

Zur Berechnung der Isomerisierungspotentiale konjugierter Systeme*

(Zur Stereochemie konjugierter Systeme, 3. Mitt.**)

Von

O. E. Polansky

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1962)

Eine einfache, nur geringen Rechenaufwand erfordernde Methode zur Berechnung der Isomerisierungspotentiale konjugierter Systeme wird entwickelt und ihre Brauchbarkeit an einigen Beispielen gezeigt. Die Fehlermöglichkeiten und die Möglichkeiten einer Verfeinerung der Methode werden kurz diskutiert.

I. Einführung und Methodik

Für die theoretische Berechnung der π -Elektronenstruktur konjugierter Systeme stehen zahlreiche einfache Näherungsverfahren zur Verfügung. Leider gestatten diese Methoden im allgemeinen nicht, die bei konjugierten Systemen auftretenden stereochemischen Fragen zu behandeln. Lediglich *Coulson*¹ hat im Rahmen der MO-Theorie ein Näherungsverfahren für die nachträgliche Berücksichtigung der Nonplanarität angegeben, das auf den als partielle Differentialquotienten definierten Polarisierbarkeiten² beruht. Obgleich dieses Verfahren gewisse Fragen in eleganter Weise beantwortet, trägt es in die rechnerische Behandlung eines nonplanaren Systems diejenigen Eigenwerte, Ladungs-

* Teilweise vorgetragen beim GDCh—VÖCh-Chemikertreffen in Wien, Oktober 1961.

** 2. Mitt.: Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

¹ C. A. Coulson in „Steric Effects in Conjugated Systems“, S. 8ff. London, 1958.

² C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Acad. Roy. Soc. A **191**, 39 (1947) und A **192**, 16 (1947).

dichten, Bindungsordnungen usw. ein, die für das planare System errechnet wurden. Dieser Umstand beschränkt entweder das *Coulson*sche Verfahren auf relativ geringe Abweichungen von der Coplanarität oder erzwingt seine iterationsmäßige Anwendung. Aber auch bei iterativer Anwendung ist das Verfahren nicht imstande, den Energieunterschied zwischen zwei planaren geometrischen Isomeren, wie z. B. *cis*- und *trans*-Butadien, abzuschätzen.

Will man auf derartige Probleme eingehen, müssen ausführlichere Energieoperatoren und kompliziertere Ausgangsfunktionen verwendet werden. Die Zahl der unter diesen Umständen auftretenden Energieintegrale nimmt rasch zu, und der Einsatz dieser Methoden für vergleichende Untersuchungen an Gruppen von Verbindungen wird unökonomisch. Als wir vor einiger Zeit für eine größere Anzahl konjugierter Verbindungen die Isomerisierungspotentiale berechnen wollten, sahen wir uns aus diesen Gründen genötigt, eine einfache Methodik für derartige Rechnungen zu entwickeln.

Der Ausgangspunkt unserer Betrachtungen ist eine vollkommen coplanare Konstellation eines konjugierten Systems, für welche der *Hamilton*-Operator \mathbf{H} , die ihm entsprechende Energie E und die die Elektronenstruktur der betrachteten Konstellation in hinreichender Genauigkeit beschreibende Wellenfunktion ψ bekannt sei, wobei ψ eine aus LCAO-MO-Einelektronenfunktionen aufgebaute Produktfunktion darstelle. Verdrehen sich nun zwei Teile des Moleküls gegeneinander um einen Torsionswinkel ϑ , wobei angenommen sein soll, daß jeder der beiden Molekülteile in sich eben bleibt, so ändern sich in entsprechender Weise auch die Energie E des Systems und die seine Elektronenstruktur beschreibende Funktion ψ . Beide Größen werden somit zu Funktionen von ϑ , und anstelle von E und ψ ist konsequenterweise $E(\vartheta)$ bzw. $\psi(\vartheta)$ zu setzen.

