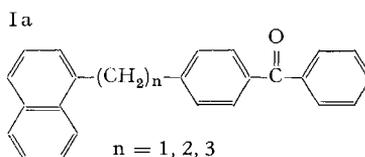
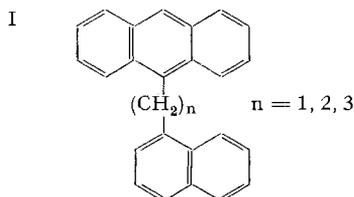
von **H. Labhart, E. R. Pantke** und **K. Seibold**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(13. I. 72)

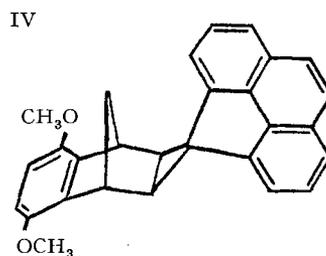
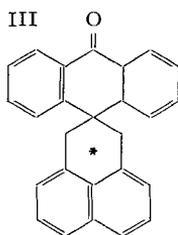
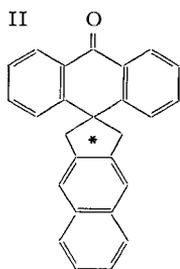
Summary. It is shown that the observation of the degree of polarization of the fluorescence of 9,9'-spirobifluorene VI and of 2,2'-diamino-7,7'-dinitro-9,9'-spirobifluorene VII allows a determination of the rate constant for energy transfer from the initially excited to the unexcited part. The rate constants are of the order of 10^8 s^{-1} for VI and $3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ for VII. The corresponding electronic matrix elements of interaction are evaluated. They are rather due to the *Coulomb*-interaction of the transition densities than to spiroconjugation. In VI the coupling vanishes in the equilibrium conformation, vibronic effects must be evoked for explaining its existence.

1. Einleitung. – Die Übertragung von elektronischer Anregungsenergie zwischen zwei chromophoren Systemen einer Molekel war Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. *Schnepp & Levy* [1] beobachteten in Verbindungen vom Typ I, dass nach



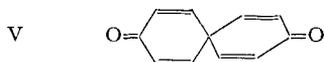
optischer Anregung des 1-Naphthyl-Chromophors die Anregungsenergie so rasch zum 9-Anthryl-Chromophor wandert, dass nur die Fluoreszenz des letzteren beobachtbar ist.

Ähnliche Beobachtungen beschreiben *Lamola et al.* [2] an Molekeln vom Typ Ia. Diese Beobachtungen lassen sich zwanglos durch die *Förster*'sche Theorie der Energieübertragung zwischen Chromophoren [3] erklären.

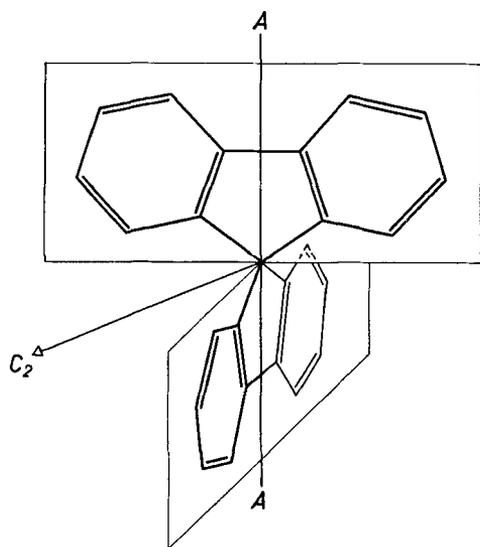


Auch in den beiden Molekeln II und III fand *Keller* [4] eine vollständige Löschung der Fluoreszenz des Naphthalin-Chromophors, was im Lichte der Theorie von *Förster* wegen der vermuteten senkrechten gegenseitigen Lage der Übergangsmomente der beiden Chromophore in mindestens einer dieser Molekeln erstaunlich schien. *Filipescu* [5] wies darauf hin, dass die Übergangsmomente der Teilchromophore nicht mit Sicherheit senkrecht zueinander stehen müssen, da die mit einem Stern bezeichneten Ringe möglicherweise nicht planar sind. Er fand aber, dass auch in der Molekel IV eine Energieübertragung zwischen den beiden chromophoren Systemen stattfindet, obschon bei dieser speziellen und starren gegenseitigen Anordnung der Teilchromophore die Kopplung der Übergangsdichten sehr klein sein sollte. Zahlenwerte für die Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung konnten in keinem der oben erwähnten Fälle bestimmt werden.

