

Quantenchemische Untersuchung der Reaktionsfähigkeit von π -Elektronen-Systemen im angeregten Singulett- und Triplettzustand

III. Elektronenstruktur der Aminoderivate einiger stickstoffhaltiger Heterozyklen im angeregten Singulett- und Triplettzustand

N. TYUTYULKOV und G. HIEBAUM

Organisch-chemisches Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Eingegangen am 9. Dezember 1968

Study of the Reactivity of π -Electron Systems in Excited Singlet and Triplet States

III. Electronic Structure of Aminoderivatives of N-containing Heterocycles in Excited Singlet and Triplet States

The spectra and charge distribution in the ground and excited states of a series of aminoderivatives of heterocycles containing nitrogen-atoms have been studied by the CI-method. It is shown that excitation of the molecule is accompanied by considerable charge transfer from the amino nitrogen atom to the heterocycle. This transfer is particularly pronounced in the fluorescence state. The electric moments calculated assuming $\sigma - \pi$ separation are in very good agreement with experimental data.

An Hand der Methode der Konfigurationswechselwirkung werden die Spektren und die Ladungsdichteverteilung der Aminoderivate einiger stickstoffhaltiger Heterozyklen im Grund- und im angeregten Zustand untersucht. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Anregung des Moleküls mit einer wesentlichen Ladungsübertragung vom Stickstoffatom der Aminogruppe zum N-haltigen Ring verbunden ist. Die auf Grund der $\sigma - \pi$ -Separation berechneten Dipolmomente, stimmen mit den experimentellen Daten gut überein.

Au moyen de la méthode d'interaction de configuration, on a étudié les spectres et la distribution de la densité électronique dans un certain nombre d'amino-dérivés de hétérocycles azotés dans l'état fondamental et excité. Les études effectives montrent que l'excitation de la molécule provoque un transfert important de la charge électronique de l'atome d'azote extracyclique vers l'hétéroatome dans le cycle; ce transfert est particulièrement important dans l'état fluorescent. Les moments dipolaires calculés sur la base de la séparation $\sigma - \pi$, sont en très bon accord avec les données expérimentales.

Die experimentellen [3, 6, 8, 17] und theoretischen [16] Untersuchungen über die Elektronenstruktur von aromatischen Aminen und stickstoffhaltigen Heterozyklen (Azinen) zeigen, daß die Elektronenanregung dieser Moleküle mit einer beträchtlichen intramolekularen Ladungsübertragung verbunden ist. Bei den Aminen ist diese Übertragung bedeutend und verursacht eine große Verminderung ihrer Basizität. Bei den Azinen hingegen ist die Anregung von einer Zunahme der Elektronendichte des Stickstoffatoms begleitet, was zur Erhöhung der Basizität führt.

Es ist von Interesse, die Elektronenstruktur und intramolekulare Ladungsübertragung bei Aminoderivaten von Azinen zu untersuchen, in denen also Stickstoffatome verschiedener Valenzzustände vorhanden sind: $p^2(sp^2)^3$ bei den Aminen und s^2p^3 bei den Azinen. In der vorliegenden Arbeit werden folgende Verbindungen dieser Gruppe behandelt: 2-Aminopyridin(I), 3-Aminopyridin(II), 4-Aminopyridin(III), 2-Aminochinolin(IV), 3-Aminochinolin(V), 4-Aminochinolin(VI), 5-Aminochinolin(VII), 6-Aminochinolin(VIII), 7-Aminochinolin(IX), 8-Aminochinolin(X), 1-Aminoisochinolin(XI), 3-Aminoisochinolin(XII), 4-Aminoisochinolin(XIII), 5-Aminoisochinolin(XIV), 6-Aminoisochinolin(XV), 7-Aminoisochinolin(XVI), 8-Aminoisochinolin(XVII). Die Koordinatensysteme sowie die Numerierung der Atome für Pyridin, Chinolin und Isochinolin sind in Abb. 1 angegeben.