Um die Änderungen von $E(\vartheta)$ mit variierendem Torsionswinkel ϑ zu diskutieren, betrachte man vorerst den *Hamilton*-Operator \mathbf{H} . Er kann in folgende Teiloperatoren zerlegt werden: \mathbf{H}_σ , einen Operator, der nur auf die separiert gedachten σ -Elektronen wirkt, \mathbf{H}_π , den Operator des ebenfalls separiert gedachten π -Elektronensystems, ferner den die Wechselwirkung zwischen den σ - und den π -Elektronen berücksichtigenden Wechselwirkungsoperator $\mathbf{H}_{\sigma,\pi}$ und schließlich den die Abstoßung zwischen den Atomkernen bzw. -rümpfen repräsentierenden Teiloperator \mathbf{H}_K :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_\sigma + \mathbf{H}_\pi + \mathbf{H}_{\sigma,\pi} + \mathbf{H}_K \quad (1)$$

Darin sind \mathbf{H}_σ und \mathbf{H}_π Mehrelektronenoperatoren, die sich in die Summen der entsprechenden Einelektronenoperatoren $\mathbf{H}_\sigma(i)$ bzw. $\mathbf{H}_\pi(k)$ und den entsprechenden Elektronenabstoßungsoperator \mathbf{V}_σ bzw. \mathbf{V}_π weiter

zerlegen lassen. In atomaren Einheiten schreiben sich somit diese Operatoren:

$$\mathbf{H}_\sigma = \sum_i \mathbf{H}_\sigma(i) + \mathbf{V}_\sigma = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_J \sum_i \frac{Z_J}{r_{Ji}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (1a)$$

$$\mathbf{H}_\pi = \sum_k \mathbf{H}_\pi(k) + \mathbf{V}_\pi = -\frac{1}{2} \sum_k \nabla_k^2 + \sum_J \sum_k \frac{Z_J}{r_{Jk}} + \sum_{k < l} \sum \frac{1}{r_{kl}} \quad (1b)$$

$$\mathbf{H}_{\sigma, \pi} = + \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} \quad (1c)$$

$$\mathbf{H}_K = + \sum_{J < K} \sum \frac{Z_J Z_K}{R_{JK}} \quad (1d)$$

In diesen Gleichungen bedeuten i und j die Nummern der σ -Elektronen, k und l die der π -Elektronen und J und K die der Atomkerne bzw. -rümpfe. Mit r_{Ji} bzw. r_{Jk} sind die Abstände des i -ten bzw. k -ten Elektrons vom J -ten Kern, mit r_{mn} der Abstand zwischen dem m -ten und n -ten Elektron und mit R_{JK} schließlich der Abstand zwischen dem J -ten und K -ten Kern bezeichnet. ∇_m^2 ist der Laplace-Operator in den Koordinaten des m -ten Elektrons, Z_J die Ladung des J -ten Kerns bzw. Atomrümpfes.

Bei einer Änderung des Torsionswinkels ϑ ändern sich die Größen der Beiträge dieser Teiloperatoren zur Gesamtenergie $E(\vartheta)$. Die Änderung der Gesamtenergie $E(\vartheta)$ mit ϑ kann daher als Summe der Änderungen der Beiträge der einzelnen Teiloperatoren aufgefaßt werden, über die folgende Aussagen gemacht werden können:

1. *Die Beiträge der $\mathbf{H}_\sigma(i)$ bleiben nahezu konstant.* Betrachten wir das i -te σ -Elektron als lokalisiert zwischen den Kernen J und K , so variieren in

$$\mathbf{H}_\sigma(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_J \frac{Z_J}{r_{Ji}} \quad (2)$$

nur die auf $-Z_L/r_{Li}$ ($L \neq J$, $L \neq K$) zurückgehenden Beiträge. Diese sind an und für sich klein und ihre Variation mit ϑ daher vernachlässigbar.