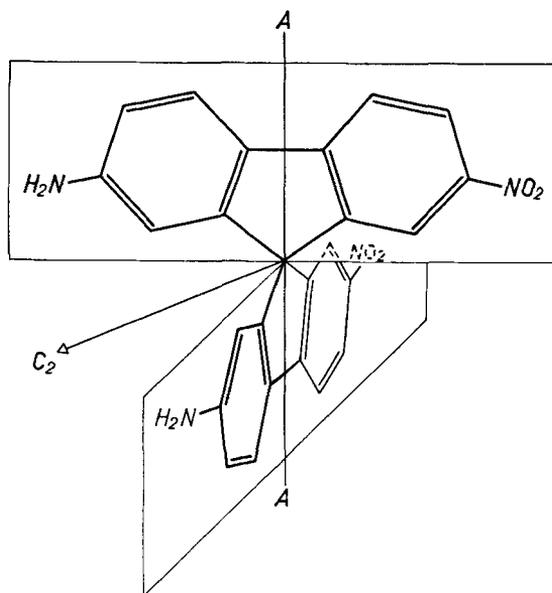
Wenn zwei konjugierte Systeme unmittelbar über ein Spirozentrum verknüpft sind, so besteht wegen der Überlappung der *p*-Orbitale der dem Spirozentrum benachbarten Kohlenstoffatome zusätzlich zu einer eventuellen elektrostatischen Wechselwirkung der Übergangsdichten noch die Möglichkeit einer Austauschwechselwirkung, welche von *Simmons & Fukunaga* [6] sowie von *Hoffmann, Imamura & Zeiss* [7] untersucht und als Spirokonjugation bezeichnet wurde. *Boschi et al.* [8] zeigten, dass im Spirotetraen V die lokal angeregten Zustände der Dienon-Teilchromophore je nach deren Symmetrie entweder infolge der Spirokonjugation in wesentlich stärkere Wechselwirkung treten als durch eine rein elektrostatische Wechselwirkung der Übergangsdichten zu erwarten wäre, oder dann in der verwendeten Näherung vollständig lokalisiert bleiben.



Die eine der von uns in dieser Arbeit untersuchten Molekeln, 9,9'-Spirobifluoren (VI), gehört zur selben Punktgruppe, D_{2d} , wie V. Wie im Abschnitt 2 gezeigt wird, gehört der tiefste angeregte Elektronenzustand eines Teilchromophors zu einer Darstellung, für welche die Wechselwirkung mit dem anderen Teilchromophor in der Gleichgewichtslage verschwindet. Die in Abschnitt 3 beschriebenen Messungen der



VI



VII

Fluoreszenz-Polarisation und -Quantenausbeute zeigen aber, dass trotzdem eine Übertragung der Anregungsenergie zwischen den Teilchromophoren stattfinden kann.

Die Molekeln von 2,2'-Diamino-7,7'-dinitro-9,9'-spirobifluoren (VII; im folgenden als «Nitro-amino-spirobifluoren» bezeichnet) gehören zur Punktgruppe C_2 . Hier bestehen keine symmetriebedingten Auswahlregeln. Wegen der nahezu senkrechten gegenseitigen Lage der Übergangsmomente vom Grundzustand in die tiefsten angeregten Elektronenzustände der Teilchromophore ist auch in dieser Molekel eine schwache elektronische Kopplung zu erwarten. Wir ermitteln im folgenden ihre Grösse durch Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung und diskutieren den durch Spirokonjugation verursachten Beitrag.

2. UV.-Spektren. – Der in Figur 1 wiedergegebene Verlauf des Extinktionskoeffizienten von Nitro-amino-spirobifluoren entspricht, abgesehen von einer bathochromen Verschiebung um ca. 6 nm, sehr genau dem Doppelten des Extinktionskoeffizienten eines Teilchromophors, 2-Amino-7-nitrofluoren. Somit ist eine Behandlung aufgrund des Excitonmodells [3] gerechtfertigt. Da im Nitro-amino-spirobifluoren die Übergangsmomente nahezu senkrecht zur Spiroachse A-A (vgl. Formel VII) und zueinander orientiert sind, müsste man zwei etwa gleich starke Absorptionsbanden erwarten, deren Abstand durch die Grösse des Kopplungsintegrals gegeben ist. Es tritt aber keine merkliche Verbreiterung der Bande oder gar eine Aufspaltung auf, woraus wir schliessen, dass das Matricelement zwischen den beiden entarteten, lokal angeregten Zuständen kleiner als etwa 100 cm^{-1} sein muss. Die erwähnte geringe bathochrome Verschiebung kann als Substitutionseffekt in 9-Stellung des 2-Amino-7-nitrofluorens oder als unterschiedlicher Solvatationseffekt gedeutet werden.

Wenn die Kopplung zwischen zwei Chromophoren klein ist gegenüber der Breite der Absorptionsbanden, so erfolgt die Lichtabsorption in jedem der Teilchromophore

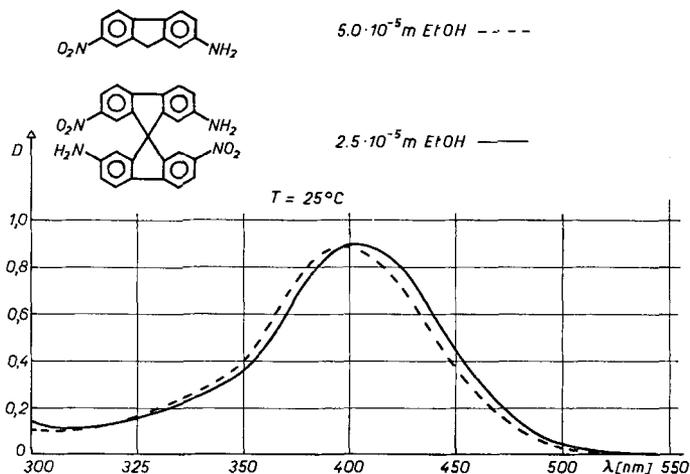


Fig. 1. Vergleich der Absorptionsspektren von 2-Amino-7-nitrofluoren und Nitro-amino-spirofluoren

lokalisiert [3]. In unserem Falle sollte demnach die Richtung des Übergangsmomentes der Absorption einen Winkel von annähernd 45° mit dem Dipolmoment einschliessen. Bei starker Kopplung würde dieser Winkel 0° oder 90° betragen. Dies kann durch Messung des durch ein elektrisches Feld in einer Lösung erzeugten Dichroismus untersucht werden [9]. Die Messungen und ihre Auswertung sind im Anhang A beschrieben. Es ergibt sich, dass der Winkel zwischen Übergangsmoment und Dipolmoment ca. 41° beträgt, was eindeutig zeigt, dass die Anregung als lokalisiert zu betrachten ist.

