

Theoretische Untersuchung der geometrischen Isomeren von Tetravinyläthylen (SCF—MO—CI-Berechnungen)

Von

J. Leška, D. Loos und P. Zahradník

Aus dem Institut für organische Chemie der Komenský-Universität
Bratislava, Tschechoslowakei

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1969; endgültige Fassung: 6. Februar 1970)

An Hand der Energieberechnungen wurden die besten Geometrien der Konformationen von Tetravinyläthylen im Grundzustand bestimmt. Durch den Vergleich der nach der PPP-Methode berechneten UV-Spektren der in Betracht kommenden Konformationen mit dem gemessenen Spektrum wurde die bevorzugte Konformation gefunden. Die Differenz zwischen dem berechneten Spektrum dieser Konformation und dem gemessenen Spektrum wird durch den im Triplettzustand verlaufenden Isomerisierungsvorgang erklärt.

Theoretical Study of the Geometrical Isomers of Tetravinylethylene (SCF—MO—CI-Calculations)

Best geometries of the conformations of tetravinylethylene in the ground state were determined by energy calculations. The most preferred conformation was then obtained by comparing the UV spectra—calculated by the PPP method—of the conformations considered with the measured UV spectra. Differences between calculated and measured spectra can be explained by an isomerization process occurring in the triplet state.

Tetravinyläthylen ist ein polyenischer Kohlenwasserstoff mit einem gekreuzten Mesomeriesystem und kann als erstes Glied einer homologen Reihe angesehen werden. Es ist deshalb vom theoretischen Standpunkt aus interessant, die Eigenschaften dieser Verbindung zu studieren.

Tetravinyläthylen wurde zum erstenmal von Skattebøl und Mitarb. hergestellt und seine Struktur gesichert¹. Man kann für die Verbindung mehrere geometrische Isomere erwarten und tatsächlich wurde mittels Ultrarotspektroskopie gezeigt, daß die Lösung eine Mischung von Konformeren enthält¹.

¹ L. Skattebøl, J. L. Charlton und P. de Mayo, Tetrahedron Letters **9166**, 2257.

Da die Ergebnisse der einfachen HMO-Berechnungen²⁻⁴ keine Informationen über die Eigenschaften der einzelnen geometrischen Isomeren geben, beschäftigen wir uns in der vorliegenden Abhandlung ausführlicher mit der Geometrie, der π -Elektronenstruktur, der Reaktivität und den UV-Spektren der einzelnen Konformationen. Das gemessene UV-Spektrum (in Äthanol) dessen Vergleich mit den berechneten Spektren etwas über die Anwesenheit einzelner Konformationen in der

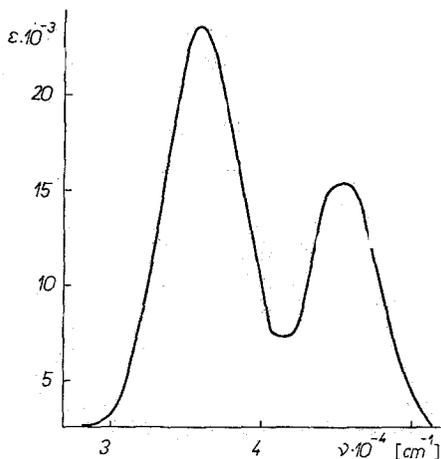


Abb. 1. UV-Spektrum des Tetravinyläthylens in Äthanol (gemessen von Skattebøl)

Lösung aussagt, ist in Abb. 1 dargestellt. Es besteht aus zwei intensiven Banden mit Maxima bei $35\,211\text{ cm}^{-1}$ ($4,37\text{ eV}$) und $44\,642\text{ cm}^{-1}$ ($5,53\text{ eV}$) und den ungefähren Oszillatorenstärken⁵ 0,67 bzw. 0,43. (Die Genauigkeit der Intensitätsmessungen ist jedoch wegen der Unstabilität der Verbindung beschränkt.)