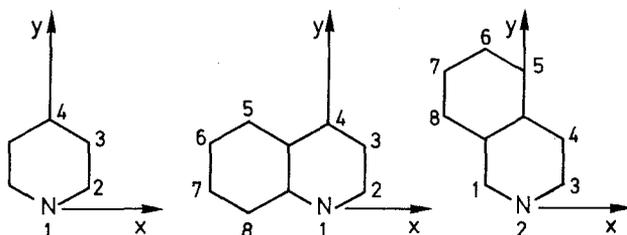


Abb. 1

Unsere Untersuchungen beabsichtigen auch, die Veränderungen anderer Eigenschaften des angeregten Moleküls, z. B. der Dipolmomente, zu studieren. Es sollte auch der Einfluß der Basisfunktionen (Hückel- und SCF-MOs) auf die mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung erhaltenen Resultate geklärt werden.

Das Rechenverfahren

Wie in früheren Untersuchungen [16], benutzten wir die Methode der begrenzten Konfigurationenwechselwirkung in der Pariser-Parr-Pople-Näherung (unter Einschluß aller einfach angeregten Singulett- bzw. Triplettzustände). Die Berechnungen wurden mit folgenden Parametern ausgeführt: $\beta_{CC}^{core} = -2,388$ eV und für Ringstickstoff $\beta_{CN}^{core} = -2,576$ eV. Für die Differenz der Ionisierungsenergien des einfach ionisierten Stickstoffatoms (I_N) und des Kohlenstoffatoms in seinem Valenzzustand (I_C) wurde, wie bei den Azinen in unserer ersten Mitteilung [16], der Wert $\delta\omega_N = I_N - I_C = -2,89$ eV verwendet. Die optimalen, durch Variation bestimmten Werte für die Parameter des Stickstoffatoms der Aminogruppe sind: $\beta_{CN}^{core} = -2,35$ eV und $\delta\omega_N = -10,5$ eV. Sie unterscheiden sich nicht wesentlich von den früher von uns [16] und Klessinger [7] bei der Untersuchung von Aminen benutzten Werten. Die geometrischen Parameter waren: für den Pyridinring 1,36 Å, 1,39 Å, 1,39 Å (wie in der Arbeit von Pariser und Parr [12]), für die ankondensierten Benzolringe regelmäßige Sechsecke mit 1,39 Å Seitenlänge und für den C-NH₂-Bindungsabstand 1,43 Å. Außer SCF-MOs (mit den oben angeführten Parametern) wurden auch Hückel-MOs mit den folgenden

Parametern:

$$\alpha_N = \alpha_C + 0,5 \beta_{CC}, \quad \beta_{CN} = \frac{\beta_{CN}^{\text{core}}}{\beta_{CC}^{\text{core}}}, \quad \beta_{CC} = 1,08 \beta_{CC},$$

$$\alpha_N = \alpha_C + 1,5 \beta_{CC}, \quad \beta_{CN} = \frac{\beta_{CN}^{\text{core}}}{\beta_{CC}^{\text{core}}}, \quad \beta_{CC} = 0,98 \beta_{CC}.$$

verwendet. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung wurden in der Näherung von Mataga-Nishimoto [10] mit folgenden Werten der Parameter berechnet:

$$\gamma_{\mu\nu}^{CC} = \frac{14,399}{1,328 + R_{\mu\nu}} \text{ eV}; \quad \gamma_{\mu\nu}^{CN} = \gamma_{\mu\nu}^{CN} = \frac{14,399}{1,212 + R_{\mu\nu}} \text{ eV}.$$

Spektren

In den Abb. 2–4 sind die experimentell bestimmten Absorptionsspektren von 2-Aminopyridin [4], 3-Aminopyridin [4], 4-Aminopyridin [4], 2-Aminoquinolin [1], 4-Aminoquinolin [5], 8-Aminoquinolin [1], 5-Aminoquinolin [5] und 6-Aminoquinolin [5] wiedergegeben.