Der Vergleich des Spektrums von Fluoren mit demjenigen des Spirofluorens führt bezüglich der langwelligsten Bande zu analogen Schlüssen wie bei Nitro-amino-spirofluoren. Dies bestätigt den Befund von Siegel & Judeikis [10], wonach in Fluoren der langwelligste Übergang in der Längsachse der Molekel polarisiert ist. Eine weitere Bestätigung folgt aus dem Fluoreszenzverhalten von Spirofluoren (Abschnitt 3). Die Prüfung anhand von Messungen des Elektrodichroismus ist hier wegen des Fehlens eines Dipolmomentes nicht möglich.

Da somit aus den UV.-Spektren nur obere Grenzen für die Wechselwirkung der Teilchromophore in den von uns betrachteten Molekeln abgeleitet werden können, versuchen wir, diese Grösse aus der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung zu ermitteln.

3. Fluoreszenzpolarisation. - Emittiert der in die langwelligste Bande angeregte Teilchromophor das Fluoreszenzlicht, so sollte in genügend starrer Lösung der Polarisationsgrad der Fluoreszenz nahe bei $1/2$ liegen, wenn das Anregungslicht senkrecht zur Beobachtungsebene polarisiert ist. Der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes, das vom anfänglich nicht angeregten Teilchromophor nach Energieübertragung ausgesandt wird, beträgt hingegen $-1/3$ [11]. Der gemessene Polarisationsgrad lässt somit erkennen, zu welchem Teil die Anregungsenergie während der Lebensdauer eines lokal angeregten Zustandes auf den anderen Teilchromophor übertragen wurde.

Bedeutet k_f die Geschwindigkeitskonstante für strahlungsmässige Desaktivierung eines Teilchromophors, k_n die Geschwindigkeitskonstante für strahlungslose Desaktivierung und k_t die Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung auf den anderen Teilchromophor, so zeigt eine einfache kinetische Ableitung, dass das Verhältnis der Fluoreszenzintensität I_1 , welche vom anfänglich angeregten Teilchromophor ausgeht, zur Fluoreszenzintensität I_2 , welche vom anfänglich nicht angeregten Teilchromophor ausgeht, gegeben ist durch

$$I_1/I_2 = (k_f + k_n + k_t)/k_t. \quad (1)$$

Der gemessene mittlere Polarisationsgrad P wird daher mit (1)

$$P = \frac{I_1 \frac{1}{2} - I_2 \frac{1}{3}}{I_1 + I_2} = \frac{\frac{1}{2} (k_f + k_n) + \frac{1}{6} k_t}{k_f + k_n + 2 k_t}. \quad (2)$$

Führt man die gemessene Fluoreszenzquantenausbeute

$$\Phi_F = k_f/(k_f + k_n) \quad (3)$$

ein, so erhält man aus (2)

$$P = \left(1 + \frac{1}{3} \Phi_F \frac{k_t}{k_f}\right) / \left(2 + 4 \Phi_F \frac{k_t}{k_f}\right). \quad (4)$$

Misst man ausser dem Polarisationsgrad P noch die Fluoreszenzquantenausbeute und bestimmt nach dem Verfahren von *Strickler & Berg* [12] aus dem Integral über den Extinktionskoeffizienten im Bereich der langwelligsten Bande und der geeignet gemittelten Wellenzahl der Fluoreszenz die Geschwindigkeitskonstante k_f , so kann man aus Gleichung (4) die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_t ermitteln.

Die Messungen der Fluoreszenzpolarisierung und der Fluoreszenzquantenausbeute wurden bei Beobachtung senkrecht zum Anregungslicht in der üblichen Weise durchgeführt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden relativ zur Ausbeute von Chininsulfat in 0,1N Schwefelsäure ($\Phi_F = 0,55$) bestimmt. Als Lösungsmittel diente 95-proz. Äthanol (*Merck*, Uvasol). Die Konzentrationen waren 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-5}$ M. Die Küvette befand sich in einem Kryostaten, der Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 110 K mit ausreichender Konstanz aufrecht zu erhalten gestattete. Anregung und Beobachtung der Fluoreszenz erfolgten monochromatisch mit einer Bandbreite von je 3,3 nm. Bei Spirobifluoren wurde in der langwelligen Flanke des langwelligsten Übergangs bei 308 nm eingestrahlt. Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz wurde bei der gleichen Wellenlänge gemessen. Der Anteil an Streulicht war vernachlässigbar klein. Amino-nitro-spirobifluoren wurde bei 400 nm angeregt; der Polarisationsgrad seiner Fluoreszenz wurde bei 530 nm bestimmt.

a) *Messresultate an Fluoren und Spirobifluoren.* Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von Fluoren erreichte erst bei den tiefsten in unserem Kryostaten herstellbaren Temperaturen einen konstanten Grenzwert von $+0,46 \pm 0,01$. Wir haben deshalb für die Auswertung der Messungen am Spirobifluoren nur diesen Temperaturbereich in Betracht gezogen, in welchem $P = 0,18$ und $\Phi_F = 0,76$ gefunden wurden. Mit Hilfe von Gleichung (4) findet man $k_t/k_f = 2,15$. Die Auswertung ergibt $k_f = 0,58 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, woraus sich $k_t = 1,25 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ergibt.

b) *Messresultate an 2-Amino-7-nitrofluoren und an Nitro-amino-spirobifluoren.* Der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von 2-Amino-7-nitrofluoren war für alle

Temperaturen unterhalb 173 K, wo diese Substanz merklich zu fluoreszieren beginnt, praktisch konstant und gleich $0,48 \pm 0,01$. Die Fluoreszenzintensität nimmt im Bereich von 173 K bis 113 K um einen Faktor 13 zu.