Das Schema 1 zeigt alle denkbaren geometrischen Isomeren des Tetravinyläthylens mit ebener Struktur. Da in jeder ebenen Konformation kurze *Van der Waals*sche Berührungen von Wasserstoffatomen auftreten, welche eine ebene Struktur verhindern (in Schema 1 sind diese Wasserstoffatome mit Kreisen bezeichnet), führt die sterische Deformation zu nicht-ebenen Konformationen. Die Geometrie und die UV-Spektren aller dieser Formen werden in dieser Arbeit untersucht.

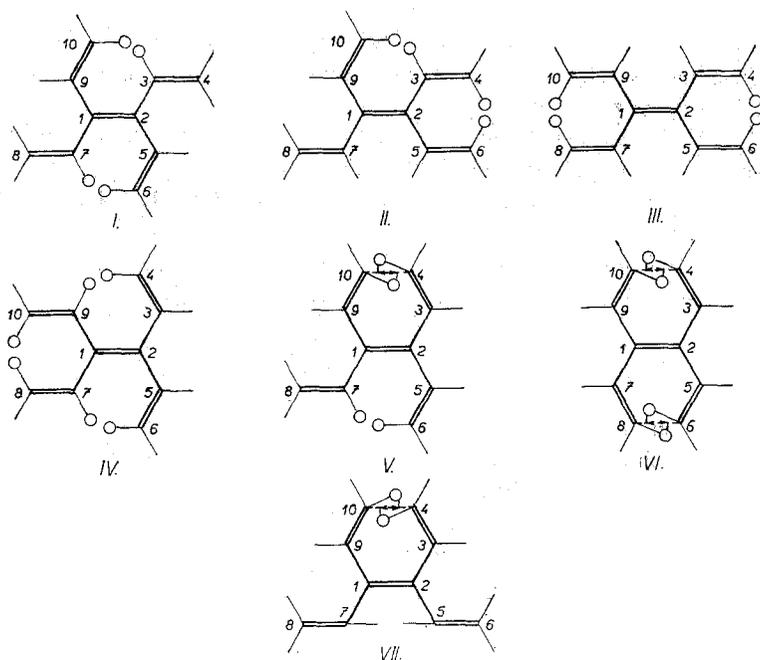
² M. Chowdhury, Proc. Nat. Inst. Sci. [India] **27** A, 27 (1961).

³ M. E. Dyatkina und K. Syrkin, Acta Physicochim. [UdSSR] **21**, 921 (1946).

⁴ Ya. K. Syrkin und M. Dyatkina, Acta Physicochim. [UdSSR] **21**, 641 (1946).

⁵ D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 (1952).

Schema 1



Berechnung der sterischen Deformation

Da bisher keine Angaben über die Bindungslängen vorliegen, wurden für die verschiedenen Bindungen in diesem Molekül folgende Werte angenommen: für C-1—C-2 1,401 Å, C-2—C-3 1,443 Å, C-3—C-4 1,343 Å und für C—H 1,06 Å. Für alle Valenzwinkel wurde der Wert 120° angenommen. Bei diesen Werten der C—H-Bindungslängen sind in ebenen Modellen die Berührungsabstände der betreffenden Wasserstoffatome ungefähr 0,7 Å. Dieser kurze Berührungsabstand verursacht eine Spannung im Molekül, die durch die Deformation der ebenen Konformationen behoben werden kann. Es erweist sich als richtig (wie auch Berechnungen an anderen Molekülen bestätigen⁶⁻⁹), daß die sterische Hinderung durch Rotation um C—C-Bindungen aufgehoben werden kann. Wie aus dem Schema 1 zu ersehen ist, können diese Bindungen „Einfach“- oder „Doppel“-bindungen sein. Da aber auch bei vorhandener Delokalisation die Rotation um Doppelbindungen viel schwerer als um

⁶ G. Favini und M. Simonetta, *Theoret. chim. Acta* **1**, 294 (1963).

⁷ R. Basu, *Theoret. chim. Acta* **2**, 215 (1964).

⁸ P. Lindner und O. Martensson, *Theoret. chim. Acta* **7**, 150 (1967).

⁹ G. Wettermak und P. Schor, *Theoret. chim. Acta* **9**, 57 (1967).

