

Bestimmung von innermolekularen Torsionswinkeln aus Hyperfeinstruktur-Aufspaltungen und g-Faktoren*

K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

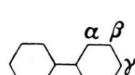
(Z. Naturforschg. 20 a, 1117—1121 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

The stereochemical structure of aromatic hydrocarbons in solution being overcrowded with hydrogen atoms is not known with certainty, because the conventional X-ray and electron diffraction methods are suitable only for samples in the crystalline and vapor phase. Using EPR spectroscopy for the aromatic hydrocarbon radicals biphenyl(—), phenanthrene(—) and pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD) innermolecular twist and bond angles could be determined by means of hfs-splittings and g-factors. Stably solvated biphenyl radical ions are found to have twist angles of $38 \pm 2^\circ$; phenanthrene ions turn out to be planar but change their angles of hybridization at particular positions; in the PPCPD radical the phenyl rings oscillate with small amplitude around planes orthogonal to the five-membered ring.

Die stereochemische Struktur von gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffen, die mit Wasserstoffatomen überbesetzt sind, ist noch weitgehend ungewiß^{1,2}, da die zur quantitativen Messung von Torsions- und Bindungswinkeln sowie von Bindungslängen gebräuchlichen Beugungsexperimente mit RÖNTGEN-Strahlen³ und Elektronen^{4–7} nur an Molekülen in kristalliner und gasförmiger Phase durchgeführt werden können. Für Lösungen, in denen das zu untersuchende Molekül solvatisiert ist, eignen sich nur Methoden, die spezifisch auf dieses Molekül ansprechen, nicht aber auf die umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Solche Methoden sind z. B. die UV-Absorptionsspektroskopie, die aus der Lage der Konjugationsbanden Rückschlüsse auf die Planarität ziehen kann^{8,9}, und die EPR-Spektroskopie. Die bisherigen Versuche, aus der absoluten Größe von Hfs-Aufspaltungskonstanten Torsionswinkel zu bestimmen, führten nur zu qualitativen Ergebnissen^{10,11}. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie aus dem Verhältnis zweier Aufspaltungskonstanten quantitativ der Torsionswinkel bestimmt werden kann. Weiterhin erweisen sich g-Faktormessungen

als eine zweite – wenn auch ungenauere – Methode zur Bestimmung stereochemischer Strukturen.

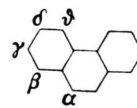
Untersucht wurden die negativen Radikationen von Biphenyl und Phenanthren sowie das neutrale Radikal Pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD). Bei den in aprotischen Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante elektrolytisch hergestellten Radikationen können Einflüsse des Lösungsmittels oder des Gegenions auf die Spindichteverteilung und π -Bahnenergie vernachlässigt werden^{12,13}.



Biphenyl



PPCPD



Phenanthren

I. Hfs-Aufspaltungen

Einzelheiten über die Radikalherstellung wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt¹². Die EPR-Messungen erfolgten mit einem hochauflösenden AEG-Spektrometer (Typ 12 X, Feldmodulationsfrequenz

* D 188 (gekürzt, dritte Teilveröffentlichung).

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

¹ G. FERGUSON u. J. MONTEATH ROBERTSON in: V. GOLD, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, London 1963.

² T. NAKAMURA, S. KWUN u. H. EYRING in: P. LÖWDIN u. B. PULLMAN, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology*, Academic Press, New York 1964.

³ A. HARGREAVES u. S. H. RIZIVI, *Acta Cryst.* **15**, 365 [1962].

⁴ O. BASTIENSEN, *Acta Chem. Scand.* **4**, 1974 [1950].

⁵ O. BASTIENSEN, *Acta Chem. Scand.* **6**, 205 [1952].

⁶ O. BASTIENSEN u. L. SMEDVIK, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1593 [1954].

⁷ O. BASTIENSEN u. P. N. SKANCKE, *Adv. Chem. Phys.* **3**, 323 [1961].

⁸ J. DALE, *Acta Chem. Scand.* **11**, 640 [1957].