Nitro-amino-spirobifluoren beginnt unterhalb 150 K gut messbar zu fluoreszieren. Wie Tabelle 1 zeigt, fällt der Polarisationsgrad mit sinkender Temperatur deutlich,

Tabelle 1. Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F und Polarisationsgrad P der Fluoreszenz von Nitro-amino-spirobifluoren in Abhängigkeit von der Temperatur (Lösung $2 \cdot 10^{-5} M$ in Äthanol 95%)

$T[K]$	146	137	128	118	108
Φ_F	0,017	0,026	0,044	0,074	0,13
P	0,317	0,275	0,174	0,167	0,145

während die Fluoreszenzquantenausbeute stark zunimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei tiefer Temperatur, wo die strahlungslosen Desaktivierungsvorgänge langsamer geworden sind, mehr Zeit für die Energieübertragung zur Verfügung steht.

In Figur 2 ist die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Fluoreszenzquantenausbeute gemäss Gleichung (4) für einige Werte von k_t/k_f eingetragen. Man sieht, dass die Messpunkte über das ganze Temperaturintervall am besten durch die Kurve mit $k_t/k_f = 25$ angenähert werden. Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren erhält man einen praktisch temperaturunabhängigen Wert $k_f = 1,38 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. k_t ist demnach in diesem Bereich ebenfalls temperaturunabhängig und hat den Wert $k_t = 3,45 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

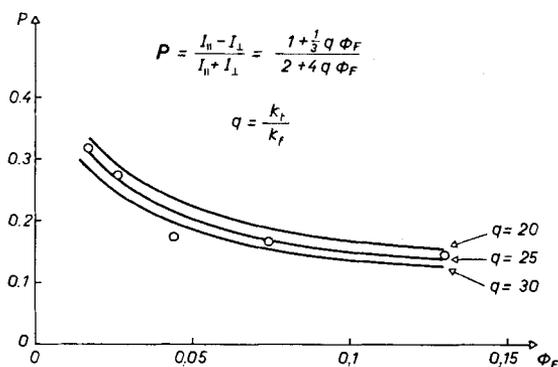


Fig. 2. Polarisationsgrad der Fluoreszenz von Nitro-amino-spirobifluoren in Abhängigkeit von der Fluoreszenzquantenausbeute

Vergleich der Messresultate \circ mit Gleichung (4) (ausgezogene Kurven)

Die genauen Zahlenwerte von k_t dürfen angesichts der bekannten Abweichungen der direkt aus Fluoreszenzlebensdauern und -quantenausbeuten ermittelten Werte von k_f von den nach Strickler & Berg berechneten [13] nicht allzu ernst genommen werden. Es ist aber hervorzuheben, dass im Nitro-amino-spirobifluoren die Energieübertragung 25–30mal rascher erfolgt als im Spirobifluoren und dass in der nachfolgenden Auswertung des Wechselwirkungsintegrals nur das nicht mit dieser Unsicherheit belastete Verhältnis k_t/k_f eingeht.

4. Ermittlung der Grösse des Wechselwirkungsintegrals aus experimentellen Daten. – Das Wechselwirkungsintegral

$$U = \langle \Phi_{a'b} | \mathcal{H}_{ab} | \Phi_{ab'} \rangle \quad (5)$$

zwischen den beiden lokal angeregten Zuständen $\Phi_{a'b}$ (Teilchromophor *a* angeregt) und $\Phi_{ab'}$ (Teilchromophor *b* angeregt) bedingt die Häufigkeit der Energieübertragung. Da die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten sehr klein gegenüber den Schwingungsfrequenzen der Teilchromophore sind, liegen hier Verhältnisse vor, welche Förster [3] als «Fall sehr schwacher Kopplung» umschrieben hat. Der von Förster abgeleitete Ausdruck für die Energieübertragungsrate enthält jedoch die einschränkende Annahme, dass \mathcal{H}_{ab} durch den Wechselwirkungsoperator zwischen zwei Punktdipolen zu beschreiben sei. Diese Annahme ist bei den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Molekeln nicht gerechtfertigt, da die räumliche Ausdehnung der Übergangsdichten der Teilchromophore vergleichbar mit deren Abstand wird und da die Überlappung ihrer Zustandsfunktionen wesentlich werden kann. Die Ableitung von Förster kann aber leicht ohne die spezielle Annahme der Punktdipol-Wechselwirkung durchgeführt werden. Man erhält dann

$$\frac{k_t}{k_f} = \frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5 L} \frac{U^2}{m^4} \int \frac{f(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

- m* Übergangsmoment der langwelligsten Bande im Teilchromophor,
 $\bar{\nu}$ Wellenzahl,
f($\bar{\nu}$) Fluoreszenzspektrum ($\int f(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1$),
 $\varepsilon(\bar{\nu})$ molarer dekadischer Extinktionskoeffizient,
L Zahl der Molekeln pro Mol.