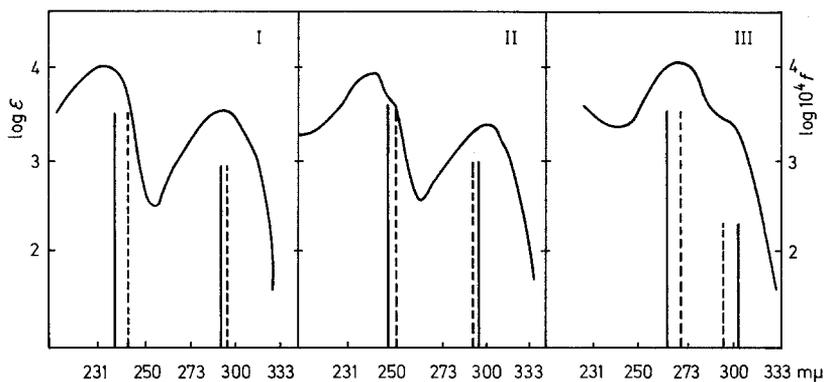


Abb. 2. Spektren von 2-Aminopyridin (I), 3-Aminopyridin (II) und 4-Aminopyridin (III)

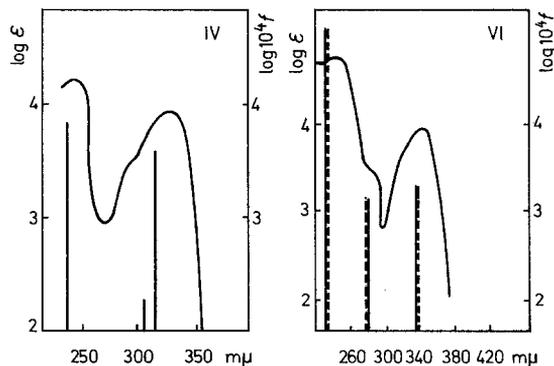


Abb. 3. Spektren von 2-Aminoquinolin (IV) und 4-Aminoquinolin (VI)

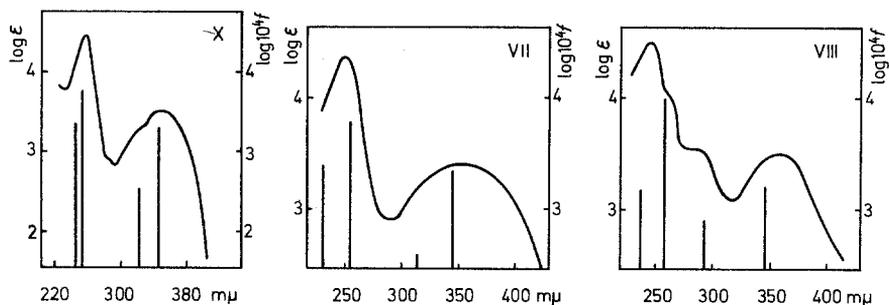


Abb. 4. Spektren von 8-Aminochinolin (X), 5-Aminochinolin (VII) und 6-Aminochinolin

Die berechneten Energien der Übergänge sind mit Geraden bezeichnet, deren Länge gleich $\log 10^4 f$ ist (f ist die berechnete Oszillatorenstärke). Die punktierten Linien bezeichnen die mit Hückel-MOs erzielten Ergebnisse. Für die übrigen Verbindungen sind nur die Energien der längstwelligsten Singulettübergänge angegeben (Tab. 1). Aus den Abbildungen und der Tabelle geht eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und die experimentell bestimmten Energien der Übergänge sowie eine gute Beschreibung des quantitativen Verlaufs der