2. *Die Beiträge der $\mathbf{H}_\pi(k)$ variieren stark mit dem Torsionswinkel ϑ , da durch eine Neigung der beiden ebenen Molekülteile gegeneinander die Delokalisierung der π -Elektronen von einem Molekülteil in den anderen gedrosselt wird.*

3. *Der Beitrag des Elektronenabstoßungsoperators der σ -Elektronen \mathbf{V}_σ variiert in einer der Geometrie des Moleküls entsprechenden Weise.*

4. Der Beitrag des Elektronenabstoßungsoperators der π -Elektronen V_π variiert nur in geringem Maße, da die π -Elektronen — zum Unterschied von den stark lokalisierten σ -Elektronen — leicht und gut korrelieren, so daß die Variation dieses Beitrages vernachlässigt werden kann.

5. Der Beitrag, den $H_{\sigma,\pi}$ liefert, ist im Verhältnis zu den anderen Beiträgen gering; daher bleibt auch die Variation dieses Beitrages mit ϑ in den Grenzen des Vernachlässigbaren.

6. Der Beitrag des Kernabstoßungsoperators H_K variiert relativ stark. Bei Benützung normalisierter Wellenfunktionen ist der Beitrag durch den Zahlenwert des Operators gegeben.

Zur Änderung der Gesamtenergie tragen also wesentlich nur die Änderungen der Beiträge der Teiloperatoren $H_\pi(k)$, V_σ und H_K bei. Die Änderung der Beiträge des ersten Teiloperators kommen in der Abhängigkeit der π -Elektronenenergie vom Torsionswinkel, die durch $E_\pi(\vartheta)$ angedeutet werden soll, zum Ausdruck. Die Beiträge der beiden letzteren Teiloperatoren zur Gesamtenergie werden zu einer Funktion $V(\vartheta)$ zusammengefaßt.

Nach dem oben Gesagten stellt sich $E_\pi(\vartheta)$ als eine Summe aus einem nahezu konstanten Term und den Energien der einzelnen π -MO dar und läßt sich daher in der üblichen Weise berechnen, wenn der Nonplanarität des Moleküls dadurch Rechnung getragen wird, daß für diejenige Bindung, die die beiden gegeneinander geneigten, ebenen Molekülteile verbindet, das Resonanzintegral $\beta(\vartheta)$ in der von Coulson¹ angegebenen Weise variiert wird, nämlich

$$\beta(\vartheta) = \beta(0) \cdot \cos \vartheta. \quad (3)$$

Die Berechnung von $V(\vartheta)$ ist etwas komplizierter. Wie bereits oben erwähnt, läßt sich zwar der Beitrag von H_K zu $V(\vartheta)$ in trivialer Weise ermitteln, hingegen sind aber die Beiträge von V_σ zu $V(\vartheta)$ Integrale des Typs

$$\int \int \varphi_{J'}(i) \varphi_{K''}(j) r_{ij}^{-1} \varphi_{J'''}(i) \varphi_{K''''}(j) d\tau_i d\tau_j. \quad (4)$$

Sie lassen sich in Zwei-Zentren-Koordinaten in allgemeiner Weise zu analytischen Ausdrücken entwickeln, die aus zwei Polynomen in $(1/R_{JK})$ bestehen, von denen das eine mit dem Faktor $e^{-\text{const.}R_{JK}}$ multipliziert ist. Da R_{JK} in allen in Betracht kommenden Fällen relativ groß ist, wird das exponentielle Glied vernachlässigbar klein. Aus dem gleichen Grunde dominieren in dem verbleibenden Polynom die Glieder mit den niedrigen Potenzen von $(1/R_{JK})$. In sehr grober Annäherung wird der Wert des Polynoms durch das Glied mit $(1/R_{JK})$ bestimmt. In der Summierung sind die Integrale des Typs (4) noch mit Kombinationen von den Koef-

fizienten der LCAO-MO der σ -Elektronen zu multiplizieren. Nimmt man aber an, daß die σ -Elektronen weitgehend zwischen den entsprechenden Atomrümpfen lokalisiert sind, so ändern sich gemäß Gl. (2) die σ -LCAO-MO nur wenig und die Gewichte c_{JK} der einzelnen Integrale der Gl. (4) bleiben nahezu konstant. $V(\vartheta)$ ergibt sich somit näherungsweise zu

$$V(\vartheta) = \sum_{J < K} \sum \frac{Z_J Z_K}{R_{JK}} + \sum_{J < K} \sum \frac{c_{JK}}{R_{JK}} \quad (5)$$