Das Übergangsmoment *m* kann in üblicher Weise (siehe z. B. [14]) aus

$$m^2 = \frac{3000 \hbar c \ln 10}{4 \pi^2 n L} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (7)$$

ermittelt werden, wo *n* für den Brechungsindex des Lösungsmittels steht und das Integral über den Bereich der langwelligsten Absorptionsbande eines Teilchromophors zu erstrecken ist. Die Auswertung anhand der gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren lieferte die in Tabelle 2 enthaltenen Werte.

Tabelle 2. Ermittlung der Grösse des Wechselwirkungsintegrals aus experimentellen Grössen

	$\frac{k_t}{k_f}$	<i>m</i> ² [esu]	$\int \frac{f(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}$ [$\frac{1 \text{ cm}^3}{\text{Mol}}$]	<i>U</i> [cV]
Spirobifluoren	2,15	$3,22 \cdot 10^{-36}$	$2,06 \cdot 10^{-15}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Nitro-amino-spirobifluoren	25	$27,8 \cdot 10^{-36}$	$0,52 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$

5. Diskussion der Wechselwirkungsintegrale. – a) *Spirobifluoren*: Mit grosser Sicherheit ist zu erwarten, dass die Molekel bei der Gleichgewichtskonfiguration des Grundzustandes zur Punktgruppe *D*_{2d} gehört. Da die Anregungsenergie während

vieler Kernschwingungsperioden auf einem Teilchromophor lokalisiert bleibt, ist der angeregte Zustand in der Symmetrie der einen Molekelhälfte, C_{2v} , zu beschreiben. Ein lokalisierter Anregungszustand, der durch einen in der Längsachse eines Teilchromophors polarisierten Übergang entstanden ist, wie dies bei dem betrachteten Übergang zutrifft, gehört dann z. B. zur Darstellung B_1 . Der entsprechende, auf dem andern Teilchromophor lokalisierte Anregungszustand hat dann, wenn das ursprünglich gewählte Koordinatensystem beibehalten wird, die Darstellung B_2 . Da \mathcal{H}_{ab} totalsymmetrisch ist, verschwindet in diesem Fall, wie anhand der Charaktertabelle der Punktgruppe C_{2v} feststellbar, das Wechselwirkungsintegral (5) in der Gleichgewichtslage. Der beobachtete endliche Wert von U muss daher durch vibronische Effekte gedeutet werden. Das bei einer Auslenkung aus der Gleichgewichtslage auftretende Wechselwirkungsintegral U lässt sich, wie im Anhang B gezeigt, in einen durch die *Coulomb*-Wechselwirkung der Übergangsdichten bedingten Anteil U_C und in einen durch Spirokongjugation bedingten Teil U_A aufspalten. Nachdem z. B. bei einer Torsion der Molekel um die Spiroachse um etwa $0,1^\circ$ U_C bereits in die beobachtete Grössenordnung von U kommt und andererseits U_A erst mit einer höheren Potenz des Verdrillungswinkels wächst, ist anzunehmen, dass der Anteil U_C hauptsächlich für die Kopplung verantwortlich ist.

b) *Nitro-amino-spirobifluoren*: Der experimentell bestimmte Wert des Wechselwirkungsintegrals ist rund 400mal grösser als der für eine genau senkrechte gegenseitige Lage der Ebenen der Teilchromophore im Anhang B berechnete. Er ist rund 60mal grösser als das Wechselwirkungsintegral in Spirobifluoren. Bei gleicher Wirksamkeit der vibronischen Kopplung wäre entsprechend dem grösseren Übergangsmoment gegenüber Spirobifluoren eine Vergrösserung um einen Faktor 10 zu erwarten. Es scheint demnach, dass schon in der Gleichgewichtslage die beiden Teilchromophore in zwei nicht genau senkrecht zueinander stehenden Ebenen liegen. Eine Abweichung von einigen Zehntelgrad würde zur Erklärung der beobachteten Wechselwirkung genügen und ist aufgrund der in Anhang A gemachten Abschätzungen auch wahrscheinlich. Das Ausmass der Spirokongjugation und damit U_A werden durch so kleine Verdrillungen relativ viel weniger beeinflusst als U_C .

Bei den hier diskutierten Beispielen, in welchen die Anregungszustände durch senkrecht zur Spiroachse polarisierte Übergänge zustande kommen, tritt somit die Kopplung durch Spirokongjugation an einen gleichen zweiten Chromophor gegenüber der *Coulomb*-Wechselwirkung der Übergangsdichten zurück. Es erscheint durchaus möglich, dass der in der Einleitung erwähnte Energieübertragungseffekt in der Verbindung IV ebenfalls auf ein vibronisch bedingtes U_C zurückzuführen ist. Ist die Anregung hingegen in der Spiroachse polarisiert, so ist der Hauptanteil der Kopplung, wie *Boschi et al.* [8] an Spirotetraen zeigten, auf die Spirokongjugation zurückzuführen.

Wir danken Herrn Prof. *Prelog* und Herrn Dr. *Haas*, ETH Zürich, bestens für die Überlassung der Substanzen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds* sind wir für die Unterstützung eines Teils dieser Arbeit verpflichtet.