⁹ H. SUZUKI, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **32**, 1340 [1959].

¹⁰ A. D. McLACHLAN, *Mol. Phys.* **3**, 233 [1960].

¹¹ D. C. REITZ, *J. Chem. Phys.* **34**, 701 [1961].

¹² K. MÖBIUS, *Z. Naturforschg.* **20 a**, 1093 [1965].

¹³ K. MÖBIUS, *Z. Naturforschg.* **20 a**, 1102 [1965].



125 kHz)¹⁴ und einem AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser¹⁵. Der Fehler der g -Faktoren beträgt ± 2 ppm für die Radikationen und ± 5 ppm für die neutralen Radikale^{12, 13, 16}.

Das EPR-Spektrum des einfach negativen Biphenylions läßt sich vollständig durch die folgenden nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Protonen-Aufspaltungskonstanten deuten:

$$\begin{aligned}a_{\alpha}^{\text{H}} &= (2,622 \pm 0,003) \text{ Oe}, \\a_{\beta}^{\text{H}} &= (0,423 \pm 0,003) \text{ Oe}, \\a_{\gamma}^{\text{H}} &= (5,247 \pm 0,007) \text{ Oe}^{17}.\end{aligned}$$

Selbst bei der kleinsten erreichten Linienbreite von 80 mOe war keine Abweichung von der Rationalität des Verhältnisses $a_{\gamma}^{\text{H}}/a_{\alpha}^{\text{H}} = 2,00$ nachzuweisen. Am Beispiel des negativen Anthracenions sieht man aber, wie empfindlich das EPR-Spektrum auf Abweichungen vom rationalen Verhältnis zweier Aufspaltungskonstanten reagiert. Bei etwa gleicher Linienbreite und etwa gleichgroßen Aufspaltungskonstanten wie im Falle des Biphenyls¹³ macht sich dort bereits eine 1-proz. Abweichung vom Verhältnis $a_{\alpha}^{\text{H}}:a_{\beta}^{\text{H}} = 2:1$ in deutlich aufgelösten Zusatzlinien bemerkbar. Aus diesem Grund ist für das negative Biphenylnion das Verhältnis $a_{\gamma}^{\text{H}}/a_{\alpha}^{\text{H}} = 2,00$ sicher mit einem Fehler von weniger als 1% erfüllt, und durch Berechnung von $a_{\gamma}^{\text{H}}/a_{\alpha}^{\text{H}}$ in Abhängigkeit vom Torsionswinkel läßt sich dieser Winkel sehr genau bestimmen.

Für die Berechnung der Spindichten und π -Bahnenergien wurde die HÜCKELSche Molekülbahntheorie (HMO-Theorie) herangezogen, weil man bei der Analyse von Hfs-Spektren immer wieder die Erfahrung macht, daß die HMO-Theorie für das ungepaarte Elektron in *Radikationen* mindestens ebenso gute Molekülbahnen liefert wie die SCF-Näherung von McLACHLAN^{13, 18}. Voraussetzung dafür ist, daß die Spindichten positiv sind, was für q_{α} und q_{γ} von Biphenyl (–) zutrifft¹⁰. Besonders gut werden von der HMO-Theorie die Verhältnisse der großen Spindichten wiedergegeben¹⁹.

Beim Biphenyl behindern sich die orthoständigen Wasserstoffatome. Die Überlappung der $2p_z$ -Atom Bahnen der zentralen C–C-Bindung ist eine Funktion der Bindungslänge r und des Torsionswinkels Θ zwischen den Phenylringen, wobei die Winkelabhängigkeit durch den Kosinus gegeben ist. Wie MULLIKEN²⁰ und DEWAR²¹ gezeigt haben, sind Bindungsintegral β und Überlappungsintegral S einer C–C-Bindung in guter Näherung einander proportional, so daß

$$\beta/\beta_0 = k(r) \cdot \cos \Theta. \quad (1)$$

Hierin bedeutet β_0 das Bindungsintegral bei koplanarer Anordnung der Phenylringe. Die gleiche Beziehung wurde von PREUSS²² aus den Symmetrieeigenschaften der $2p_z$ -Atomfunktionen abgeleitet. Der Zusammenhang $k = k(r)$ wurde von MULLIKEN unter Benutzung von SLATER- $2p_z$ -Atom Bahnen berechnet²³; für die Bindungslänge im Benzol $r_0 = 1,397 \text{ \AA}$ wird $k = 1$.