In Gl. (5) beziehen sich die Nummern J und K sowohl auf die C- und Heteroatome des Skeletts des konjugierten Systems als auch auf die an diese Atome gebundenen H-Atome. Da die Abstände R_{JK} der H-Atome viel stärker mit dem Torsionswinkel ϑ variieren als die der C- und Heteroatome des Skeletts, haben wir die aus den Änderungen der C—C- und C—H-Abstände folgenden Beiträge zu $V(\vartheta)$ vernachlässigt, d. h. die Nummern J und K in Gl. (5) werden nur mehr auf die H-Atome bezogen. Das Produkt $Z_J Z_K$ und die Konstanten c_{JK} haben dann für alle Summanden nahezu den gleichen Wert und können zu einer Konstanten C zusammengefaßt werden, so daß für $V(\vartheta)$ endlich folgt

$$V(\vartheta) = C \sum_J \sum_K \frac{1}{R_{JK}} \quad (6)$$

In Gl. (6) beziehen sich, wie gesagt, die Indizes J und K nur auf die Nummern der H-Atome. Die Konstante C wurde aus den Elektronenbeugungsspektren des Diphenyls³ halbempirisch zu $C = 0,89$ bestimmt, wobei vorausgesetzt ist, daß die Abstände R_{JK} in Ångström-Einheiten und $V(\vartheta)$ in Einheiten des Resonanzintegrals β angegeben werden; die Änderungen der Bindungslängen mit ϑ blieben unberücksichtigt.

Unter Benützung der Gl. (6) für $V(\vartheta)$ und des weiter-oben angedeuteten Rechenverfahrens für $E_\pi(\vartheta)$ läßt sich die Abhängigkeit der Gesamtenergie $E(\vartheta)$ vom Torsionswinkel ϑ gemäß

$$E(\vartheta) = E_\pi(\vartheta) + V(\vartheta) \quad (7)$$

berechnen.

Unter der Moleküleigenfunktion ψ stellen wir uns eine aus den LCAO-MO-Einelektronenfunktionen $\Phi_\sigma(i)$ bzw. $\Phi_\pi(k)$ aufgebaute Produktfunktion

$$\psi = \left[\prod_i \Phi_\sigma(i) \right] \cdot \left[\prod_k \Phi_\pi(k) \right] \quad (8)$$

vor. Wie bereits oben mehrfach erwähnt, ist wegen Gl. (2) nur eine

³ O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. 3, 408 (1949).

geringe Abhängigkeit der $\Phi_0(i)$ vom Torsionswinkel ϑ zu erwarten, während die $\Phi_\pi(k)$ relativ stark variieren und in bekannter Weise unter Berücksichtigung von Gl. (3) zu berechnen sind.

II. Bestimmung von C und Anwendungsbeispiele

Wie bereits oben erwähnt, wurde am Beispiel des Diphenyls die Konstante C zu $C = 0,89$ in der unten angeführten Weise bestimmt. Um die Verwendbarkeit der so fixierten Potentialfunktionen $V(\vartheta)$ zu prüfen, wurde sie auf die weiteren Beispiele angewandt.

Diphenyl (Abb. 1): Nach Bastiansen³ schließen die Ebenen der beiden Phenylringe des Diphenyls im an intermolekularen Wechselwirkungen armen Gaszustand einen Neigungswinkel von rund 45° ein. Dies bedeutet,