Anhang A

Bestimmung des Winkels zwischen Übergangsmoment und Dipolmoment in Nitro-amino-spirobifluoren aus dem durch ein elektrisches Feld induzierten Dichroismus. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in Dioxan als Lösungsmittel mit einer früher beschriebenen Apparatur [15] durchgeführt. Das uns von *Prelog* und *Haas* zur Ver-

fügung gestellte Nitro-amino-spirobifluoren enthielt noch Kristall-Aceton, welches sich durch wiederholtes Abdampfen mit Benzol und anschliessendes Erhitzen auf 170°C im Vakuumtrockenschrank entfernen liess [16]. Die schlechte Löslichkeit dieser Substanz in unpolaren Lösungsmitteln verunmöglichte eine direkte Bestimmung des Dipolmomentes durch dielektrische Messungen. Die Auswertung der Messwerte des elektrisch induzierten Dichroismus erfolgte nach der Theorie von *Liptay* [17] in der in [18] verwendeten, vereinfachten Form. Das effektive Feld am Ort der Molekeln wurde durch das *Lorentz*-Feld approximiert.

Die Auswertung ergab für die langwelligste Absorptionsbande:

$$3 (\mathbf{m}\boldsymbol{\mu}) - \mu^2 = 49 \cdot 10^{-36} \text{ esu}, \quad (\text{A } 1)$$

$$\boldsymbol{\mu} \Delta \boldsymbol{\mu} = 104 \cdot 10^{-36} \text{ esu}, \quad (\text{A } 2)$$

$$3 (\mathbf{m}\boldsymbol{\mu}) (\mathbf{m} \Delta \boldsymbol{\mu}) - \boldsymbol{\mu} \Delta \boldsymbol{\mu} = 202 \cdot 10^{-36} \text{ esu}, \quad (\text{A } 3)$$

wobei \mathbf{m} den Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmomentes, $\boldsymbol{\mu}$ das Dipolmoment im Grundzustand und $\Delta \boldsymbol{\mu}$ seine Änderung bei der Anregung bedeuten. Das Dipolmoment der Molekel kann als Vektorsumme der Dipolmomente der beiden Teilchromophore betrachtet werden. *Czekalla & Wick* [19] bestimmten das Dipolmoment von 2-Amino-7-nitrofluoren zu 5,8 D. Der Winkel zwischen den beiden Teildipolen kann von 90° abweichen, weil sie durch die elektrostatische Wechselwirkung gegen die antiparallele Lage gedrängt werden. Eine Abschätzung dieses Effektes aufgrund eines Valenzkraftmodells, wobei für die Kraftkonstanten der Biegung der Valenzwinkel am zentralen Kohlenstoffatom ein mittlerer Erfahrungswert ($0,3 \cdot 10^{-14} \text{ erg/grad}^2$ [20]) angenommen und die Ladungsverteilungen in den Teilchromophoren durch entsprechende Punktladungen in den Substituenten ersetzt wurden, ergab eine Abweichung von der senkrechten Lage um etwa 1°. Das Dipolmoment der ganzen Molekel wird somit nahe bei $\mu = 8,2$ D liegen. Damit folgt aus (A1) für den Winkel zwischen Dipolmoment und Übergangsmoment $41^\circ \pm 2^\circ$. Der Fehler entspricht einer Unsicherheit von 10% im Messwert (A1) oder im Dipolmoment. Damit ist der aus dem Spektrum gezogene Schluss, wonach die Teilchromophore sehr schwach gekoppelt sind und die Anregung als lokalisiert betrachtet werden muss, bestätigt. Aus (A2) erhält man für den Betrag von $\Delta \boldsymbol{\mu}$, welches parallel zum Übergangsmoment eines Teilchromophors liegt, 18,0 D, was sehr gut mit dem von *Czekalla & Wick* [19] an 2-Amino-7-nitrofluoren bestimmten Wert (17,2 D) übereinstimmt. (A3) wird durch diese Werte innerhalb der Messfehler bestätigt.

Anhang B

Das Wechselwirkungsintegral U . Der angeregte Zustand des Teilchromophors a sei durch

$$\Phi_a = \sum_j C_j \Phi_a^j \quad (\text{B } 1)$$

dargestellt, wobei Φ_a^j die einer einfach angeregten Konfiguration $l \rightarrow i$ entsprechende Kombination von Slaterdeterminanten und C_j den Koeffizienten, mit dem sie nach Durchführung der Konfigurationswechselwirkung auftritt, bedeuten. Für den angeregten Zustand des Teilchromophors b schreiben wir entsprechend

$$\Phi_b = \sum_{j'} C_{j'} \Phi_b^{j'} \quad (\text{B } 2)$$

Die Wellenfunktion $\Phi_{a'b}$ eines Zustandes der ganzen Molekel, in welcher der Teil *a* angeregt und der Teil *b* im Grundzustand sind, lässt sich als Summe von erweiterten Slaterdeterminanten $\Phi_{a'b}^j$ formulieren

$$\Phi_{a'b} = \sum_j C_j \Phi_{a'b}^j. \quad (B3)$$

Die C_j können aus der Entwicklung von Φ_a übernommen werden. Bezeichnet man mit φ_{ka} das *k*-te Molekelorbital des Teilchromophors *a* und mit φ_{hb} das *h*-te Molekülorbital des Teilchromophors *b*, so hat, wenn im Grundzustand *n* Molekelorbitale jedes Teilchromophors doppelt besetzt sind, $\Phi_{a'b}^j$ die Form

$$\Phi_{a'b}^j = \frac{1}{\sqrt{2}} [\| \varphi_{1a} \bar{\varphi}_{1a} \dots \varphi_{1a} \bar{\varphi}_{1a} \dots \varphi_{na} \bar{\varphi}_{na} \varphi_{1b} \bar{\varphi}_{1b} \dots \varphi_{nb} \bar{\varphi}_{nb} \| - \| \varphi_{1a} \bar{\varphi}_{1a} \dots \bar{\varphi}_{1a} \varphi_{1a} \dots \varphi_{na} \bar{\varphi}_{na} \varphi_{1b} \bar{\varphi}_{1b} \dots \varphi_{nb} \bar{\varphi}_{nb} \|]. \quad (B4)$$