Wir haben die HÜCKELSche topologische Matrix von Biphenyl für verschiedene β/β_0 -Werte der zentralen Bindung diagonalisiert. In Tab. 1 sind die berechneten Spindichten und Energiekoeffizienten

β/β_0	R [–]					R
	q_{α}	q_{β}	q_{γ}	$-m_{n+1}$	P_{rs}	P_{rs}
1,0	0,090	0,020	0,158	0,705	0,493	0,370
0,8	0,081	0,023	0,159	0,756	0,437	0,303
0,6	0,072	0,026	0,160	0,812	0,377	0,232
0,4	0,062	0,031	0,161	0,871	0,311	0,157

Tab. 1. HÜCKELSche Spindichten, Energiekoeffizienten und Bindungsordnungen des Biphenyl für verschiedene β/β_0 -Werte der zentralen Bindung.

der tiefsten halbbesetzten π -Bahn eingetragen. Weiterhin sind die Bindungsordnungen P_{rs} dieser Bindung für das neutrale Molekül R und das einfach negative Ion R[–] aufgeführt. Nimmt man zunächst an, daß im gelösten Biphenylnion alle Bindungslängen gleich sind und den Benzolwert haben, d. h. $k(r) = 1$ ist, und vernachlässigt man den Einfluß

¹⁴ F. SCHNEIDER, AEG-Mitt. **52**, 498 [1962].

¹⁵ H. WINTERHOFF, AEG-Mitt. **53**, 277 [1963].

¹⁶ Die Fehlerangabe von ± 2 bzw. ± 5 ppm bezieht sich auf das hier allein interessierende Frequenzverhältnis aus Mikrowellen- und Protonenresonanzfrequenz.

¹⁷ Die Berechnung der Aufspaltungskonstanten, für die die mittlere quadratische Abweichung zwischen gemessenen und theoretischen Linienpositionen minimal wird, wurde mit Hilfe eines von den Herren M. PLATO und Dr. G. SCHÖRNIG entwickelten speziellen Rechenprogramms auf der IBM-7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt durchgeführt.

¹⁸ G. J. HOIJTINK, Mol. Phys. **1**, 157 [1958].

¹⁹ D. KIVELSON u. C. THOMSON, Ann. Rev. Phys. Chem. **15**, 197 [1964].

²⁰ R. W. MULLIKEN, J. Phys. Chem. **56**, 295 [1952].

²¹ M. J. S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3345 [1952].

²² H. PREUSS, Z. Naturforsch. **12a**, 603 [1957].

²³ A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York 1961.

der negativen Überschußladung auf den σ - π -Kopplungsparameter Q^{24} , so läßt sich aus Abb. 1 für $Q_r/Q_a = 2,00$ der Torsionswinkel zu $\Theta = 39 \pm 1^\circ$ bestimmen. Der Fehler bezieht sich auf die experimentelle Unsicherheit.