Tabelle 1. *Energien der längstwelligsten Singulettübergänge*

| Verbindung | $E_{\text{ber.}}^V$ | $E_{\text{exp.}}^V$ | $f_{\text{ber.}}$ |
|------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| V [15] | 3,564 | 3,540 | 0,181 |
| | 4,342 | 4,435 | 0,082 |
| | 5,070 | 5,125 | 1,022 |
| IX [15] | 3,576 | 3,540 | 0,358 |
| | 4,302 | 4,435 | 0,201 |
| | 5,130 | 5,000 | 0,815 |
| XI [15] | 3,821 | 3,760 | 0,255 |
| | 4,040 | 4,135 | 0,225 |
| | 5,306 | 5,170 | 0,405 |
| XII [11] | 3,530 | 3,515 | 0,140 |
| | 4,285 | 4,470 | 0,227 |
| | 5,133 | 5,372 | 0,464 |
| XIII [15] | 3,676 | 3,649 | 0,351 |
| | 3,874 | — | 0,103 |
| | 5,095 | 5,065 | 0,336 |
| XIV [15] | 3,671 | 3,704 | 0,282 |
| | 3,885 | — | 0,165 |
| | 5,214 | 5,170 | 0,401 |
| XV [11] | 3,698 | 3,805 | 0,103 |
| | 4,198 | 4,080 | 0,158 |
| | 5,085 | 5,190 | 1,497 |
| XVI [9] | 3,540 | 3,436 | 0,139 |
| | 4,338 | 4,371 | 0,204 |
| | 5,077 | 5,220 | 0,804 |
| XVII [11] | 3,701 | 3,597 | 0,330 |
| | 3,946 | 4,040 | 0,097 |
| | 5,181 | 5,534 | 0,288 |

Spektralkurven hervor. Es ist bemerkenswert, daß mit SCF-MOs und mit Hückel-MOs praktisch übereinstimmende Resultate erzielt werden. Aus Mangel an experimentellen Daten kann man keinen Vergleich der berechneten mit den experimentell gefundenen Energien der Triplettübergänge vornehmen.

Elektronendichten

Tab. 2 enthält die berechneten Energien der längstwelligsten Singulett- (ΔE^V) und Triplettübergänge (ΔE^T), die berechneten Oszillatorstärken (f), die Elektronendichten der Stickstoffatome im Grundzustand (q_N^0 und q_N^0) und deren Veränderungen bei Anregung: $\Delta q_N^{V(T)} = q_N^{V(T)} - q_N^0$ bzw. $\Delta q_N^{V(T)} = q_N^{V(T)} - q_N^0$, berechnet mit Basis-SCF-MOs. Die Tabelle zeigt, daß die Anregung des Moleküls bis zum Phosphoreszenz- bzw. Fluoreszenzzustand mit einer wesentlichen Abnahme der Elektronenladung des N-Atoms der Aminogruppe verknüpft ist. Diese Abnahme ist im Fluoreszenzzustand stärker ausgeprägt. Die Aminogruppe der untersuchten Verbindungen weist dasselbe Verhalten auf, wie es bei den aromatischen Aminen der Fall ist, d. h. die Anregung führt ebenfalls zu einer bedeutenden Abnahme der Ladung des Stickstoffatoms [16].

Tabelle 2. Ergebnisse für 1. Singulett-1. Triplettübergang. Elektronendichte am Stickstoff und Oszillatorstärken