Einfachbindungen erfolgt, haben wir in allen Konformationen nur die Rotationen um Einfachbindungen in Betracht gezogen. Nur im Falle des Isomeren I haben wir auch die Rotationen um die Doppelbindungen berücksichtigt. Die Gesamtenergie E setzt sich dann aus folgenden Komponenten zusammen:

1. Die Abstoßungsenergie E_r der H-Atome, die einen kleineren Abstand haben, als der kleinste Berührungsabstand ist;

2. die π -Elektronenenergie E_π , die vom Winkel der Rotation um die Bindungen abhängt.

Die Abstoßungsenergie der sich berührenden Wasserstoffatome wurde nach der Formel von *Kitaygorodsky*¹⁰ berechnet:

$$E_r = -0.14 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + 3 \cdot 10^4 \exp \left(-\frac{r}{r_0} \right) \text{ kcal mol}^{-1},$$

worin r den wirklichen Abstand und r_0 den Berührungsabstand darstellen, welchen man durch Addition der *Van der Waalsschen* Atomradien erhält. Für Wasserstoffatome ergibt sich $r_0 = 2,4 \text{ \AA}$ ¹¹.

Die π -Elektronenenergie E_π wurde mit der *Hückelmethode* berechnet. Die Einheit β wurde durch den Vergleich des nach *Pople*¹² für die ebene Form des Isomeren I berechneten Wertes der π -Elektronenenergie (die Parameter siehe weiter unten) mit dem *Hückelwert*, der für das ebene Modell berechnet wurde, ermittelt. Für die Resonanzintegrale β' der verdrillten π -Bindungen wurde angesetzt^{13, 14}:

$$\beta' = \beta \cdot \frac{S'/(1 + S')}{S/(1 + S)}.$$

Die von den Atomabständen abhängigen Werte der Überlappungsintegrale S der 2 p_π -Orbitale der Kohlenstoffatome ($Z_{\text{eff}} = 3,24$) wurden Tabellen¹⁵ entnommen. S' wurde nach der Formel

$$S' = S \cos \vartheta$$

berechnet, worin ϑ den Winkel zwischen den Achsen der p-Orbitale bedeutet. Die so berechnete π -Elektronenenergie ist für alle Isomeren I bis VII stets gleich groß, sofern deren Konformationen bezüglich des absoluten Wertes der dihedralen (Rotations-)Winkel übereinstimmen.

¹⁰ A. J. *Kitaygorodsky*, *Tetrahedron* **14**, 230 (1961).

¹¹ L. *Pauling*, *The nature of the chemical bond*, S. 260, Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.) 1960.

¹² J. A. *Pople*, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1357 (1953).

¹³ M. *Simonetta* und S. *Winstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 18 (1954).

¹⁴ R. S. *Mulliken*, *J. Physic. Chem.* **56**, 295 (1952).

¹⁵ S. S. *Bacanov* und R. A. *Zvjagina*, *Integraly perekrivaniya*, tom 1, Novosibirsk 1966.

Die Gesamtenergie E der nicht-ebenen Konformation beträgt in dieser Näherung:

$$E = E_r + E_\pi.$$

Die Energie E wurde für verschiedene Kombinationen der Rotationswinkel berechnet, die im Intervall von 0° bis 50° in Schritten von je 5°

Tabelle 1. Rotationswinkel und Singulett-Anregungsenergien der Konformationen des Tetravinyläthylens

Konformation	Rotationswinkel $m-n^*$	Anregungsenergie [eV]	f
I	1-9: 30°	3,614	0,714
	2-5: -30°	5,464	1,181
	2-3: 10°		
	1-7: -10°		
Ia	1-9 (2-5): 30°	3,612	0,703
	2-3 (1-7): 10°	5,223	0,014
		5,453	1,134
II	2-3: 30°	3,634	0,931
	1-9: 20°	5,171	0,121
	2-5: -10°	5,392	0,758
III	1-9 (2-5): -20°	3,142	0,770
	2-3 (1-7): 15°	4,230	0,072
		5,026	0,313
		5,072	0,419
IIIa	1-9 (2-5): 20°	2,672	0,427
	2-3 (1-7): 15°	3,284	0,079
		4,854	0,824
		5,050	0,152
IV	1-9: 15°	3,135	0,072
	2-5: -20°	4,564	0,025
	2-3: 30°	5,593	1,036
	1-7: -30°		
IVa	1-9: 15°	3,138	0,076
	2-5: 20°	4,547	0,016
	2-3 (1-7): 30°	5,560	0,943
V	1-9: -20°	3,228	0,220
	2-5: -30°	4,921	0,255
	2-3: 20°	5,566	1,217
	1-7: -10°		