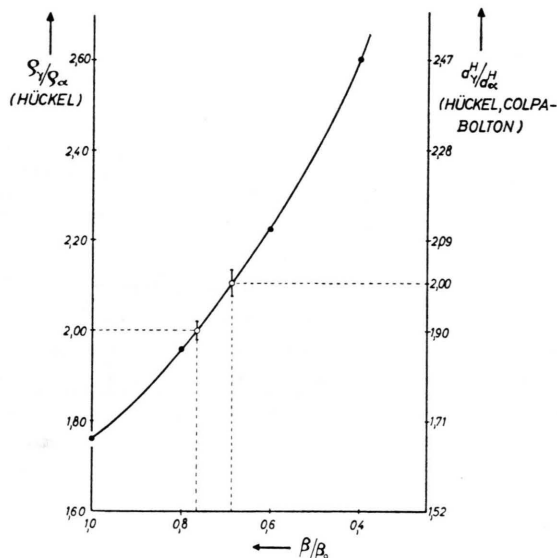


Abb. 1. Verhältnis der theoretischen Spindichten und Aufspaltungskonstanten für verschiedene β/β_0 -Werte der zentralen Bindung im Biphenyl(—).

Nach COLPA und BOLTON^{25, 25a} führen jedoch die Überschußladungen ε_r in Radikationen zu einer positionsabhängigen Korrektur des Q -Faktors, wodurch

$$a_r^H = (Q_0 + K \varepsilon_r) Q_r \quad (2)$$

gilt. In HÜCKELScher Näherung ($Q_r = |\varepsilon_r|$) wird damit

$$\frac{a_r^H}{a_\alpha^H} = \frac{Q_r}{Q_\alpha} \cdot \left[1 - \frac{K}{Q_0^2} (a_r^H - a_\alpha^H) \right] \equiv \frac{Q_r}{Q_\alpha} \cdot C_K. \quad (3)$$

Mit den aus 35 experimentellen Aufspaltungskonstanten alternierender Radikationen und HÜCKELschen Spindichten und Überschußladungen ermittelten Konstanten

$$Q_0 = (31,7 \pm 0,7) \text{ Oe} \quad \text{und} \quad K = (18 \pm 4) \text{ Oe}^{13}$$

berechnet sich der Ladungskorrektur-Faktor C_K für Biphenyl(—) zu $C_K = 0,95 \pm 0,01$. In Abb. 1 ist der Maßstab der rechten Ordinate (a_r^H/a_α^H) aus dem der linken Ordinate (Q_r/Q_α) nach (3) umgerechnet worden. Dem experimentell beobachteten $a_r^H/a_\alpha^H =$

2,00 läßt sich ein $\beta/\beta_0 = 0,69$ zuordnen, dem für $k(r) = 1$ ein $\Theta = 46 \pm 2^\circ$ entspricht.

Dieser Winkel bedarf noch einer weiteren Korrektur. An gasförmigen Biphenylmolekülen wurde durch Elektronenbeugung für die zentrale Bindung eine Länge von $r = 1,489 \text{ \AA}$ und ein Torsionswinkel von $42 \pm 10^\circ$ gemessen⁷. Damit ist in (1) $k(r) \neq 1$ und verändert Θ . Wegen des zusätzlichen π -Elektrons ist das negative Ion stärker konjugiert als das neutrale Molekül, d. h. R^- hat eine größere π -Bindungsenergie als R. Da Bindungslänge r und π -Bindungsenergie linear voneinander abhängen:

$$r = A + B(P_{rs} \cdot \beta/\beta_0), \quad B < 0, \quad (4)$$

sollte $r(R) \neq r(R^-)$ sein. Aus den berechneten Bindungsordnungen $P_{rs}(R^-)$ (vgl. Tab. 1) folgt für $\beta/\beta_0 = 0,69$ ein $P_{rs}(R^-) = 0,405$. Mit Hilfe des von COULSON²³ empirisch aufgestellten Zusammenhanges (4) bestimmt sich $r(R^-) = 1,46_4 \text{ \AA}$ und ist damit nur wenig kleiner als $r(R)$, weil trotz der größeren Bindungsordnung die Konjugation durch die Torsion der Phenylringe wieder verringert wird. Mit dieser Bindungslänge folgt aus der MULLIKENSchen k, r -Beziehung ein $k(r) = 0,88$, wodurch der Torsionswinkel

$$\Theta = 38 \pm 2^\circ \quad (5)$$

wird. Wie der Vergleich dieses Wertes mit dem über die Beziehung $a_r^H = Q \cdot Q_r$ gewonnenen Winkel 39° zeigt, sind die Einflüsse der Überschußladung und der vergrößerten Bindungslänge gegenläufig und kompensieren sich beim Biphenyl(—) gerade.