| Verbindung | Grundzustand | | Fluoreszenzzustand | | | | Phosphoreszenzzustand | | |
|------------|--------------|---------|--------------------|-------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| | q_N^0 | q_N^0 | ΔE^V | f | Δq_N^V | Δq_N^V | ΔE^T | Δq_N^T | Δq_N^T |
| I | 1,244 | 1,790 | 4,313 | 0,119 | 0,095 | -0,319 | 2,754 | -0,047 | -0,190 |
| II | 1,160 | 1,809 | 4,206 | 0,114 | 0,175 | -0,359 | 2,661 | 0,044 | -0,226 |
| III | 1,211 | 1,795 | 4,493 | 0,027 | -0,104 | -0,288 | 2,777 | -0,018 | -0,226 |
| IV | 1,272 | 1,779 | 3,718 | 0,193 | -0,019 | -0,236 | 1,988 | -0,082 | -0,057 |
| V | 1,165 | 1,805 | 3,564 | 0,181 | 0,133 | -0,314 | 1,801 | 0,037 | -0,121 |
| VI | 1,228 | 1,770 | 3,975 | 0,389 | -0,078 | -0,274 | 1,868 | -0,061 | -0,107 |
| VII | 1,179 | 1,785 | 3,591 | 0,260 | 0,164 | -0,291 | 1,759 | 0,005 | -0,132 |
| VIII | 1,172 | 1,800 | 3,526 | 0,185 | 0,111 | -0,296 | 1,814 | 0,021 | -0,113 |
| IX | 1,187 | 1,807 | 3,576 | 0,176 | 0,068 | -0,294 | 1,915 | -0,024 | -0,082 |
| X | 1,183 | 1,783 | 3,562 | 0,271 | 0,196 | -0,307 | 1,680 | 0,049 | -0,143 |
| XI | 1,264 | 1,766 | 3,821 | 0,255 | 0,008 | -0,200 | 1,844 | -0,062 | -0,091 |
| XII | 1,224 | 1,792 | 3,530 | 0,140 | 0,102 | -0,284 | 1,763 | 0,042 | -0,085 |
| XIII | 1,156 | 1,789 | 3,676 | 0,351 | 0,077 | -0,282 | 1,695 | 0,028 | -0,119 |
| XIV | 1,169 | 1,786 | 3,681 | 0,282 | 0,117 | -0,266 | 1,701 | 0,023 | -0,127 |
| XV | 1,184 | 1,797 | 3,698 | 0,103 | -0,043 | -0,291 | 1,875 | -0,017 | -0,081 |
| XVI | 1,169 | 1,803 | 3,540 | 0,139 | 0,092 | -0,285 | 1,808 | 0,016 | -0,092 |
| XVII | 1,184 | 1,781 | 3,701 | 0,330 | 0,109 | -0,249 | 1,762 | -0,009 | -0,115 |

Im ersten Singulettzustand führt die Anregung in der Regel, ebenfalls wie bei den Azinen, zur Zunahme der Elektronenladung des Stickstoffatoms im Ring ($\Delta q_N^V \sim 0,1$), doch ist die Veränderung im ersten Triplettzustand sehr gering und verläuft nicht in ein und derselben Richtung. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Struktur und dem Vorzeichen von Δq_N^V . Es ist dabei sehr wichtig, daß der Übergang der Ladung zum Stickstoffatom des Ringes im Fluoreszenzzustand, der seiner Struktur nach sich vom Grundzustand mehr als der Phosphoreszenzzustand unterscheidet, wesentlich ist.

Die Resultate für die Veränderung der Ladung bei Anregung sind qualitativ dieselben, wenn Hückel-MOs als Basisfunktionen benutzt werden. (Dies ist aus Abb. 5 ersichtlich.)

Die Anregung des Moleküls in höhere Singulett- und Triplettzustände ist stets mit einer Abnahme der Elektronenladung des Stickstoffatoms der Aminogruppe verbunden, während die Veränderung der Ladung des Ringstickstoffatoms nicht in einer Richtung verläuft.

Die Anregung des Moleküls ist auch von Veränderung der Elektronenladung der Kohlenstoffatome und der Bindungsordnungen begleitet.