* $m-n$ bedeutet die Bindung C- m -C- n .

Fortsetzung (Tabelle 1).

Konfor- mation	Rotations- winkel $m-n$	Anregungs- energie [eV]	f
VI	1—9 (2—5): -20°	2,784	0,028
	2—3 (1—7): 20°	5,754	1,569
		5,868	0,029
VIa	1—9 (2—5): 20°	2,560	0,017
	2—3 (1—7): 20°	5,605	0,075
		5,896	1,498
VII	1—9 (2—3): 0°	2,609	0,169
	1—7: 20°	4,272	0,041
	2—5: -20°	4,730	0,652
		5,331	0,489
		5,906	1,242

geändert wurden. Aus den Energieminima folgen die besten Rotationswinkel der Isomeren. In Tab. 1 sind die Rotationswinkel um die betreffenden Bindungen, die durch die Zahlen der Kohlenstoffatome bezeichnet sind, angegeben. Das Zeichen + vor dem Wert des Winkels bedeutet, daß durch die Rotation um diesen Winkel das Kohlenstoffatom am Ende des Vinylrestes in Richtung der positiven z -Achse bewegt wird. Das Koordinatensystem wurde hierbei so gewählt, daß sein Ursprung in die Mitte der C-1—C-2-Bindung fällt, die ebene Konformation des Moleküls in der xy -Ebene liegt und die x -Achse mit der C-1—C-2-Bindung zusammenfällt (vgl. auch Abb. 3). Im Falle der Rotation um die Doppelbindung des Vinylrestes bedeutet das Zeichen +, daß das die *Van der Waals*-Berührung gebende Wasserstoffatom sich in der Richtung der positiven z -Achse bewegt. Das Zeichen — deutet die Bewegung der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome in entgegengesetzter Richtung an. Der Gleichgewichtsabstand der sich berührenden Wasserstoffatome ist etwas kleiner als 1,5 Å. In Abb. 2 ist die Energieänderung E in Abhängigkeit von den Rotationswinkeln α (um C-1—C-9 und C-2—C-5) und γ (um C-2—C-3 und C-1—C-7) des Isomeren I dargestellt. Bei allen Rotationen bleibt die C_{2v} -Symmetrie des Isomeren erhalten.

Die Bindungslängen C-1—C-2, C-2—C-3 und C-3—C-4 der stabilsten nicht-ebenen Konformation von I, die mittels der Beziehung von *Nishimoto* und *Forster*¹⁶ aus den SCF— p_{ij} -Werten berechnet wurden, sind folgende: 1,374, 1,455 und 1,349 Å. Bei anderen Konformationen und anderen Isomeren unterscheiden sich diese Bindungslängen von den angegebenen nur sehr wenig.

¹⁶ K. *Nishimoto* und L. S. *Forster*, Theoret. chim. Acta 3, 407 (1965).

Berechnung der UV-Spektren

Die *SCF*-Molekularorbitale wurden mit der „variable β approximation“ Modifikation¹⁶ der *Pariser—Parr—Pople-Methode*^{17, 12} berechnet. Die Resonanzintegrale β_{ij} wurden durch Iterationsverfahren nach der Formel von *Nishimoto* und *Forster*¹⁶ korrigiert:

$$\beta_{ij} = -2,04 - 0,51 p_{ij}$$

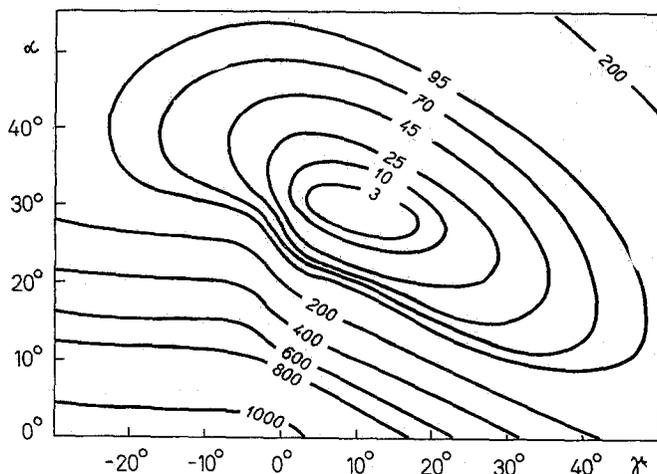


Abb. 2. Die Linien der Energie E in Abhängigkeit von den Rotationswinkeln α und γ der Konformation I. Die Werte der Energie E (in kcal mol⁻¹) sind um die Energie E der günstigsten Konformation des Isomeren I korrigiert

die Zweizentren-*Coulomb*-Integrale γ_{ij} aus der Formel von *Mataga* und *Nishimoto*¹⁸ gewonnen

$$\gamma_{ij} = 14,397 / (a + r_{ij}) \text{ [eV]},$$

worin r_{ij} die Abstände zwischen Atomen und $a = 1,294 \text{ \AA}$ bedeuten. Die Einzentren-*Coulomb*-Integrale γ_{ij} wurden aus dem Ionisationspotential $W_c = -11,16 \text{ eV}$ und der Elektroaffinität $A_c = 0,03 \text{ eV}$ des Kohlenstoffatoms nach der Formel $\gamma_{ij} = -W_i - A_i$ berechnet. Die Wechselwirkung mit den Wasserstoffatomen wurde vernachlässigt, die Durchdringungsintegrale wurden durch die Formel von *Pople*¹² approximiert. Die Werte α_i in den Hauptdiagonal-Matrixelementen wurden nach der Formel

$$\alpha_i = W_i - \sum_{j \neq i} n_j \gamma_{ij}$$

¹⁷ R. Pariser und R. C. Parr, J. Chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).

¹⁸ N. Mataga und K. Nishimoto, Z. physik. Chem. [N. F.] **13**, 140 (1957).

mit $n_j = 1$ berechnet. Die Koordinaten der Atome wurden auf Grund der oben angegebenen Bindungslängen und Valenzwinkel mittels Trigonometrie und analytischer Geometrie berechnet.

Die Konfigurationswechselwirkung umfaßt alle einfach angeregten Singulettzustände.

In Tab. 1 sind nur die Werte der Anregungsenergien der Singulettzustände angegeben, die einen von Null verschiedenen Wert der Intensität besitzen.

Tabelle 2. Anregungsenergien der Konformationen, die sich von dem geometrischen Isomeren I ableiten

Sterische Form	Rotationswinkel $m-n$	Anregungsenergie [eV]	f
Ib	ebene Form	3,391	0,676
		5,390	1,369
Ic	2—3 (1—7): 10°	3,614	0,714
	1—9 (2—5): 30°	5,464	1,181
	9—10 (5—6): 5°		
Id	2—3: 40°	3,873	0,624
	1—9: 25°	5,370	0,046
		5,561	0,852
Ie	2—3: 50°	3,375	0,444
	1—9: 20°	4,551	0,221
		5,124	0,025
		5,380	1,018
If	2—3: 60°	4,021	0,566
	1—9: 15°	5,409	0,039
		5,591	1,056
Ig	2—3: 70°	3,990	0,568
	1—9: 10°	5,230	0,073
		5,594	0,636
Ih	2—3: 80°	4,048	0,577
	1—9: 10°	5,186	0,037
Ii	2—3: 90°	5,600	0,545
	1—9: 0°	4,617	0,447
		5,670	0,046
		5,912	0,740

Die Rotationswinkel um die Bindungen 2—5, 1—7, 5—6 und 9—10 besitzen bei den Formen Id bis Ii die gleichen Werte, und zwar — 40°, — 10°, 5° und 0°.