Entsprechend setzen wir, wenn der Teilchromophor *b* angeregt ist,

$$\Phi_{ab'} = \sum_{j'} C_{j'} \Phi_{ab'}^{j'} \quad (B5)$$

mit

$$\Phi_{ab'}^{j'} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\| \varphi_{1a} \bar{\varphi}_{1a} \dots \varphi_{na} \bar{\varphi}_{na} \varphi_{1b} \bar{\varphi}_{1b} \dots \varphi_{1'b} \bar{\varphi}_{1'b} \dots \varphi_{nb} \bar{\varphi}_{nb} \| - \| \varphi_{1a} \bar{\varphi}_{1a} \dots \varphi_{na} \bar{\varphi}_{na} \varphi_{1b} \bar{\varphi}_{1b} \dots \bar{\varphi}_{1'b} \varphi_{1'b} \dots \varphi_{nb} \bar{\varphi}_{nb} \|]. \quad (B6)$$

Als Wechselwirkungsoperator zwischen den Teilchromophoren berücksichtigen wir

$$\mathcal{H}_{ab} = \sum_{\xi} \mathcal{H}_{ab}^{\xi} + \sum_{\xi \in a} \sum_{\eta \in b} \frac{e^2}{r_{\xi\eta}}. \quad (B7)$$

Dabei bedeuten \mathcal{H}_{ab}^{ξ} den Einelektronenoperator der Wechselwirkung für das Elektron ξ und $e^2/r_{\xi\eta}$ die *Coulomb*-Wechselwirkung eines Elektrons ξ aus Teil *a* mit einem Elektron η des Teils *b*. Das Wechselwirkungsintegral (5) zerfällt somit in einen Austauschanteil U_A und einen *Coulomb*-Teil U_C .

Für den Austauschanteil erhält man

$$\begin{aligned} U_A &= \sum_j \sum_{j'} C_j C_{j'} \sum_{\xi} \langle \Phi_{ab}^j | \mathcal{H}_{ab}^{\xi} | \Phi_{ab'}^{j'} \rangle \\ &= \sum_j \sum_{j'} C_j C_{j'} [S_{1a1'b} H_{1a1'b} + S_{1a1'b} H_{1a1'b} \\ &\quad + S_{1a1'b} H_{1a1'b} + S_{1a1'b} H_{1a1'b}]. \end{aligned} \quad (B8)$$

Es bedeuten

$$\left. \begin{aligned} S_{1a1'b} &= \int \varphi_{1a} \varphi_{1'b} d\tau && \text{etc.} \\ H_{1a1'b} &= \int \varphi_{1a} \mathcal{H}_{ab}^{\xi} \varphi_{1'b} d\tau && \text{etc.} \end{aligned} \right\}. \quad (B9)$$

Terme, welche Überlappungsintegrale in höherer Potenz enthalten, werden vernachlässigt.

Für den *Coulomb*-Anteil ergibt sich

$$\begin{aligned}
 U_C &= \sum_j \sum_{j'} C_j C_{j'} \langle \Phi_{a'b}^j | \sum_{\xi} \sum_{\eta} \frac{e^2}{r_{\xi\eta}} | \Phi_{a'b'}^{j'} \rangle \\
 &= \sum_{i \rightarrow i'} \sum_{l' \rightarrow l'} C_{i \rightarrow i'} C_{l' \rightarrow l'} [(iala | i'bl'b) - (lal'b | ial'b)], \quad (B10)
 \end{aligned}$$

wo die Abkürzung

$$(iala | i'bl'b) = \int \varphi_{ia}(1) \varphi_{la}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{l'b}(2) \varphi_{ib}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (B11)$$

benützt wurde. Der erste Term in der eckigen Klammer berücksichtigt die *Coulomb*-Wechselwirkung der Übergangsdichten auf den Teilchromophoren, während der zweite Term die *Coulomb*-Wechselwirkung der Ladungen im Überlappungsbereich zwischen den beiden Teilchromophoren darstellt.

Werden die Molekelorbitale als Linearkombinationen von Atomorbitalen angesetzt und sind c_{m1} und c_{n1} die LCAO-Koeffizienten im Orbital 1 auf den dem Spirozentrum benachbarten Atomen m und n des Teilchromophors a und $c_{m'1'}$ und $c_{n'1'}$ die entsprechenden Koeffizienten im Orbital 1' des Teils b , so wird [6]

$$S_{1al'b} = -S_s (c_{m1} - c_{n1}) (c_{m'1'} - c_{n'1'}) \quad (B12)$$

S_s ist das Überlappungsintegral zwischen zwei p -Orbitalen auf Atomen m und m' .