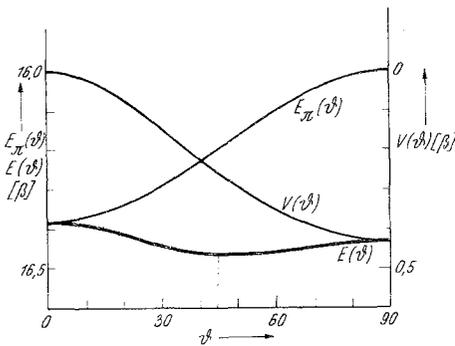


Abb. 1. Diphenyl

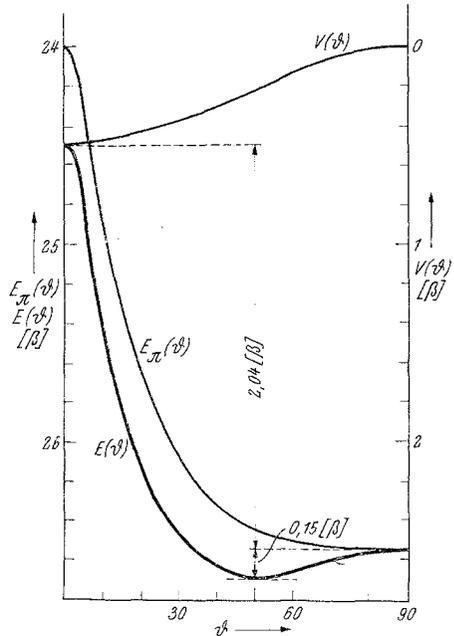


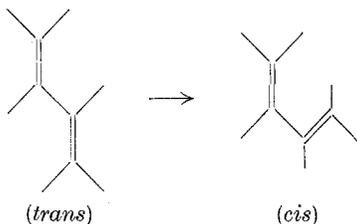
Abb. 2. o-Terphenyl

daß die nach Gl. (7) gebildete Gesamtenergie $E(\vartheta)$ bei $\vartheta = 45^\circ$ ein Minimum erreichen soll. Setzt man für $E_\pi(\vartheta)$ und $V(\vartheta)$ die sich aus der Säkulardeterminante bzw. aus der Molekülgeometrie ergebenden variationsfähigen, d. h. ϑ in Form der goniometrischen Funktionen enthaltenden Ausdrücke an und differenziert man nach ϑ , so braucht man den Differentialquotienten $dE(\vartheta)/d\vartheta$ für $\vartheta = 45^\circ$ nur Null zu setzen, um eine Gleichung für die Konstante C zu erhalten, die $C = 0,89$ ergibt, wenn, wie oben erwähnt, die R_{JK} in Ångströmeinheiten und die Energie in Einheiten des Resonanzintegrals β gemessen werden. Das auf diese Weise bei $\vartheta = 45^\circ$ erhaltene Minimum von $E(\vartheta)$ ist sehr flach. Bemerkenswerterweise liegt $E(0)$ um einige Hundertstel β höher als $E(90)$, worauf in der Diskussion eingegangen werden soll.

o-Terphenyl (Abb. 2): $E(\vartheta)$ passiert bei $\vartheta = 50^\circ$ ein Minimum. Experimentell wurde ϑ zu 45° gefunden⁴.

⁴ I. L. Karle und L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1974 (1944).

Butadien (Abb. 3): Als Bezugskonstellation dient die ebene *trans*-Form des Butadiens ($\vartheta = 0$); die ebene *cis*-Form ist daher durch $\vartheta = 180^\circ$ gekennzeichnet. Wie Abb. 3 zeigt, liegt das Energiemaximum der Isomeri-



sierungsreaktion bei $\vartheta = 98^\circ$. Als Aktivierungsenergie finden wir für diese Reaktion $0,46 \beta \doteq 3,4$ kcal/mol (Parr und Mulliken⁵: 4,9 kcal/mol), als Reaktionsenergie $0,29 \beta \doteq 2,1$ kcal/mol (Parr und Mulliken⁵: 2,6 kcal/mol).