In Tab. 2 sind die Rotationswinkel und die Singulett-Anregungsenergien der Konformationen von I angegeben, bei denen auch die Rotationen um die Doppelbindungen der Vinylreste in Betracht gezogen wurde. Ferner sind in dieser Tabelle die Anregungsenergien solcher sterischen Formen angegeben, die aus I durch die beliebige Rotationen um die Bindung C-2—C-3 entstehen. Solche Formen treten wahrscheinlich nach Photoanregung auf. Bei der Berechnung dieser Formen wurde

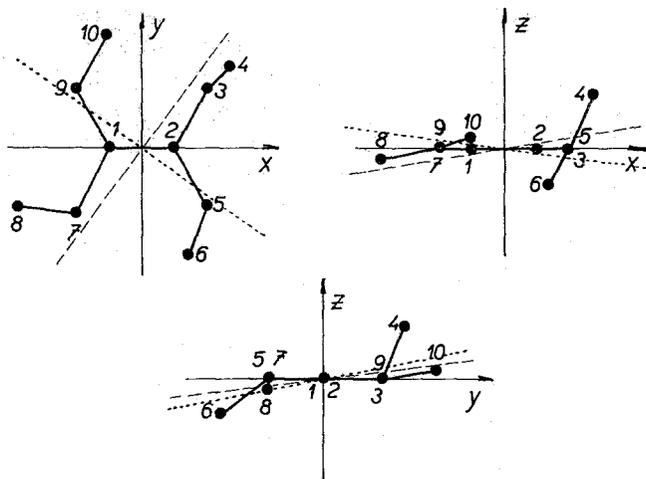


Abb. 3. Die Projektion auf die Koordinatenebenen xy , xz und yz der Übergangskonformation I_h , deren berechnetes Spektrum sich dem gemessenen am meisten nähert. Mit gestrichelten Linien sind die Projektionen der Polarisationsrichtungen dargestellt, die mit den intensivsten Übergängen verbunden sind (4,048 und 5,600 eV).

Der erste Übergang: [$Q_x = -1,052$, $Q_y = 0,707$, $Q_z = 0,144$ (Å)].

Der zweite Übergang: [$Q_x = 0,636$, $Q_y = 0,833$, $Q_z = 0,114$ (Å)]

angenommen, daß die Rotation um die Bindung C-1—C-9 sich so einstellt, daß der Berührungsabstand der Wasserstoffatome etwa 1,8 Å und der Rotationswinkel um die Bindung C-2—C-5 40° beträgt, die anderen Bindungen jedoch in ihren Gleichgewichtslagen bleiben. Rotationen dieser Art führen nach Überwindung einer Energiebarriere zum Isomeren V, das cyclisiert werden kann¹. In Abb. 3 sind die Projektionen jener sterischen Form von I auf die xy -, xz - und yz -Koordinatenebene dargestellt, deren berechnetes UV-Spektrum sich am meisten dem gemessenen Spektrum nähert. Die Abstoßungsenergie E_r schließt natürlich nicht die Differenzen ein, die durch Ladungsänderungen an den H-Atomen in verschiedenen elektronischen Anregungszuständen hervorgerufen sind, und E_r geht daher in die in Tab. 1 und 2 angegebenen Anregungsenergien nicht ein.

Reaktivität des Tetravinyläthylens

Die große Neigung zur Cyclisierung und Polymerisation¹ durch Lichteinwirkung drückt sich in den großen Werten der freien Valenz der endständigen Kohlenstoffatome der Vinylreste aus¹⁹. Wir haben aus diesem Grunde die Freie Valenz F , die Superdelokalisierbarkeiten S_r und Atom-Lokalisierungsenergien A_r für die radikalische Reaktion der nicht ebenen Strukturen berechnet. Die Werte dieser Reaktivitätsindices unterscheiden sich nur wenig für die verschiedenen sterischen Formen; deshalb seien hier nur die an den Kohlenstoffatomen C-2, C-3 und C-4 auftretenden Werte für die sterische Gleichgewichtsform von I (Tab. 1) angegeben: $F = 0,203, 0,398, 0,852$ (bei ebener Struktur¹⁹: $0,192, 0,400, 0,853$); $S_r = 1,253, 0,880, 1,636$; $A_r = 2,386, 2,457, 1,512$.