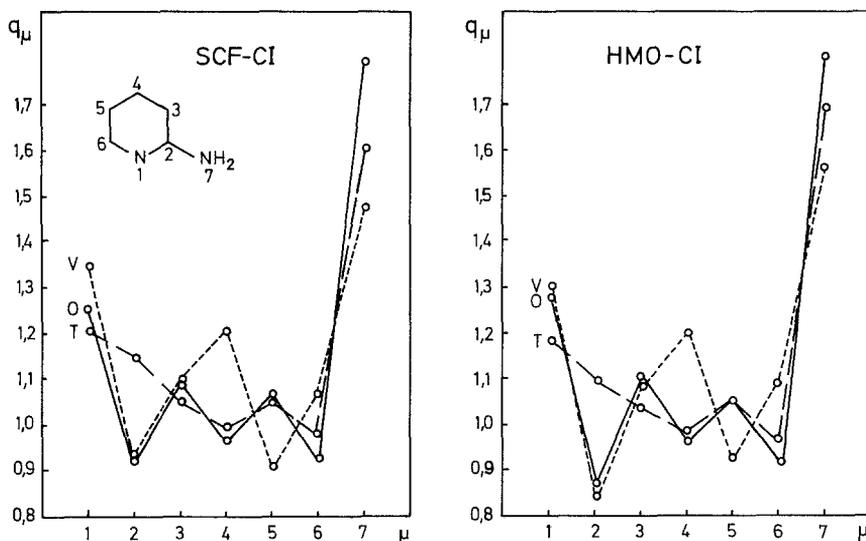


Abb. 5. Ladungsdichteverteilung von 2-Aminopyridin im Grundzustand-(0) sowie im Fluoreszenz-(V) und Phosphoreszenz-(T)-Zustand

Abb. 5 gibt die Veränderung der Elektronenladung der Atome von 2-Aminopyridin wieder. Um den Einfluß der Basis-MOs auf die Resultate für die Elektronendichten zu überprüfen, führten wir die Berechnungen sowohl mit SCF- als auch mit Hückel-MOs aus. Aus den Abbildungen geht hervor, daß beide Arten von Basis-MOs qualitativ gleiche Ergebnisse liefern.

Die Änderung der Ladungen der Kohlenstoffatome und der Bindungsordnungen bei den höheren angeregten Singulett- und Triplettzuständen unterliegt keiner Regelmäßigkeit.

Dipolmomente

Da wir über keine experimentelle Daten bezüglich der π -Elektronenkomponenten der Dipolmomente der untersuchten Verbindungen verfügten, verglichen wir die berechneten Werte mit den experimentell gefundenen Daten über das gesamte Dipolmoment, indem wir von der Annahme ausgingen, daß das gesamte Dipolmoment (μ) eine Vektorsumme der π -Komponente (μ_π) und σ -Komponente

(μ_σ) darstellt:

$$\mu = \mu_\pi + \mu_\sigma.$$

Die π -Elektronenkomponenten des Dipolmomentes im Grund- und angeregten Zustand wurden nach folgender Formel berechnet:

$$\mu_\pi = 4,8 \sum_v (q_v - z_v) r_v \quad (\text{gemessen in } D).$$

Hier bezeichnen: q_v , die an Hand der SCF-CI-Methode berechneten Elektronenladung des v -ten Atoms; ($z_C = 1, z_N = 1, z_{N'} = 2$); r_v , den Radiusvektor des v -ten Atoms.

Die Orientierung der drei Arten von Molekülen ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die σ -Komponente der Dipolmomente berechneten wir als eine Vektorsumme der Dipolmomente der Bindungen, deren Werte den Tabellen in der Monographie von J. W. Smith [13] entnommen wurden. Das der Arbeit von Smith über Anilin [14] entnommene σ -Elektronendipolmoment der NH_2 -Gruppe wurde als für alle Verbindungen gleich angenommen. Wegen der planaren Struktur der untersuchten Systeme wurde die Komponente des π -Elektronen-Dipolmomentes längs Achse z als $\mu_{\pi z} = 0$ angesehen, die σ -Komponente längs Achse z hingegen als gleich $1,15 D$ für alle Verbindungen (wie beim Anilin [14]).