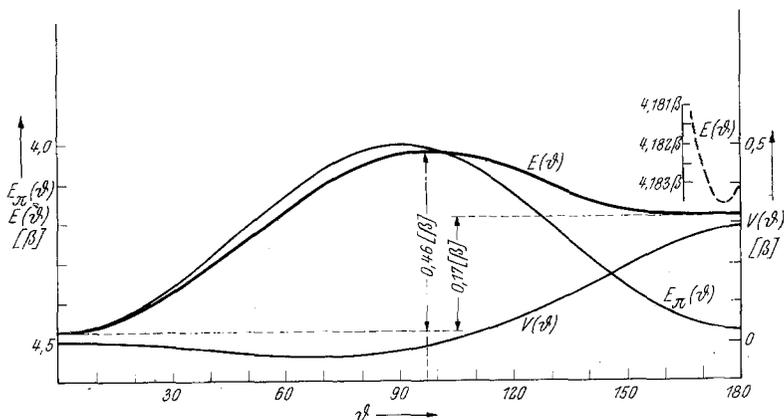


Abb. 3. Butadien

In Anbetracht des geringen Rechenaufwands des hier benutzten Verfahrens ist die Übereinstimmung mit den von Parr und Mulliken erhaltenen Resultaten einer LCAO-MO-SCF-Rechnung⁵ durchaus befriedigend.

Bemerkenswert ist ferner, daß $E(\vartheta)$ bei etwa 174° ein überaus seichtes Minimum durchläuft, wie die in der Ordinate (β) überhöhte Darstellung des entsprechenden Kurvenstückes in Abb. 3 zeigt. Der streng ebenen Konstellation des *cis*-Butadiens ist somit ein flaches Energiemaximum zuzuordnen. Derartige Minima und Maxima treten bei allen jenen geometrischen Formen von Polyenen auf, bei denen zwei oder mehrere Bindungen zueinander *cis* stehen; sie bestätigen eine bereits früher aufgestellte Regel⁶.

Tetraphenylmethan (Abb. 4): Wenn von einer eventuellen hyperkonjugativen Resonanz zwischen den Phenylringen abgesehen wird, ändert sich die π -Elektronenenergie nicht mit ϑ ; die Änderung von $E(\vartheta)$ wird somit durch $V(\vartheta)$ allein bestimmt. Als Bezugskonstellation ($\vartheta = 0$) dient die Konstellation der Symmetrie D_{2d} . Aus dem Energiediagramm folgt für die

⁵ R. G. Parr und R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **18**, 1338 (1950).

⁶ O. E. Polansky, Mh. Chem. **91**, 898 (1960).

Konstellation der Symmetrie S_4 ein Minimum bei $\vartheta = 45^\circ$; experimentell wurde $\vartheta = 55^\circ$ gefunden⁷.

p-Terphenyl (Abb. 5): Von den nonplanaren Konstellationen wurden nur die der Symmetrie C_{2h} und die der Symmetrie C_2 untersucht. Die ersteren (C_{2h}) können durch eine Neigung der Ebene des mittleren Ringes gegenüber der gemeinsamen Ebene der beiden äußeren Ringe um den Winkel ϑ beschrieben werden, bei den letzteren (C_2) schließen die Ebenen benachbarter Ringe einen Winkel von ϑ , die Ebenen der beiden äußeren Ringe einen Winkel von 2ϑ miteinander ein. Der Energieunterschied zwischen entspre-

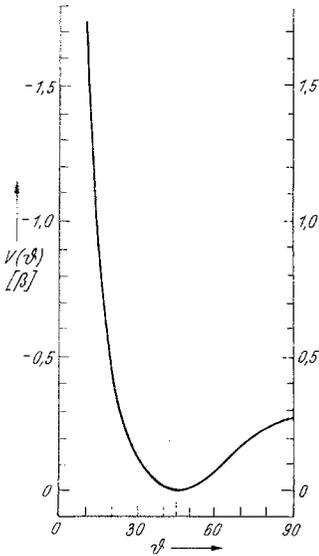
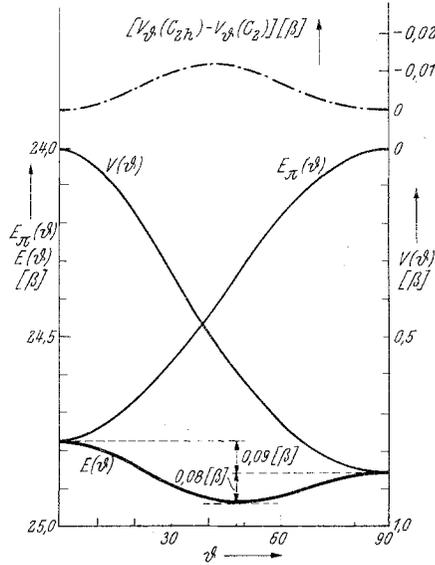