II. g-Faktoren

Dieser Winkel erscheint für solvatisierte Biphenylionen vernünftig, denn wegen der erhöhten Konjugation sollte R^- eine stärkere Tendenz zur Planarität haben als R. Neuere theoretische Berechnungen am isolierten Biphenylmolekül²⁶ ergaben für die Gesamtenergie ein Minimum bei einem Torsionswinkel von 42° . Auch die g -Faktormessungen sind mit diesem Ergebnis konsistent. Wegen des Einflusses veränderter β/β_0 -Werte auf die HÜCKELschen Energiekoeffizienten m_j sollte die in Abb. 2 wiedergegebene $\Delta g, m_0$ -Abhängigkeit¹³ die Nichtplanarität von Radikalen durch eine Abweichung ihrer Δg -Werte von der durch Vergleich der plana-

²⁴ H. M. McCONNELL u. D. B. CHESTNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

²⁵ J. P. COLPA u. J. R. BOLTON, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].

^{25a} J. R. BOLTON, J. Chem. Phys. **43**, 309 [1965].

²⁶ T. H. GOODWIN u. D. A. MORTON-BLAKE, Theoret. Chim. Acta **1**, 458 [1963].

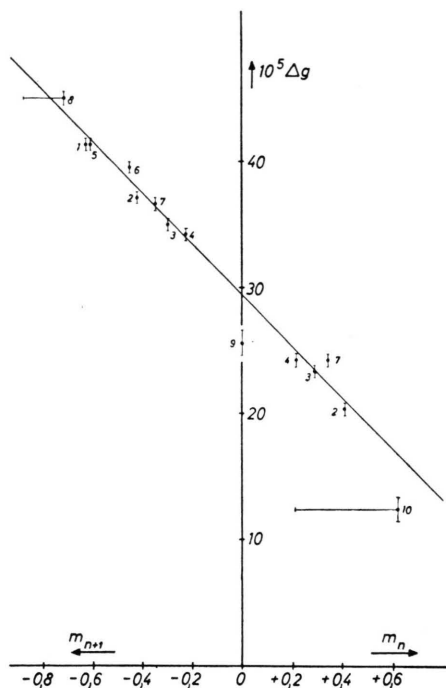


Abb. 2. Lineare Abhängigkeit der Δg -Werte von den HÜCKEL-schen Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π -Bahnen (1 Naphthalin, 2 Anthracen, 3 Tetracen, 4 Pentacen, 5 Phenanthren, 6 Pyren, 7 Perylen, 8 Biphenyl, 9 TPM, 10 PPCPD; $\Delta g = g - 2,002319$).

ren Radikationen gewonnenen Ausgleichsgeraden ausweisen. Während die gemessene g -Verschiebung von Phenanthren (–) (Nr. 5) auf der Ausgleichsgeraden liegt, weicht Δg von Biphenyl (–) (Nr. 8) systematisch ab, wenn ihm ein $m_{n+1} = -0,705$ (koplanare Phenylringe) zugeordnet wird. Die eingezeichneten m -Intervalle kennzeichnen die berechneten Energievariationen für verschiedene Torsionswinkel. Die gemessene g -Verschiebung liegt dann auf der Ausgleichsgeraden der planaren Radikationen, wenn dem Biphenyl (–) ein $m_{n+1} = -0,770$ zugeordnet wird. Damit folgt ein Torsionswinkel von

$$\Theta = 31 \pm 8^\circ, \quad (6)$$

wenn die vergrößerte Bindungslänge wieder durch ein $k(r) = 0,88$ berücksichtigt wird (vgl. Tab. 1). Dieser Winkel stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert aus der Hfs-Aufspaltung überein.