Diskussion

Aus dem Vergleich des gemessenen Spektrums mit den berechneten Spektren der einzelnen Konformationen geht hervor, daß wir bei unseren Betrachtungen zwei verschiedene Bedingungen unterscheiden müssen, in denen sich das Molekül des Tetravinyläthylens befinden kann. Erstens im Grundzustand bzw. Ruhezustand, wenn auf das Molekül keine energetischen Einflüsse wirken, und zweitens in dem Zustand, in dem das Molekül unter dem Einfluß des Lichtes oder unter Energieeinflüssen anderer Art steht. Es folgt schon aus der Art des Moleküls, welches ein nicht starres, sondern sehr bewegliches System vorstellt, daß feste Lagen der Atome, also eine definierte Form des Moleküls, nur im Ruhezustand, d. h. ohne Energiewirkung möglich sind, obwohl man annehmen muß, daß wegen der π -Elektronendelokalisation das Molekül jedenfalls eine bevorzugte Form anstrebt, wie es auch bei den Polyenen der Fall ist. In diesem Sinne haben die berechneten Rotationswinkel der sterisch deformierten Konformationen (Tab. 1) nur für den Ruhezustand Geltung. Tab. 1 zeigt, daß es elf verschiedene Gleichgewichtskonformationen gibt, die eine nicht-ebene Struktur haben. Dabei können die Endkohlenstoffe der Vinylreste oberhalb der Ebene der Grundlage angeordnet sein („Wannenform“), oder auf einer Hälfte des Moleküls ober und auf der zweiten unter der Ebene („Sesselform“), oder sie befinden sich abwechselnd über und unter der Ebene der Grundlage.

Wie aus den Werten der Anregungsenergien (Tab. 1) folgt, hat nur das UV-Spektrum der Konformation I die gleiche Struktur wie das gemessene, d. h. es besteht aus zwei ausgeprägten Banden. Das Spektrum der Konformation I a ist auch dem gemessenen ähnlich, wenn man berücksichtigt, daß eine der drei Banden eine sehr geringe Intensität hat.

¹⁹ C. A. Coulson und A. Streitwieser, Dictionary of π -Electron Calculations, Pergamon Press 1965.

Die Spektren aller anderen Konformationen unterscheiden sich wesentlich von dem gemessenen, besonders durch die Zahl der Banden. Bemerkenswert ist, daß bei den meisten Gleichgewichtskonformationen ein einziger Wert der Anregungsenergie vorliegt, der dem gemessenen Wert, 5,53 eV, sehr nahe liegt. Diesen Wert findet man auch bei der Gleichgewichtskonformation I. Dagegen unterscheidet sich der Wert der zweiten Anregungsenergie dieser Konformation (3,61 eV) von dem gemessenen (4,37 eV) wesentlich; ist auch die Reihenfolge der Intensitäten der Banden der Konformation I umgekehrt gegenüber der berechneten. Das Spektrum der Konformation I stimmt also mit dem berechneten nur in der Struktur überein, dagegen nicht in beiden Werten der Anregungsenergien und keinesfalls in den Intensitäten. Dies bedeutet, daß im Anregungszustand die Gleichgewichtskonformation I gestört wird. Die experimentelle Tatsache, daß das Tetravinyläthylen unter dem Einfluß von UV-Strahlung leicht cyclisiert wird, führt zu der Annahme, daß im Anregungszustand der Zweig des Vinylrestes mit den Kohlenstoffatomen C-3, C-4 umgedreht wird, und zwar um die Bindung C-2—C-3. Obwohl, entsprechend dem *Franck—Condon-Prinzip*, die Elektronenübergänge nicht mit einer Geometrieänderung verbunden sind und sie am wahrscheinlichsten als vertikale Anregungen verlaufen, ist bekannt, daß bei nicht-starrten Molekülen eine Isomerisierung durch UV-Strahlung hervorgerufen werden kann. Der erste Schritt des Isomerisierungsvorganges ist nach der Theorie^{20–23} die Anregung zu einem Singulettzustand S_x , der im zweiten Schritt in einen isoenergetischen oder quasi-isoenergetischen Triplettzustand T_y übergeht. Wenn eine Durchdringung der Potentialfläche des im Zustand T_y sich befindenden Isomeren mit der Potentialfläche des Grundzustandes S_0 des anderen Isomeren möglich ist, kann das erste Isomere strahlungslos in das zweite übergehen. Da experimentelle Angaben über das Tetravinyläthylen fehlen, können wir uns bei der Interpretation seines gemessenen Spektrums nur auf die existierende Theorie stützen. Wir können also annehmen, daß der beschriebene Übergang des Isomeren I in das Isomere V durch die Umdrehung des Zweiges des betreffenden Vinylrestes entsprechend der erwähnten Theorie verlaufen kann. In der bei der Messung durchstrahlten Lösung wird sich dann die Übergangskonforma-