Abb. 4. Tetraphenylmethan

Abb. 5. *p*-Terphenyl

chenden C_{2h} - und C_2 -Konstellationen ist in Abb. 5 in überhöhtem Maßstab dargestellt. Wie zu erwarten, liegen bei einem bestimmten Winkel ϑ die C_2 -Konstellationen energetisch tiefer als die entsprechenden C_{2h} -Konstellationen. Wie beim Diphenyl (s. S. 27) ist $E(0)$ höher als $E(90)$. Das Energieminimum tritt bei 48° auf; experimentelle Vergleichsdaten stehen nicht zur Verfügung.

Triphenylmethylradikal (Abb. 6): Untersucht wurden nur die D_3 -Konstellationen, als Bezugskonstellation dient die coplanare D_{3h} -Konstellation. $E(\vartheta)$ zeigt bei $37,5^\circ$ ein Minimum, d. h. im Grundzustand sollen die Ebenen der Phenylringe um diesen Winkel gegen die Ebene des Methyl-C-Atoms (sp^2 -Hybrid) geneigt sein. Ein derartiger räumlicher Bau hat auf die Ladungsverteilung des ungepaarten π -Elektrons den folgenden Einfluß: Im coplanaren Radikal (D_{3h}) besitzt dieses π -Elektron am Methyl-C eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit⁸ von etwa 0,30 und an den o- und p-Positionen der Phenyl-

⁷ H. T. Sumsion und D. McLachlan, Acta Cryst. [Kopenhagen] **3**, 217 (1950).

⁸ C. A. Coulson und R. Daudel, „Dictionary of Values of Molecular Constants“, Vol. III, Part 2, S. 26f.

ringe eine solche von etwa 0,08. Bei vollständiger Entkoppelung (D_{3h} , $\vartheta = 90^\circ$) betragen diese Aufenthaltswahrscheinlichkeiten 1,00 bzw. 0,00 (Abb. 7). Für $\vartheta = 37,5^\circ$ sind die Werte: Methyl-C: etwa 0,40, o- und p-Positionen der Ringe: je etwa 0,07. Die für $\vartheta = 37,5^\circ$ zu erwartenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des ungepaarten π -Elektrons stehen in guter Übereinstimmung mit Elektronenresonanzspektren⁹ des Radikals.

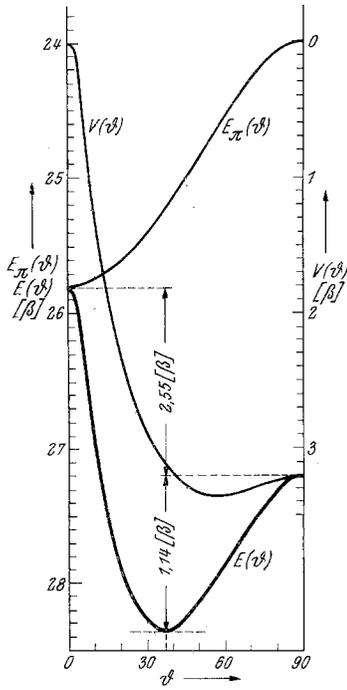


Abb. 6

Abb. 6. Triphenylmethylradikal: Energiekurven

III. Diskussion

Wie die Anwendungsbeispiele zeigen, ist die oben entwickelte Methode zur Berechnung der Isomerisierungspotentiale konjugierter Systeme trotz aller, zum Teil