Tabelle 3. Dipolmomente und ihre Komponenten

| Ver- bindung | Grundzustand | | | | | | Fluoreszenzzustand | | | | |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|----------------|----------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| | $\mu_{\text{ber.}}^0$ | $\mu_{\text{exp.}}^0$ | μ_x^0 | μ_y^0 | $\mu_{x\pi}^0$ | $\mu_{y\pi}^0$ | $\mu_{\text{ber.}}^v$ | μ_x^v | μ_y^v | $\mu_{\pi x}^v$ | $\mu_{\pi y}^v$ |
| I | 1,98 | 2,08 | -1,48 | -0,65 | -2,19 | 0,59 | 5,35 | -5,02 | 1,45 | -5,73 | 2,69 |
| II | 2,96 | 3,11 | -1,40 | -2,34 | -2,11 | -1,90 | 7,22 | -5,58 | -4,43 | -6,29 | -3,99 |
| III | 3,49 | 3,90 | 0 | -3,29 | 0 | -3,25 | 7,46 | 0 | -7,37 | 0 | -7,37 |
| IV | 2,72 | 2,33 | -2,23 | -1,06 | -2,94 | 0,18 | 5,92 | -5,56 | 1,66 | -6,27 | 2,90 |
| V | 3,13 | 3,04 | -2,02 | -2,09 | -2,73 | -1,65 | 8,76 | -7,03 | -5,10 | -7,74 | -4,66 |
| VI | 3,91 | 3,99 | -0,31 | -3,72 | -0,31 | -3,69 | 8,79 | -5,06 | -7,10 | -5,06 | -7,07 |
| VII | 3,77 | 3,56 | 0,12 | -3,59 | 0,12 | -3,56 | 10,65 | 8,18 | -6,72 | 8,18 | -6,69 |
| VIII | 3,07 | 3,24 | 1,97 | -2,05 | 2,68 | -1,61 | 9,83 | 8,38 | -5,01 | 9,09 | -4,57 |
| IX | 2,47 | 2,66 | 1,82 | -1,22 | 2,53 | 0,02 | 8,50 | 8,09 | 2,34 | 8,80 | 3,58 |
| X | 1,20 | 1,11 | 0,13 | 0,31 | 0,13 | 1,96 | 9,23 | 8,05 | 4,36 | 8,05 | 6,01 |
| XI | 2,29 | — | 1,95 | -0,34 | 2,66 | 0,90 | 4,84 | 0,66 | 4,65 | 1,37 | 5,89 |
| XII | 1,61 | — | -1,12 | -0,10 | -1,83 | 1,14 | 7,52 | -6,87 | 2,83 | -7,58 | 4,07 |
| XIII | 3,06 | — | -1,49 | -2,41 | -2,20 | -1,97 | 8,76 | -8,37 | -2,33 | -9,08 | -1,89 |
| XIV | 3,24 | — | -1,26 | -2,76 | -1,97 | -2,32 | 9,89 | -1,23 | -9,75 | -1,94 | -9,31 |
| XV | 3,90 | — | 0,96 | -3,60 | 0,96 | -3,57 | 10,18 | 0,54 | -10,10 | 0,54 | -10,07 |
| XVI | 3,72 | — | 1,72 | -3,09 | 2,43 | -2,65 | 9,24 | 6,98 | -5,95 | 7,69 | -5,51 |
| XVII | 2,98 | — | 2,19 | -1,66 | 2,89 | -0,42 | 8,89 | 7,38 | -4,83 | 8,09 | -3,59 |

In Tab. 3 sind folgende Daten über die Dipolmomente angegeben: die experimentell bestimmten Werte für das gesamte Dipolmoment ($\mu_{\text{exp.}}^0$) [2], das berechnete gesamte Dipolmoment im Grund- ($\mu_{\text{ber.}}^0$) und Fluoreszenzzustand ($\mu_{\text{ber.}}^v$) sowie dessen Komponenten längs Achsen X und Y ($\mu_x^0, \mu_y^0, \mu_x^v, \mu_y^v$) und berechneten Komponenten des π -Elektronen-Dipolmoments längs Achsen X und Y ($\mu_{\pi x}^0, \mu_{\pi y}^0, \mu_{\pi x}^v, \mu_{\pi y}^v$). Aus der Tabelle ist eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten des gesamten Dipol-

moments ersichtlich, was die Annahme von der Verteilung des gesamten Dipolmoments auf σ - und π -Komponenten unterstützt. Die Anregung des Moleküls ist von einer beträchtlichen Veränderung des Wertes und der Richtung des Dipolmomentes begleitet.