Für das neutrale nichtalternierende Radikal PPCPD (Nr. 10), dessen fünf Phenylringe sich sicher stark sterisch behindern, wurde die HÜCKEL-sche topologische Matrix für verschiedene β/β_0 -

Werte an den fünf verdrehten Bindungen diagonalisiert. Die Energiekoeffizienten m_n der Bahn des ungepaarten Elektrons sind in Tab. 2 eingetragen. Aus der Größe des gemessenen $\Delta g = 12,3 \cdot 10^{-5}$ für PPCPD muß eine senkrechte Anordnung der Phenylringe angenommen werden.

β/β_0	m_n
1,0	0,211
0,8	0,258
0,6	0,313
0,4	0,372
0,2	0,423
0,0	0,618

Tab. 2. HÜCKEL-sche Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π -Bahn des PPCPD für verschiedene β/β_0 -Werte.

Die weitgehende Entkopplung zwischen Phenyl- und Cyclopentadienylringen wird auch aus dem Hfs-Spektrum des PPCPD deutlich, das in Abb. 3 wiedergegeben ist. Wegen der kleinen beobachtbaren Gesamtaufspaltung von etwa 10 Oe muß die unge-

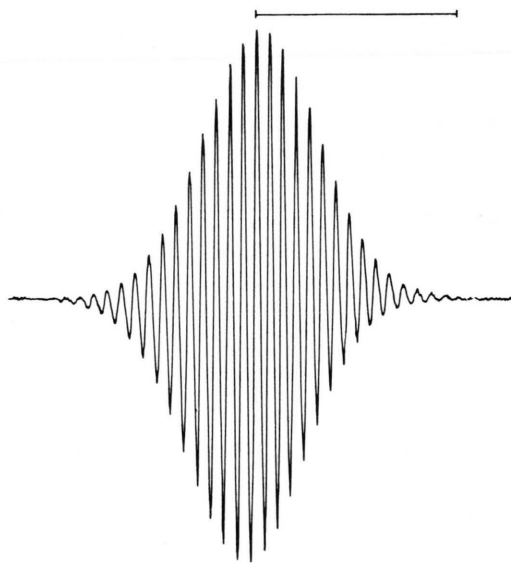


Abb. 3. Hfs-Spektrum von PPCPD. (Der Feldmaßstab beträgt 5 Oe.)

paarte Spindichte vorwiegend auf dem Fünfring konzentriert sein. Bei exakter Senkrechtstellung der Phenylringe würde keine Hfs-Aufspaltung beobachtbar sein, so daß vermutet werden kann, daß die Phenylringe mit kleiner Amplitude um die orthogonale Lage schwingen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus Elektronenbeugungsexperimenten an gasförmigem Hexaphenylbenzol – das dem PPCPD

stereochemisch sehr ähnlich ist — gewonnenen Ergebnis überein²⁷.

Auch nach der in HÜCKELScher Näherung berücksichtigten Verdrillung bleibt der g -Faktor des PPCPD um etwa den gleichen Betrag unterhalb der $\Delta g, m_0$ -Geraden wie der des anderen neutralen Radikals Triphenylmethol (TPM, Nr. 9). Obgleich dessen drei Phenylringe aus sterischen Gründen ebenfalls nicht koplanar sein können, ändert die Verdrillung die HÜCKELSchen Energiekoeffizienten nicht, weil an den Phenyl-Kohlenstoffatomen der tordierten Bindungen die HÜCKELSchen Spindichten c_0^2 gerade Null sind²⁸.

Aus Abb. 2 folgt, daß auch das Perylen-Radikalion (Nr. 7) keine ebene Struktur hat. Die durch sterische Behinderung der γ -Wasserstoffatome bedingte Nichtplanarität wird durch das Auftreten eines elektrischen Dipolmoments bestätigt²⁹. Pyren (Nr. 6) ist zwar eben¹, erfüllt aber wegen seiner großen negativen Spindichte nicht die in HÜCKELScher Näherung geltende lineare $\Delta g, m_0$ -Abhängigkeit.