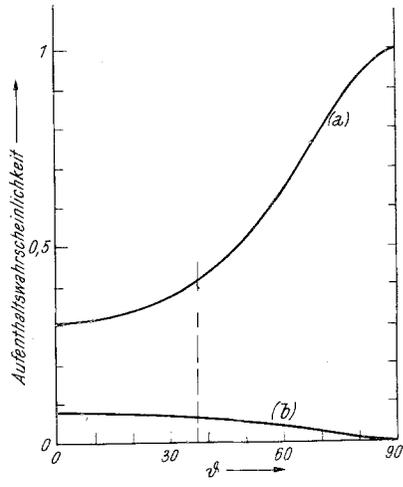


Abb. 7

Abb. 7. Triphenylmethylradikal: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten π -Elektrons (a) am Methyl-C, (b) an einer der o- oder p-Positionen der Ringe

drastischen Vereinfachungen und Näherungen durchaus geeignet, die bei konjugierten Systemen auftretenden stereochemischen Fragen in einfacher Weise zu behandeln. Sie besitzt etwa den gleichen Annäherungsgrad an die realen Gegebenheiten und erfordert etwa den gleichen Rechenaufwand wie die Hückelsche MO-Methode, mit welcher sie zu kombinieren wir von allen Anfang an geplant hatten. Wenn hier einerseits auf die vergrößernde Wirkung der durchgeführten Näherungen hingewiesen wird, muß andererseits festgestellt werden, daß diese Näherungen notwendig sind, soll die Methode sich für händisches Rechnen eignen. Bei der Verwendung elektronischer Rechanlagen läßt sie sich leicht verbessern, wenn man etwa $V(\vartheta)$

⁹ F. C. Adam und S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2057 (1958).

nach Gl. (5) berechnet und weiters die in Gl. (4) angegebenen Integrale nicht durch $(1/R_{JK})$ allein annähert. Eine derartige Verfeinerung der Methode ist z. Zt. im Gange; über ihr Ergebnis wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Einen Hinweis auf die Notwendigkeit, ähnliche Untersuchungen mit einer genaueren Methode zu wiederholen, geben die Energiediagramme des Diphenyls (Abb. 1) und des p-Terphenyls (Abb. 5). Wie bereits oben erwähnt, ist bei diesen beiden Verbindungen die einer vollkommen coplanaren Konstellation entsprechende Gesamtenergie $E(0)$ größer als die den entkoppelten Konstellationen entsprechende Gesamtenergie $E(90)$. Für $E(0) - E(90)$ errechnet sich beim Diphenyl $0,047 \beta \doteq 0,3$ kcal/mol, beim p-Terphenyl $0,09 \beta \doteq 0,6$ kcal/mol. Es ist sehr leicht möglich, daß die Reihung $E(0) > E(90)$ in diesen beiden Molekülen auf eine rechnerische Überbewertung der Abstoßung der o,o'-H-Atome zurückgeht. Sie könnte durch die Annäherung der Integrale der Gl. (4) durch $(1/R_{JK})$ verursacht werden, da die Abstände R_{JK} für o,o'-H-Atome im Diphenyl und p-Terphenyl beim Erreichen der coplanaren Lage extrem klein werden. Sollte aber die Reihung $E(0) > E(90)$ tatsächlich den realen Gegebenheiten entsprechen — in einem solchen Falle würde auch eine genauere Resultate liefernde Methode zu ihr führen —, würde dies bedeuten, daß in diesen beiden Molekülen die Konstellation mit vollständiger Entkopplung gegenüber der vollkommen coplanaren Konstellation energetisch begünstigt ist. Eine genügend stark angeregte Torsionsschwingung der Ringe müßte dann über einen entkoppelten Zwischenzustand führen und nicht über einen coplanaren, wie man unvoreingenommenerweise erwarten würde. Zur Abklärung dieser Frage steht zur Zeit kein geeignetes experimentelles Material zur Verfügung.

Einen Teil der numerischen Rechnungen haben die Herren *G. Derflinger* (Statistisches Institut der Universität Wien) und *A. Eitel* ausgeführt, denen ich auch an dieser Stelle für ihre unermüdliche und wertvolle Mitarbeit danke. Dem Vorstand des Statistischen Instituts der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeiten am Elektronencomputer Datatron.