In Tab. 4 sind die berechneten Absolutwerte für die π -Komponenten der Dipolmomente im Grundzustand (μ_{π}^0) wiedergegeben sowie das Verhältnis zwischen dem Absolutwert der π -Komponente des Dipolmoments im Fluoreszenz- (μ_{π}^v/μ_{π}^0) und Phosphoreszenzzustand (μ_{π}^T/μ_{π}^0) und dem Dipolmoment im Grundzustand.

Tabelle 4. π -Komponenten der Dipolmomente

| Verbindung | μ_{π}^0 | μ_{π}^v/μ_{π}^0 | μ_{π}^T/μ_{π}^0 |
|------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| I | 2,27 | 2,78 | 1,73 |
| II | 2,85 | 2,62 | 1,85 |
| III | 3,25 | 2,26 | 1,61 |
| IV | 2,97 | 2,33 | 1,03 |
| V | 3,22 | 2,83 | 1,51 |
| VI | 3,72 | 2,34 | 1,13 |
| VII | 3,57 | 2,96 | 1,29 |
| VIII | 3,11 | 3,26 | 1,69 |
| IX | 2,55 | 3,73 | 1,58 |
| X | 1,97 | 5,10 | 1,95 |
| XI | 2,84 | 2,14 | 0,98 |
| XII | 2,14 | 3,99 | 1,93 |
| XIII | 2,94 | 3,14 | 1,46 |
| XIV | 3,05 | 3,12 | 1,52 |
| XV | 3,72 | 2,72 | 1,31 |
| XVI | 3,60 | 2,63 | 1,24 |
| XVII | 2,90 | 3,05 | 1,27 |

Die Ergebnisse entsprechen einer Regel, wonach:

$$\mu_{\pi}^0 < \mu_{\pi}^T < \mu_{\pi}^v.$$

In den höheren angeregten Zuständen unterscheidet sich das Dipolmoment ebenfalls wesentlich vom Dipolmoment im Grundzustand jedoch ohne bestimmte Regelmäßigkeiten aufzuweisen.

Die Verfasser erachten es für ihre angenehme Pflicht an dieser Stelle Herrn Prof. A. Weller aus dem Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen, für die wertvollen Diskussionen den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Literatur

1. Bliznyukov, V. I., and L. S. Sokol: Zh. obstej Chimii (USSR) **27**, 3254 (1957).
2. Cumper, C. W., R. F. A. Ginman, D. G. Redford, and A. I. Vogel: J. chem. Soc. (London) **1963**, 1731.
3. Förster, T.: Z. Elektrochem. **54**, 42 (1950).
4. Grammaticakis, P.: Bull. soc. chim. France **1959**, 480.
5. Hearn, J. M., R. A. Morton, and J. C. F. Simpson: J. chem. Soc. (London) **1951**, 3318.
6. Jackson, G., and G. Porter: Proc. Roy. Soc. (London) **A 260**, 13 (1961).
7. Klessinger, M.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **5**, 236 (1966).

8. Kokubun, H.: Z. physik. Chem. (Frankfurt) **13**, 386 (1957).
9. McConbrey, A., and D. W. Mathieson: J. chem. Soc. (London) **1951**, 2851.
10. Mataga, N., and K. Nishimoto: Z. physik. Chemie (Frankfurt) **13**, 140 (1957).
11. Osborn, A. R., and K. Schofield: J. chem. Soc. (London) **1956**, 4191.
12. Pariser, R., and R. Parr: J. chem. Physics **21**, 767 (1953).
13. Smith, J. W.: Electric dipol moments. London: Butterworths scientific publ. 1955.
— J. chem. Soc. (London) **1961**, 81.
15. Steck, E. A., and G. W. Eweng: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3397 (1948).
16. Tyutyulkov, N., F. Fratev u. D. Petkov: Theoret. chim. Acta (Berl.) **8**, 236 (1967).
17. Weller, A.: Z. Elektrochem. **61**, 956 (1957).

Prof. N. Tyutyulkov
Bulgarische Akademie der Wissenschaften
Institut für organische Chemie
Sofia 13, Bulgarien