$H_{1al'b}$ kann wie üblich proportional zu $S_{1al'b}$ gesetzt werden. Die Proportionalitätskonstante sei $-\mu$. Dann wird

$$U_A = 4 \mu S_s^2 \sum_{i \rightarrow i'} \sum_{l' \rightarrow l'} C_{i \rightarrow i'} C_{l' \rightarrow l'} (c_{m1} - c_{n1}) (c_{mi} - c_{ni}) (c_{m'1'} - c_{n'1'}) (c_{m'1'} - c_{n'1'}). \quad (B13)$$

In einer früheren Arbeit [21] bewährte sich der Wert $\mu = 13$ eV. Für *Slater*-Orbitale ($Z_{\text{eff}} = 3,25$) wird bei tetraedrischer Anordnung $S_s = 0,037$ [22]. Die Grösse μS_s , welche der Grösse β_s in der Arbeit von *Boschi et al.* [8] entspricht, erhält dann den Wert 0,48 eV in guter Übereinstimmung mit dem am Spirotetraen V empirisch ermittelten Wert 0,5 eV [8].

Zur Auswertung des *Coulomb*-Anteils setzen wir

$$(iala | i'bl'b) = \sum_{p \in a} \sum_{q \in b} c_{pi} c_{pl} c_{q'l'} c_{q'l} \gamma_{pq} \quad (B14)$$

und näherungsweise

$$\begin{aligned}
 (lal'b | ial'b) &= \gamma_s S_{1al'b} \cdot S_{1al'b} \\
 &= \gamma_s S_s^2 (c_{m1} - c_{n1}) (c_{m'1'} - c_{n'1'}) \cdot (c_{m1} - c_{n1}) (c_{m'1'} - c_{n'1'}). \quad (B15)
 \end{aligned}$$

Die γ_{pq} sind die *Coulomb*-Integrale zwischen zwei Elektronen auf den Atomen p und q . γ_s ist die Wechselwirkung von zwei Elektronen im Überlappungsbereich und wird daher von ähnlicher Grösse wie γ_{00} .

Zur numerischen Auswertung von U für Nitro-amino-spirobifluoren führten wir zunächst eine PPP-Rechnung an 4-Amino-4'-nitro-biphenyl durch, aus welcher sich Energie, Polarisation und Intensität des langwelligsten Übergangs in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ergaben. Die verwendeten Werte der Parameter α

und β entsprachen den in einer anderen Arbeit [23] benützten. Die γ -Werte wurden gemäss dem Vorschlag von *Mataga & Nishimoto* [24] festgesetzt.

Mit den so erhaltenen LCAO-Koeffizienten und den Koeffizienten der Konfigurationen im tiefsten angeregten Zustand wurde dann für eine aufgrund von empirischen Bindungsabständen konstruierte Geometrie des Nitro-amino-spirobifluorens mit Hilfe von (B10), (B13), (B14) und (B15) das Wechselwirkungsintegral abgeschätzt. Die Ebenen der Teilchromophore standen senkrecht aufeinander. Wir erhielten:

$$U_A = 0,13 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$U_C = -0,03 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$U = 0,10 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *O. Schnepf & M. Levy*, J. Amer. chem. Soc. *84*, 172 (1962).
 [2] *A. A. Lamola, P. A. Leermakers, G. W. Byers & G. S. Hammond*, J. Amer. chem. Soc. *85*, 2670 (1963); *87*, 2322 (1965).
 [3] *Th. Förster*, «Delocalized Excitation and Excitation Transfer», in *Modern Quantum Chemistry*, Vol. 3, Ed. *O. Sinanoglu*, Academic Press, New York 1965.
 [4] *R. A. Keller*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 1940 (1968).
 [5] *N. Filipescu*, J. Luminescence *1*, 2, 489 (1970).
 [6] *H. E. Simmons & T. Fukunaga*, J. Amer. chem. Soc. *89*, 5208 (1967).
 [7] *R. Hoffmann, A. Imamura & G. D. Zeiss*, J. Amer. chem. Soc. *89*, 5215 (1967).
 [8] *R. Boschi, A. S. Dreiding & E. Heilbronner*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 123 (1970).
 [9] *H. Labhart*, Adv. physic. Chemistry *13*, 179 (1967).
 [10] *S. Siegel & H. S. Judeikis*, J. physic. Chemistry *70*, 2205 (1966).
 [11] *F. Perrin*, J. Physique Radium *7*, 390 (1926).
 [12] *S. J. Strickler & R. A. Berg*, J. chem. Physics *37*, 814 (1962).
 [13] *M. A. El Bayoumi, J. P. Dalle & M. F. O'Dwyer*, J. Luminescence *1*, 2, 716 (1970).
 [14] *J. N. Murrell*, «The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules», Methuen, London 1963.
 [15] *H. Labhart*, Chimia *15*, 20 (1961).
 [16] *G. Haas*, private Mitteilung.
 [17] *W. Liptay*, Z. Naturforsch. *20a*, 272 (1965).
 [18] *K. Seibold, R. Zahradnik & H. Labhart*, Helv. *53*, 805 (1970).
 [19] *J. Czekalla & G. Wick*, Z. Elektrochem. *65*, 727 (1964).
 [20] *H. A. Stuart*, «Molekülstruktur», 3. Auflage, S. 166, Springer, Berlin 1967.
 [21] *H. Labhart & G. Wagnière*, Helv. *42*, 2219 (1959).
 [22] *W. Hug*, private Mitteilung.
 [23] *H. Labhart & G. Wagnière*, Helv. *46*, 1314 (1963).
 [24] *N. Mataga & K. Nishimoto*, Z. physikal. Chem. (Frankfurt) *13*, 140 (1957).