²⁰ J. Saltiel, E. D. Megarity und K. G. Kneipp, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2336 (1966).

²¹ D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, J. Physic. Chem. **66**, 2486 (1962).

²² G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Covan, R. C. Connsell, V. Vogt und C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3197 (1964).

²³ P. Borell und H. H. Greenwood, Proc. Roy. Soc. [London] A **298**, 453 (1967).

tion kumulieren, die dem gekreuzten Zwischensystem energetisch am günstigsten sein wird. Wir nehmen weiter an, daß der Übergang durch das Singulett S_x und das Triplett T_y zu der relativ stabilsten Übergangskonformation sehr schnell verläuft und daß diese relativ stabilste Übergangskonformation eine Singulettanregung aufweist, die ihrer Geometrie entspricht. Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, nähert sich das Spektrum der sterischen Übergangsform I h mit dem Rotationswinkel 80° um die Bindung C-2—C-3 dem gemessenen am meisten, und zwar nicht nur in den Werten der Übergangsenergien, sondern auch in der Reihenfolge der Intensitäten. Bei dieser Übergangskonformation ist jedoch noch die dritte Bande vorhanden. Die Intensität dieser Bande ist aber sehr klein, sie kann deshalb im gemessenen Spektrum durch die benachbarte intensive Bande überdeckt werden. Diese gute Übereinstimmung des berechneten Spektrums der Übergangsform I h mit dem gemessenen bedeutet allerdings, daß diese Form bzw. andere Formen mit sehr ähnlichen Werten der Rotationswinkel in der bestrahlten Lösung bei der Messung des Spektrums unter allen möglichen Konformationen am häufigsten ist. Aus der Wechselwirkungswellenfunktion geht hervor, daß die erste Bande (langwelligere) überwiegend durch den Übergang $5 \rightarrow 6$ mit dem Gewicht 98% bestimmt ist. Diese Bande ist also eine reine 1L_a -Bande. Dies bestätigt auch die große Empfindlichkeit dieser Bande gegenüber Strukturänderungen. Die zweite intensive Bande ist überwiegend durch die Kombination der Übergänge $5 \rightarrow 7$ und $4 \rightarrow 6$ bestimmt, mit den Gewichtswerten 47% für die beiden Übergänge. Aus Abb. 3 folgt, daß die Richtungen der Übergangsmomente, die mit diesen zwei intensiven Banden verbunden sind, sehr gut dem gekreuzten π -System entsprechen.

Herrn L. Skattebøl vom Union Carbide Research Institute in Tarrytown sind wir für die Überlassung des gemessenen Spektrums sehr zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir Frl. E. Jablonská für technische Hilfe. Die Berechnungen wurden in den Rechenzentren der Slowakischen Akademie der Wissenschaften und des Slowakischen Nationalrates auf den Rechenmaschinen GIER und IBM 7040 durchgeführt. Für die Ausführung der Berechnungen danken wir Frau Dr. E. Kohútová und Herrn Dr. P. Trgala.