Da die gemessene g -Verschiebung des negativen Phenanthren-Radikalions (Nr. 5) auf der $\Delta g, m_0$ -Geraden der ebenen Radikationen liegt, kann an keiner Molekülposition das Bindungsintegral wesentlich von den anderen β/β_0 -Werten abweichen, d. h. die sterische Behinderung der ϑ -Wasserstoffatome führt weder zu verlängerten Bindungen noch zu einer merklichen Abweichung von der Planarität. Folglich sollte das Molekül durch die sterische Behinderung vorwiegend an den ϑ -Positionen umhybridisiert werden. Die veränderten Bindungswinkel müßten sich über den Q -Faktor auf die Aufspaltungskonstante a_β^H auswirken, da jede Abweichung von der sp^2 -Hybridisierung in starkem Maße die Größe des σ - π -Parameters verändert³⁰⁻³². Nach BERNAL, RIEGER und FRAENKEL³⁰ ist $\Delta Q/\Delta\varphi \approx -2$ Oe

pro Grad in der Nähe von $\varphi = 120^\circ$, so daß wegen der relativ hohen Spindichte $Q_\beta = 0,054$ ³³ bereits kleine Winkeländerungen zu meßbaren Verschiebungen von a_β^H führen sollten. Tatsächlich ist der gemessene Wert dieser Aufspaltungskonstante mit $(a_\beta^H)_{\text{exp}} = (0,70 \pm 0,02)$ Oe beträchtlich kleiner als der theoretische Wert in der HÜCKEL-COLPA-BOLTON-Näherung $(a_\beta^H)_{\text{theor}} = 1,66$ Oe, für dessen Bestimmung eine ebene trigonale sp^2 -Struktur vorausgesetzt wurde¹³. Folglich ist der C-C-C-Bindungswinkel an den ϑ -Positionen größer als 120° , wodurch die H-Atome an diesen Stellen weiter voneinander getrennt werden. Dieser experimentelle Befund stimmt völlig mit den theoretischen Berechnungen der verschiedenen Deformationsenergien (DE) im sterisch gestörten Phenanthrenmolekül überein³⁴, die in Tab. 3 zusammengestellt sind. Im Biphenyl(—) scheint eine Umhybridisation an den ortho-Positio-

Deformationsart	DE (kcal/Mol)
Bindungslänge	34
Torsion	6
Bindungswinkel	0,4

Tab. 3.
Deformationsenergien im sterisch gestörten Phenanthrenmolekül³⁴.

nen auszuschneiden, da die gemessene Aufspaltungskonstante a_α^H von dem theoretischen sp^2 -Wert in der HÜCKEL-COLPA-BOLTON-Näherung $(a_\alpha^H)_{\text{theor}} = 2,71$ Oe sehr gut wiedergegeben wird¹³ ($Q_\alpha = 0,90$ ³³).

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER bin ich für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. SCHNEIDER und Herrn Dipl.-Phys. M. PLATO bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen, Herrn Dr. G. SCHÖRNIG für die Diagonalisierung der HÜCKELSchen Matrizen auf der IBM-7040 im AEG-Forschungsinstitut Frankfurt dankbar. Mein besonderer Dank gilt dem AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf für die großzügige Bereitstellung von Meßapparaturen.

²⁷ A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN u. P. N. SKANCKE, Acta Chem. Scand. **12**, 1215 [1958].

²⁸ C. A. COULSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **191**, 39 [1947].

²⁹ E. D. BERGMANN, E. FISCHER u. B. PULLMAN, J. Chim. Phys. **48**, 356 [1951].

³⁰ I. BERNAL, P. H. RIEGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 1489 [1962].

³¹ G. BERTHIER, A. VEILLARD u. G. DEL RE, Phys. Letters **8**, 313 [1964].

³² A. CARRINGTON u. P. F. TODD, Mol. Phys. **7**, 533 [1964].

³³ N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1199 [1958].

³⁴ S. SENENT u. M. A. HERRAEZ, in ¹, Seite 211.